



Fachhochschule Köln  
Cologne University of Applied Sciences



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA  
PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES  
AND  
COLOGNE UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES  
INSTITUTE FOR TECHNOLOGY AND RESOURCES MANAGEMENT IN THE TROPICS AND SUBTROPICS

**REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN AGUA EMPLEANDO  
BAGAZO DE AGAVE SALMIANA COMO BIOSORBENTE**

THESIS TO OBTAIN THE DEGREE OF  
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES  
DEGREE AWARDED BY  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
AND  
MASTER OF SCIENCE  
“TECHNOLOGY AND RESOURCES MANAGEMENT IN THE TROPICS AND SUBTROPICS  
FOCUS AREA “ENVIRONMENTAL AND RESOURCES MANAGEMENT”  
DEGREE AWARDED BY COLOGNE UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

PRESENTS:

**CINTIA ROMINA AVILA**

CO-DIRECTOR OF THESIS PMPCA  
**DRA. PAOLA ELIZABETH DÍAZ FLORES**

CO-DIRECTOR OF THESIS ITT:  
**PROF. DR. MICHAEL STURM**

ASSESSOR:  
**DR. JOSÉ RENÉ RÁNGEL-MÉNDEZ**

**PROYECTO FINANCIADO POR:**

**Remoción de Azul de metileno a partir de desechos de agave convenio C11-PIFI-04-01.06  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí.**

**Apoyo PROMEP convenio: Promep 103.5/09/4244 y Promep 103.5/10/5475.**

**PROYECTO REALIZADO EN:**

**LABORATORIO DE BIOQUÍMICA DE LA FACULTAD DE MEDICINA  
DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ (UASLP)**

**LABORATORIO DEL INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y  
TECNOLÓGICA (IPICYT)**

**COORDINACIÓN ACADÉMICA REGIÓN ALTIPLANO**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ (UASLP)**

**CON EL APOYO DE:**

**DEUTSCHER AKADEMISCHER AUSTAUSCH DIENST (DAAD)  
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)**

**LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO A TRAVÉS DEL PROGRAMA  
NACIONAL DE POSGRADOS (PNPC - CONACYT)**

## Erklärung / Declaración

Name / Nombre: Cintia Romina Avila

Matri.-Nr. / N°de matricula : 11074525 (CUAS), 0180185 (UASLP).

Ich versichere wahrheitsgemäß, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht.

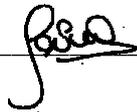
*Aseguro que yo redacté la presente tesis de maestría independientemente y no use referencias ni medios auxiliares a parte de los indicados. Todas las partes, que están referidas a escritos o a textos publicados o no publicados son reconocidas como tales.*

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Prüfungsarbeit eingereicht worden.

*Hasta la fecha, un trabajo como éste o similar no ha sido entregado como trabajo de tesis.*

San Luis Potosí, den / el 18.07.2011

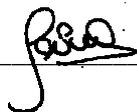
Unterschrift / Firma: \_\_\_\_\_



Ich erkläre mich mit einer späteren Veröffentlichung meiner Masterarbeit sowohl auszugsweise, als auch Gesamtwerk in der Institutsreihe oder zu Darstellungszwecken im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Institutes einverstanden.

*Estoy de acuerdo con una publicación posterior de mi tesis de maestría en forma completa o parcial por las instituciones con la intención de exponerlos en el contexto del trabajo investigación de las mismas.*

Unterschrift / Firma: \_\_\_\_\_



## AGRADECIMIENTOS

---

Agradezco a *CONACYT* y a *DAAD* por el otorgamiento de la beca, dándome la oportunidad de realizar esta maestría.

Agradezco a aquellas personas que a través de las siguientes instituciones contribuyeron con este trabajo:

- Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Coordinación Académica Región Altiplano: *Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores*, por su compromiso y dedicación a lo largo de la elaboración de este trabajo, por su asesoría, sus ideas, aportaciones y correcciones. A I.Q. Alejandra Rodríguez Alfaro, por su apoyo en la parte experimental.
- Laboratorio del Instituto Potosino de Investigaciones Científicas y Tecnológicas: *Dr. José René Rángel Méndez*, M. C Dulce Partida y sus alumnos, por su valioso asesoramiento en este trabajo, por permitirme participar en sus clases y por realizar las mediciones en los laboratorios del IPICYT.
- Laboratorio de Bioquímica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí: *Dra. María Deogracias Ortiz Pérez*, por su asesoramiento a lo largo de la maestría y por permitir el desarrollo de la experimentación en el laboratorio de Bioquímica de la facultad de Medicina de la UASLP.
- Institute for Technology and Resources Management in the Tropics and Subtropics, Cologne University of Applied Sciences: *Prof. Dr. Michael Sturm*, por sus recomendaciones y correcciones.
- Por último, a todas aquellas personas que contribuyeron de algún modo en la realización de este trabajo.

A todos, GRACIAS.

## DEDICATORIAS

---

A Lucas y Julieta, por su compañía y su aliento constante.

A mis padres, por su apoyo en toda circunstancia.

A todos mis amigos y compañeros, por aquellos buenos momentos compartidos y por las numerosas enseñanzas multiculturales.

A Nicolás, por compartir cada momento en esta etapa y por ser parte importante en la realización de este sueño.

Agradezco enormemente a aquellas personas que directa e indirectamente me acompañaron en esta etapa.

## ÍNDICE

---

<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	3
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	4
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	5
<b>LISTA DE IMÁGENES</b> .....	8
<b>PRESENTACIÓN</b> .....	9
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	10
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	12
Importancia del recurso agua.....	13
Colorantes .....	13
Variedad de colorantes.....	13
Colorantes en medio acuoso.....	16
Tecnologías para el tratamiento de aguas.....	18
Adsorción.....	22
Carbón activado.....	24
BIOSORBENTES.....	27
Turba.....	28
Astillas de madera.....	28
Cenizas volátiles y carbón (mezcla) .....	28
Biomasa de microorganismos.....	28
Quitina y quitosán.....	29
Materiales lignocelulósicos.....	29
BIOSORCIÓN.....	31
Biosorción de colorantes en materiales lignocelulósicos.....	32
Propiedades materiales lignocelulósicos.....	33
Bagazo de <i>Agave salmiana</i> .....	36
FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN.....	38
Isotermas de adsorción.....	41
Fundamentos isoterma Langmuir.....	42

Fundamentos isoterma Freundlich.....	44
Mecanismos de adsorción de colorantes en diversos biosorbentes.....	45
Remoción de azul de metileno por biosorbentes en soluciones acuosas.....	46
Hipótesis.....	49
Justificación de la investigación.....	49
Objetivo general.....	49
Objetivos específicos.....	50
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
Pretratamiento y caracterización del material.....	51
Soluciones químicas.....	52
Experimentos de adsorción.....	52
Balance de masa.....	53
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>55</b>
Caracterización del bagazo de <i>Agave salmiana</i> .....	55
Experimentos de adsorción.....	58
Efecto del pH.....	64
Efecto del tamaño de la molécula.....	68
Efecto de la concentración inicial.....	69
Efecto de la temperatura.....	70
Mecanismos de adsorción.....	73
Eficiencia del bagazo de <i>Agave salmiana</i> como biosorbente .....	75
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>82</b>

## RESUMEN

---

En este trabajo se empleó bagazo de *Agave salmiana* (BA) para la remoción de azul de metileno (AM) en soluciones acuosas mediante sorción. Los datos experimentales se determinaron en reactores de lote con una relación masa volumen de 0.1 g/40 ml y se estudió el efecto del pH y temperatura de la solución en la capacidad de adsorción. Los valores de pH y temperatura se mantuvieron constantes en un intervalo de 5 a 10 y 25 a 35 °C, respectivamente. El bagazo se lavó con HCl 0.1 N. La cantidad adsorbida se calculó a través de un balance de masa y la concentración del AM se determinó mediante espectrofotometría UV-Visible a una longitud de onda de 664 nm. Los datos experimentales fueron ajustados por la isoterma de Langmuir y Freundlich. La  $q_{\text{máx}}$  de AM en bagazo de *Agave salmiana* obtenida a partir de la isoterma de Langmuir fue de 61.23 mg g<sup>-1</sup> a pH 10 (25 °C). Los resultados obtenidos a valores de pH menores (5 a 9) muestran una reducción en la capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos a diferentes temperaturas no muestran un efecto importante en la capacidad de adsorción. Con la finalidad de comparar la capacidad de adsorción del BA con otros materiales lignocelulósicos se emplearon sorgo y avena (pH 7 y 25 °C). Además, se determinó la capacidad de adsorción del AM empleando telas de carbón activado (TCA) y carbón activado granular (CAG) F-400, a los fines de realizar comparaciones con adsorbentes comerciales (pH 7 y 25 °C). Si bien la adsorción a pH 7 y 25 °C con TCA y CAG fue mucho mayor, el empleo de este residuo agroindustrial abundante, ampliamente disponible y económico, se presenta como una alternativa prometedora para tratar aguas residuales coloreadas.

**Palabras claves:** *adsorción, biosorción, materiales lignocelulósicos, colorantes, bagazo de Agave salmiana.*

## ABSTRACT

---

In this work Agave salmiana bagasse (BA) was employed to remove methylene blue (AM) from aqueous solutions by sorption. The experimental data were determined in batch reactors with a mass ratio of 0.1 g/40 ml volume and the effect of pH and temperature of the solution in the adsorption capacity were studied. The values of pH and temperature were kept constant in the range of 5 to 10 and 25 to 35 °C, respectively. Ba gasse was washed with HCl 0.1 N. The adsorbed amount was calculated through a mass balance and the concentration of AM was determined by UV-Visible spectrophotometry at a wavelength of 664 nm. The experimental data were fitted by the Langmuir and Freundlich isotherm. The  $q_{\max}$  of Agave salmiana bagasse for AM from Langmuir isotherm was 61.23 mg g<sup>-1</sup> at pH 10 (25° C). The results obtained at lower pH values (5 to 9) show a reduction in adsorption capacity. The results obtained at different temperatures show no significant effect on the adsorption capacity. In order to compare the adsorption capacity of BA with other lignocellulosic materials sorghum and oats were used (pH 7 and 25 ° C). In addition, the adsorption capacity of MB using activated carbon cloth (TCA) and granular activated carbon (GAC) F-400 were determined, with the aim of compare the biosorbent with commercial adsorbents (pH 7 and 25 ° C). Although the adsorption at pH 7 and 25 °C with TCA and CAG was much greater, the use of this agroindustrial waste, widely available and inexpensive, is presented as a promising alternative for colored wastewater treatment.

**Key words:** *adsorption, biosorption, agro-waste material, dyes, Agave salmiana bagasse.*

## ZUSAMMENFASUNG

---

In dieser Untersuchung wurde *Agave salmiana* Bagasse (BA) verwendet für die Entfernung von Methylblau (AM) in wässrigen Lösungen durch Sorption. Die experimentellen Daten wurden in Batch-Reaktoren mit einem Verhältnis von Masse von 0,1 g/40 ml Volumen und die Wirkung von pH und Temperatur der Lösung auf die Adsorptionskapazität wurde untersucht. Die Werte von pH und Temperatur, konstant gehalten wurden, von 5 bis 10 und von 25 bis 35 ° C bzw.. Bagasse wurde mit HCl 0.1 N gewaschen. Die adsorbierte Menge wurde durch eine Massenbilanz berechnet und die Konzentration von AM wurde durch UV-Visible spektralphotometrisch bei einer Wellenlänge von 664 nm bestimmt. Die experimentellen Daten wurden von der Langmuir- und Freundlich-Isotherme ausgestattet. Der  $q_{max}$  der *Agave salmiana* Bagasse für AM von Langmuir-Isotherme wurde 61,23 mg g<sup>-1</sup> bis pH 10 (25 ° C). Die Ergebnisse bei pH-Werten unterhalb (5 - 9) zeigen eine Reduktion in Adsorptionskapazität. Die Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen gewonnen zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionskapazität. Um die Adsorptionskapazität der BA mit anderen Lignocellulose-Materialien zu vergleichen, Sorghum und Hafer verwendet wurden (pH 7 und 25 ° C). Außerdem wurde die Adsorptionskapazität des AM festgestellt, bei der Nutzung der Aktivkohle-Gewebe (TCA) und körnige Aktivkohle (GAC) F-400, um dies zu vergleichen mit kommerziellen Adsorbentien (pH 7 und 25 ° C). Obwohl die Adsorption bei pH 7 und 25 ° C mit TCA und GAC höher war, ist die Verwendung dieser agroindustriellen Rest reichlich, verfügbar und preisgünstig, es ist eine vielversprechende Alternative zur Behandlung des farbigen Abwassers.

**Schlüsselwort:** *Adsorption, Biosorption, Lignocellulose-Materialien, Farbstoffe, Agave salmiana bagasse.*

## LISTA DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de colorantes según la US International Trade Commission.....	15
<b>Tabla 2.</b> Materiales de bajo costo empleados para la remoción de colorantes de soluciones acuosas.....	30
<b>Tabla 3.</b> Características técnicas del azul de metileno.....	47
<b>Tabla 4.</b> Propiedades físicas del bagazo de <i>Agave salmiana</i> .....	55
<b>Tabla 5.</b> Cantidad de grupos funcionales (b, mmol/g) y constantes de equilibrio ( $pK_a$ ) .....	57
<b>Tabla 6.</b> Constantes de la isoterma de Langmuir para adsorción de AM empleando BA a diversas temperaturas (pH 7) y TCA (25 °C) .....	63
<b>Tabla 7.</b> Constantes de la isoterma de Freundlich para adsorción de AM empleando BA a diversas temperaturas (pH 7) y TCA (25 °C). .....	63
<b>Tabla 8.</b> Máxima capacidad de adsorción ( $q_{m\acute{a}x}$ ) de diversos biosorbentes para la remoción de AM basada en la isoterma de Langmuir.....	79

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Comparación de máxima capacidad de adsorción de tinturas empleando carbón activado comercial y diversos biosorbentes propuestos. ....	32
<b>Figura 2.</b> Comparación de máxima capacidad de adsorción de azul de metileno por materiales adsorbentes de bajo costo y carbón activado comercial.....	48
<b>Figura 3.</b> Distribución de tamaño de poro para bagazo de <i>Agave salmiana</i> .....	56
<b>Figura 4.</b> Curva de distribución de carga superficial para bagazo de <i>Agave salmiana</i> lavado con agua desionizada (gris) y lavado con HCl (negro).....	57
<b>Figura 5.</b> Isoterma de Langmuir para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.....	58
<b>Figura 6.</b> Isoterma de Freundlich para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.....	59
<b>Figura 7.</b> Isoterma de Langmuir linealizada para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.....	60
<b>Figura 8.</b> Isoterma de Freundlich linealizada para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.....	60
<b>Figura 9.</b> Comparación de isotermas de adsorción de AM por BA, mostrando el ajuste de los resultados experimentales. Condiciones: pH 7, 25 °C.....	61
<b>Figura 10.</b> Isoterma de Langmuir para la adsorción de AM en CAG F-400. Condiciones: pH 7, 25°C.....	62

<b>Figura 11.</b> Isoterma de Freundlich para la adsorción de AM en CAG F-400. Condiciones: pH 7, 25°C.....	62
<b>Figura 12.</b> Relación entre $R_L$ y $C_0$ para la adsorción de AM por BA.....	63
<b>Figura 13.</b> Efecto del pH de la solución en la biosorción de AM por BA. Condiciones: Temperatura: 25 °C, $C_0$ : 120 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg de material biosorbente.....	64
<b>Figura 14.</b> Efecto del pH en la adsorción de AM por BA. Condiciones: 25 °C, $C_0$ : 120 mg L <sup>-1</sup> .....	65
<b>Figura 15.</b> Isotermas de adsorción de AM por BA en un rango de pH de 5 a 10. Condiciones: 25 °C.....	65
<b>Figura 16.</b> Efecto del pH en el espectro visible del AM. Concentración del analito: 10 mg L <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 17.</b> Efecto de la concentración inicial de AM en el porcentaje de remoción por BA. Condiciones: 25 °C, pH: 7.....	70
<b>Figura 18.</b> Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio (pH 7) a 25 y 35 °C.....	71
<b>Figura 19.</b> Isoterma de Langmuir para la adsorción de AM por BA a 25 y 35 °C. Condiciones: pH 7.....	72
<b>Figura 20.</b> Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio por AV, BA y SO. Condiciones: 25 °C, pH 7.....	76
<b>Figura 21.</b> Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio para BA y TCA. Condiciones: pH 7, 25 °C.....	77

**Figura 22.** Capacidad de adsorción de AM en función de su  
concentración en el equilibrio para BA y CAG.

Condiciones: pH 7, 25 °C..... 78

## LISTA DE IMÁGENES

---

<b>Imagen 1. (a)</b> Representación diagramática de la orientación de las microfibrillas de celulosa en las diferentes capas de la pared celular de una fibra de madera. <b>(b)</b> Estructura de las cadenas de celulosa en las microfibrillas.....	34
<b>Imagen 2.</b> <i>Agave salmiana</i> var. <i>Crassispina</i> .....	37
<b>Imagen 3.</b> Distribución geográfica de la especie <i>Agave salmiana</i> en México.....	38
<b>Imagen 4.</b> Estructura de la molécula de azul de metileno.....	46
<b>Imagen 5.</b> Fibras de bagazo de <i>Agave salmiana</i> (5 a 10 mm) .....	51
<b>Imagen 6.</b> (a) y (b) Modelo mostrando la interacción entre las moléculas del colorante y la superficie celulósica, en función a la carga de la molécula del adsorbato y los grupos funcionales superficiales en la superficie del adsorbente.....	73

## PRESENTACIÓN

---

En el presente trabajo de tesis se empleó bagazo de *Agave salmiana*, un residuo agrícola ampliamente disponible en México, para la remoción de azul de metileno en soluciones acuosas mediante sorción. A tales fines, se determinó experimentalmente la capacidad de adsorción de azul de metileno entre valores de pH de 5 a 10, y a una temperatura de 25 °C. La capacidad de adsorción del biosorbente, fue estudiada en reactores de lote. Los experimentos fueron conducidos a temperaturas de 25 °C y 35 °C, con el objetivo de estudiar el efecto de las diferentes temperaturas y se realizó el estudio del efecto del pH en la capacidad de adsorción. Con la finalidad de comparar la capacidad de adsorción del biosorbente propuesto con otros materiales lignocelulósicos se emplearon sorgo y avena. Además, se determinó la capacidad de adsorción del analito empleando telas de carbón activado (TCA) y carbón activado granular (CAG) F-400, a los fines de realizar comparaciones de adsorbentes comerciales con el biosorbente propuesto. Los datos experimentales se analizaron usando isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

El trabajo está estructurado desde una perspectiva general de la temática hasta llegar al caso de estudio en particular. En el capítulo 1 se presenta una introducción a la problemática de contaminación de aguas, se mencionan los tratamientos empleados, los diversos materiales adsorbentes, haciéndose hincapié en los efluentes industriales conteniendo colorantes. Este capítulo proporciona además información sobre los fundamentos de adsorción, los materiales lignocelulósicos, sus propiedades, antecedentes en la remoción del analito empleando biosorbentes, y finaliza estableciendo la hipótesis, y definiendo objetivos de este trabajo. En el capítulo 2 se detalla la metodología experimental empleada en el trabajo, mientras que en el capítulo 3 se presentan los resultados y se discuten los mismos. En el capítulo 4 se muestran las conclusiones arribadas a partir del presente trabajo de tesis. Finalmente, el capítulo 5 corresponde a la bibliografía consultada y citada a lo largo del trabajo.

## INTRODUCCIÓN

---

Tal vez el factor más simple e importante que ha gobernado el desarrollo de los asentamientos humanos fue y continúa siendo la conservación de una fuente de agua adecuada (Crittenden *et al.*, 2005). El rápido ritmo de la industrialización, la expansión de la población y la urbanización no planificada han contribuido en gran medida a la severa contaminación del agua y los suelos circundantes a los asentamientos poblacionales (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). Las aguas residuales urbanas y los efluentes industriales que incluyen varios compuestos orgánicos e inorgánicos constituyen una fuente de contaminación (Ogino, 1992; Kadirvelu *et al.*, 2003).

Los colorantes sintéticos son contaminantes comunes del agua y con frecuencia se pueden encontrar en pequeñas cantidades en aguas residuales industriales debido a su alta solubilidad (Doğan *et al.*, 2008). Como resultado, numerosas industrias generan una considerable cantidad de efluentes coloreados y por lo tanto las aguas residuales contienen colorantes (Namasivayam *et al.*, 1996; Han *et al.*, 2006; Doğan *et al.*, 2008). Si bien la liberación de colorantes en el medio ambiente constituye sólo una pequeña parte de la contaminación del agua, éstos son visibles en pequeñas cantidades debido a su color, siendo este indicador más evidente de contaminación del agua (Robinson *et al.*, 2001; Hameed *et al.*, 2009; Kadirvelu *et al.*, 2000).

La eliminación de colorantes de efluentes industriales es un área de investigación que está recibiendo creciente atención debido a que la legislación que regula el vertido de efluentes contaminantes está siendo cada vez más estricta en algunos países (Nigam *et al.*, 2000; Doğan *et al.*, 2008). Los métodos empleados para remover una amplia variedad de colorantes de efluentes provenientes de diversas industrias, se agrupan en procedimientos químicos, físicos y biológicos.

Los colorantes sintéticos en aguas residuales no pueden ser eficientemente removidos por métodos tradicionales, por lo que la adsorción de los mismos en sólidos eficientes y económicos se considera como un método sencillo para su eliminación del agua y de las aguas residuales (Hameed *et al.*, 2009). La adsorción da origen a un producto de alta calidad y es un proceso que es económicamente viable (Robinson *et al.*, 2002). La adsorción es generalmente considerada como una técnica eficaz para el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes, ofreciendo las mejores perspectivas sobre todas las otras técnicas de tratamiento (Marungrueng y Pavasant, 2007; Kadirvelu *et al.*, 2000; Dávila-Jiménez *et al.*, 2009; Demirbas, 2008a; Uddin *et al.*, 2009; Gong *et al.*, 2005). La decoloración de efluentes acuosos es el resultado de dos mecanismos: la adsorción y el intercambio iónico. Estos procesos están influenciados por múltiples factores físico-químicos, tales como interacción colorante (adsorbato) / sorbente, superficie absorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto (Robinson *et al.*, 2001).

Si bien la adsorción por carbón activado ha demostrado ser considerablemente efectiva en el tratamiento de ciertos residuos coloreados, los factores como: alto costo, energía requerida en el proceso de su producción y los problemas asociados a la regeneración, han sido fuerza impulsora para una constante búsqueda de alternativas de adsorbentes de bajo costo (Thangamani *et al.*, 2007; Bhatnagar *et al.*, 2010; Franca *et al.*, 2010; Demirbas, 2008a; Hema y Arivoli, 2007). El uso de materiales de residuos de origen agrícola constituye una alternativa viable e interesante para la preparación de adsorbentes carbonosos para el tratamiento de aguas contaminadas conteniendo distintos tipos de colorantes (Demirbas, 2008a; Dávila-Jiménez *et al.*, 2009).

Los materiales agrícolas son derivados de recursos naturales, residuos vegetales o subproductos industriales son en su mayoría a base de celulosa y pueden ser utilizados sin ningún pretratamiento térmico o químico (Doğan *et al.*, 2008). Los materiales lignocelulósicos son generados en cantidades considerables en países agrícolas alrededor del mundo. Estos residuos o productos secundarios incluyen entre otros el bagazo de la caña de azúcar, cáscara de arroz, cáscara de maní; siendo cada uno de los mismos sometido a diversos usos, o bien, son directamente eliminados como residuos.

El residuo del bagazo de *Agave salmiana* constituye un residuo lignocelulósico generado por la industria del mezcal que produce problemas ambientales por su quema o almacenamiento inapropiado (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Por esta razón, una alternativa viable para estos residuos podría ser su empleo como materia prima para la producción de materiales adsorbentes (biosorbente), contribuyendo a una disposición favorable de los mismos.

La hipótesis de este trabajo plantea que el bagazo de *Agave salmiana* pretratado podría resultar eficiente en sorber colorantes básicos en soluciones acuosas, a partir de la interacción de los mismos con los grupos funcionales superficiales del biosorbente propuesto. A tales fines, se define como objetivo general evaluar la potencialidad del empleo de un residuo lignocelulósico generado por la industria del mezcal, tal como el bagazo de agave (*Agave salmiana*) como biosorbente para la remoción azul de metileno de soluciones acuosas, aprovechando su disponibilidad, otorgándole valor agregado y una mejor alternativa para su uso.

## 1. ANTECEDENTES

---

### *Importancia del recurso agua*

Los primeros asentamientos humanos surgieron principalmente debido a la posibilidad de acceso a una fuente de agua, indispensable para el surgimiento y desarrollo de los mismos. La historia muestra claras evidencias de que la disponibilidad del recurso agua es uno de los factores determinantes en el desarrollo humano. Cabe destacar igualmente que varios eventos negativos en la historia de la civilización estuvieron asociados con la contaminación de las fuentes de agua pública (Crittenden *et al.*, 2005).

El agua es fuente de vida y energía, sin embargo, millones de personas en todo el mundo están sufriendo por la escasez de agua potable. Se reconoce que entre el 70 y 80 % de las enfermedades en los países en desarrollo están relacionadas con la contaminación del agua, siendo especialmente sensibles mujeres y niños. El vertido de contaminantes en aguas residuales puede ser tóxicos para la vida acuática y por tanto lograr que las aguas naturales ya no sean aptas como fuentes de agua potable (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). En las últimas décadas, las actividades industriales han aumentado, permitiendo un mayor crecimiento económico en diferentes países del mundo. Sin embargo al mismo tiempo, los efluentes industriales y su nivel de contaminación también se han incrementado.

La demanda de agua ha aumentado enormemente con los sectores agrícolas, industriales y domésticos que consumen 70, 22 y 8 % del agua dulce disponible, respectivamente, y esto se ha traducido en la generación de grandes cantidades de aguas residuales que contienen una serie de contaminantes (Gupta y Suhas, 2009). Las principales fuentes de contaminación de agua dulce se pueden atribuir a la descarga de residuos sanitarios e industriales tóxicos sin tratamiento alguno, el vertido de efluentes industriales, y la escorrentía proveniente de campos agrícolas (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

La calidad de una fuente de agua no puede ser pasada por alto en el aprovisionamiento de agua. De hecho, todas las fuentes de agua requieren alguna forma de tratamiento antes de su uso potable (Crittenden *et al.*, 2005). Con el incremento del uso del agua para fines urbanos e industriales, se ha vuelto más importante la evaluación de la calidad del agua (Bhatnagar y Sillanpää, 2010) y debido al desarrollo de técnicas analíticas avanzadas y a las mejoras en el monitoreo de la salud, la concentración mínima aceptable de estas sustancias está disminuyendo progresivamente (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). La legislación sobre sustancias tóxicas en las aguas residuales industriales es cada vez más estricta y, en consecuencia, un gran número de

investigadores están abordando la problemática en este ámbito (Slokar y Le Marechal, 1997; Ho y McKay, 2003). Estrictas reglamentaciones han sido introducidas por muchos países en lo que respecta a la presencia de estas sustancias en agua, lo que obliga a las industrias al tratamiento de sus efluentes apropiadamente antes de ser descargados en los cuerpos de agua naturales (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

### **Colorantes**

Las tinturas se aplican a varios sustratos (textil, cuero, papel, cabello, etc.) a partir de un líquido en el que están completamente, o al menos en parte, solubles (Zollinger, 2003). En el caso por ejemplo de las tinturas ácidas, directas, catiónicas y reactivas, se disuelven completa y fácilmente en el agua. Las tinturas dispersivas para fibras de polyester, por ejemplo, son escasamente solubles en agua y se aplican como una fina dispersión acuosa (Christie, 2001). En contraste con los pigmentos, las tinturas tienen que presentar una afinidad específica para un sustrato dado (Zollinger, 2003). Por esta razón las tinturas son diseñadas para experimentar una fuerte atracción con las moléculas de los polímeros que constituyen las fibras textiles, mientras que los pigmentos no necesitan esta afinidad por el medio. Los pigmentos son atraídos fuertemente uno al otro en la estructura sólida de su red cristalina para resistir su disolución en solventes (Christie, 2001).

### **Variedad de colorantes**

Los colorantes son sustancias químicas que al unirse con un material le dan color al mismo. Los colorantes se caracterizan por su habilidad para absorber o emitir luz en el rango visible (400-700 nm) (Zollinger, 2003). Si bien desconoce con exactitud la cantidad de colorantes producidos a nivel mundial (Forgacs *et al.*, 2004), cerca de 40.000 colorantes y pigmentos han sido enumerados consistentes en 7.000 estructuras químicas diferentes. Muchos de ellos son completamente resistentes a procesos de biodegradación (Demirbas, 2008a) y se ha estimado que existen más de 100.000 colorantes y tintes disponibles comercialmente y más de  $7 \times 10^5$  toneladas son producidas anualmente a nivel mundial (Allen y Koumanova, 2005; Gupta y Suhas, 2009).

Los colorantes son compuestos orgánicos aromáticos iónicos con estructuras que incluyen grupos arilo que tienen sistemas de electrones deslocalizados (Allen y Koumanova, 2005). Estas estructuras son las responsables de la absorción de la radiación electromagnética que tiene distintas longitudes de onda, en base a la energía de las nubes de electrones (Dyes & Pigments, 2010). De este modo, las moléculas de colorante forman parte de dos componentes fundamentales: los cromóforos y los auxócromos. El color de un colorante o tintura esta proporcionado por la presencia de un grupo cromóforo, un grupo químico capaz de absorber luz

selectivamente, resultando en la coloración de ciertos compuestos orgánicos, siendo los responsables de producir el color (Allen y Koumanova, 2005; Gupta y Suhas, 2009). Los grupos cromóforos no otorgan color a las tinturas, sino que hace que las mismas tengan la capacidad de absorber radiación. Los cromóforos actúan produciendo cambios de energía en la nube de electrones deslocalizados de la tintura. Generalmente, los cromóforos están representados por carbono, oxígeno, nitrógeno y sulfuro (Dyes & Pigments, 2010). Distintas configuraciones cromofóricas incluyen azo (-N=N-), carbonil (=C=O), carbono (=C=C=), carbono-nitrógeno (-H=N-), nitroso (-NO; N-OH), nitro (-NO<sub>2</sub> o =NO-OH) y sulfuro (C=S). La presencia de grupos de ionizables conocidos como auxócromos (grupo de átomos que contienen pigmento) produce una alteración mayor de la máxima absorción del compuesto y otorga afinidad de unión. Es decir que no sólo complementan al cromóforo, sino que también hace que la molécula sea soluble en agua y le otorga mayor afinidad para unirse a las fibras (Allen y Koumanova, 2005; Gupta y Suhas, 2009). Algunos grupos auxócromos incluyen -NH<sub>3</sub>, -COOH, -HSO<sub>3</sub>, -OH. Para ser un tinte, un compuesto debe contener no sólo el grupo cromóforo, sino también el grupo auxócromo. Estos grupos auxiliares son los responsables de impartir la propiedad de la disociación electrolítica, es decir, la separación de la molécula de colorante en sus componentes o átomos y formar sales con ácidos o bases. De este modo un colorante es un compuesto orgánico conteniendo ambos grupos, cromóforo y auxócromo, ligados a anillos bencénicos, en el cuál es grupo cromóforo es responsable de la propiedad de coloración, y la sal formando el auxócromo es responsable de la propiedad de tinción (Allen y Koumanova, 2005).

Los colorantes se pueden clasificar en función a su estructura química, o de acuerdo al método de aplicación. En términos de estructura química, los colorantes se pueden clasificar en compuestos orgánicos e inorgánicos, y ambos grupos se pueden subdividir en compuestos naturales y sintéticos, aunque esta segunda diferenciación no siempre es aplicable ya que actualmente numerosos colorantes naturales son producidos sintéticamente (Zollinger, 2003; Christie, 2001). Los colorantes también se pueden clasificar en función de su solubilidad: colorantes solubles que incluyen colorantes ácidos, complejos metálicos, colorantes directos, básicos y reactivos, y colorantes insolubles incluidos los colorantes azoicos, sulfurados y dispersos. Sin embargo, la clasificación de los colorantes sobre la base de la estructura es un sistema adecuado y tiene muchas ventajas, ya que permite fácilmente identificar colorantes como pertenecientes a un grupo y con características propias. Se puede identificar una variedad aproximada de doce colorantes (Tabla 1), entre ellos por ejemplo “azo” (fuerte, buenas propiedades y económico) y “antraquinona” (débil y costoso) (Gupta y Suhas, 2009). Su único punto en común es su capacidad para absorber luz en la región visible (Anjaneyulu *et al.*, 2005).

**Tabla 1.** Clasificación de colorantes según la US International Trade Commission

<b>Grupo</b>	<b>Aplicación</b>
Directo	Algodón, fibras celulósicas y mezclas
Tintura Vat	Algodón, fibras celulósicas y mezclas
Sulfurosos	Algodón, fibras celulósicas
Pigmentos orgánicos	Algodón, fibras celulósicas y mezclas, papel
Reactivas	Fibra celulósica y tela
Dispersas	Fibras sintéticas
Ácidas	Lana, seda, papel, fibras sintéticas, cuero
Azóicas	Tintas de impresión y pigmentos
Básicas	Seda, lana y algodón

Fuente: Dyes & Pigments (2010).

Una clasificación práctica de los colorantes es en función a su comportamiento químico, según sean básico, ácido o neutro. Los colorantes ácidos o aniónicos son aquellas sales colorantes en las que el ion colorante es un anión. Por lo tanto, los colorantes ácidos se ionizan para dar la porción de la molécula de colorante con una carga eléctrica negativa. Por el contrario, los colorantes básicos son las sales de iones en la que el tinte es el catión y, por tanto está cargado positivamente. Los tintes neutros son sales complejas de un tinte ácido con un tinte básico (Allen y Koumanova, 2005). Los colorantes no iónicos son colorantes que se dispersan ya que no se ionizan en medio acuoso (Robinson *et al.*, 2002). Los colorantes ácidos son moléculas aromáticas grandes constituidas por varios anillos enlazados. Estas tienen grupos aminos y/o sulfónicos que les permiten ser solubles en agua (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008). Las clases de colorantes empleados con mayor frecuencia a escala industrial son los azo, antraquinona, azufre, trifenilmetilo indigoide, (trítulo), y derivados de ftalocianina.

Los compuestos azo y nitro se reducen en los sedimentos, y de manera similar se reducen en el ambiente intestinal, resultando en la formación de aminas tóxicas. Se ha demostrado la capacidad de algunos colorantes dispersos para bioacumularse (Anjaneyulu *et al.*, 2005). Más del 90% de 4000 colorantes analizados en el ETAD (Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria Manufacturera de Colorantes) tienen valores de DL<sub>50</sub> mayores a 200 mg/kg. Estos altos valores de toxicidad fueron encontrados en colorantes básicos y diazo (Robinson *et al.*, 2002; Lata *et al.*, 2006).

### *Colorantes en medio acuoso*

Existe una numerosa cantidad de industrias que utilizan tinturas y pigmentos para dar color a sus productos. Algunos son inertes y no tóxicos en la concentración a la que son vertidos en las aguas receptoras, sin embargo al otorgarle color al agua se considera contaminación (Annadurai *et al.*, 2002). Hace algunas décadas, la aplicación, selección y uso de colorantes era realizado sin tener en cuenta ninguna consideración sobre el impacto ambiental asociado. Con la creciente preocupación sobre cuestiones de salud y medio ambiente, los efluentes coloreados comenzaron a recibir mayor atención (Gupta y Suhas, 2009). La percepción pública de la calidad del agua está influenciada en gran medida por el color que esta presenta. El color es el primer contaminante que se reconoce en las aguas residuales y es una de las características de los efluentes más fácilmente detectable (Sivaraj *et al.*, 2001). Cuando los colorantes se encuentran presentes a concentraciones menores a 0.005 ppm son altamente visibles (Allen y Koumanova, 2005).

La contaminación debido a efluentes industriales es motivo de preocupación debido a su toxicidad y amenaza para la vida humana y el ambiente (Thangamani *et al.*, 2007). Las aguas residuales contaminadas por colorantes se originan como resultado directo de la síntesis de éstos y debido a su uso principalmente en la industria textil, representando ésta última dos tercios del mercado de consumo de colorantes (Allen y Koumanova, 2005; Gottipati y Mishra, 2010). Las tinturas provenientes de las aguas residuales de los procesos de teñido se encuentran en los efluentes de distintos procesos, incluyendo la manufactura de colorantes, pinturas, textil, papel, entre otras (Demirbas, 2008a). Los colorantes son utilizados en muchas industrias de producción de alimentos, papel, alfombras, caucho, plásticos, cosméticos, cuero, y textiles. También, se emplean colorantes en el control de la eficacia en el tratamiento de agua, para la determinación del área superficial específica en lodos activados, en celdas fotoelectroquímicas, etc. Como resultado estas industrias generan una considerable cantidad efluentes coloreados (Namasivayam *et al.*, 1996; Han *et al.*, 2006; Doğan *et al.*, 2008; Forgacs *et al.*, 2004). La industria de colorantes textiles consume grandes cantidades de agua y produce grandes volúmenes de aguas residuales en distintas etapas de los procesos de teñido y acabado (Hameed *et al.*, 2009). En la sección de teñido de una industria textil se emplean alrededor de 1000 L de agua por 1000 kg de telas procesadas (Garg *et al.*, 2004). Estudios recientes indican que aproximadamente el 12% de los colorantes sintéticos se pierden en las operaciones de manufactura. Por otro lado, se estima que entre un 10 y 15% de los colorantes se pierde en el efluente durante el proceso de teñido. Aproximadamente el 20% de estos colorantes perdidos son vertidos a los efluentes industriales (Demirbas, 2008a).

La biodegradación mediante una completa mineralización de los colorantes sería un método ideal para decolorar aguas residuales. Sin embargo, los colorantes sintéticos son salvo

algunas excepciones, xenobióticos (Zollinger, 2003). Del total de colorantes disponibles comercialmente, la mayoría son difíciles de decolorar debido a su compleja estructura y a su origen sintético ya que fueron diseñados para ser estables y complejos de degradar, específicamente para resistir la decoloración por exposición al sudor, la luz, el agua y los agentes oxidantes (Nigam *et al.*, 2000; Gong *et al.*, 2005). Dejando de lado el problema estético, la mayor preocupación ambiental con los colorantes es su absorción y reflexión de la luz solar que entra al agua, interfiriendo en el crecimiento de bacterias y reduciendo la actividad fotosintética. Estas deficiencias impiden degradar las impurezas en el agua y comenzar la cadena alimentaria (Allen y Koumanova, 2005; Slokar y Le Marechal, 1997). La descarga de residuos de color no sólo daña la naturaleza estética de los cursos de agua, sino también puede ser tóxico para la vida acuática debido a que la mayoría de los colorantes son estables a la degradación biológica, alterando la actividad biológica (Kadirvelu *et al.*, 2000). El color en los efluentes puede causar efectos crónicos y/o agudos en los organismos expuestos dependiendo del tiempo de exposición y la concentración del colorante (Horobin y Kiernan, 2002).

Debido a la complejidad de los colorantes sintéticos que actualmente se utilizan, la búsqueda de un método de eliminación eficiente y económico es un reto para los investigadores (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008). La eliminación de los colorantes representa un problema económico importante (Kadirvelu *et al.*, 2000). Es difícil tratar los efluentes con colorantes por la alta temperatura del agua, además se reconoce ampliamente que los efluentes con colorantes contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión, una elevada DQO y un pH altamente fluctuante. Es necesario por lo tanto quitar los colorantes de las aguas residuales antes de su mezcla con otros cuerpos de agua (Sivaraj *et al.*, 2001).

Hace algún tiempo, los sistemas municipales de tratamiento de agua se utilizaron para la purificación de efluentes procedentes de fábricas textiles (Nigam *et al.*, 2000). Aunque el tratamiento biológico convencional del agua residual permite una alta remoción de la materia orgánica, hay un residuo importante de compuestos orgánicos no biodegradables en el efluente final (Tebbutt, 1990). Estos sistemas dependen de la actividad biológica y son mayormente ineficientes en la eliminación de los colorantes sintéticos más resistentes, los que requieren tratamientos terciarios. Por último, la mayoría de las plantas de tratamiento municipales no aceptan efluentes que contengan colorantes debido a los efectos adversos que pueden tener sobre la población microbiana (Nigam *et al.*, 2000; Doğan *et al.*, 2008).

De acuerdo a la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU.) existen límites estrictos respecto de la concentración de color en efluentes (Kadirvelu *et al.*, 2000), clasificando a las aguas residuales textiles en cuatro grupos según se dispersen, sean difícil de tratar, de gran volumen, o bien, aguas residuales peligrosas y tóxicas (Arami *et al.*, 2005). La legislación

ambiental referida a la remoción de colorantes de efluentes industriales es cada vez más exigente, especialmente en países desarrollados.

Métodos menos susceptibles y más efectivos se han desarrollado y probado para la eliminación de colorantes, principalmente basados en procesos de tratamiento físico o químico (Nigam *et al.*, 2000; Robinson *et al.*, 2001). Estas técnicas son numerosas e incluyen la filtración por membranas, el intercambio iónico, la irradiación, la precipitación, la adsorción, entre otros (Nigam *et al.*, 2000). Por lo tanto, surge además la necesidad de encontrar tratamientos alternativos que sean efectivos en la eliminación de grandes volúmenes de colorantes de los efluentes y a bajo costo (Robinson *et al.*, 2001).

### *Tecnologías para el tratamiento de agua*

La selección de procesos para el tratamiento del agua es una tarea compleja que implica la consideración de muchos factores que incluyen el espacio disponible para la construcción de las instalaciones de tratamiento, la fiabilidad de los equipos de proceso, las limitaciones de eliminación de residuos, la calidad de agua requerida y del capital y los costos operativos. El tratamiento de aguas residuales para hacerlas aptas para su posterior uso requiere procesos físicos, químicos y biológicos. Existe disponible una amplia gama de tecnologías con distintos grado de éxito para el control de la contaminación. Entre ellos se encuentran la coagulación, flotación, filtración, intercambio iónico, tratamientos aeróbios y anaerobios, procesos de oxidación avanzada, extracción por solvente, adsorción, electrólisis, reducción microbiana, precipitación química, uso de membranas de filtración, co-precipitación/adsorción y los lodos activados. Sin embargo, la mayoría de ellos requieren considerables insumos financieros y su uso es restringido debido a factores de costo que se sobreponen a la importancia otorgada al control de la contaminación (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Demirbas, 2008a). La precipitación química y biológica son efectivos y económicos cuando las concentraciones de soluto son relativamente grandes (Bulut y Aydın, 2006).

En lo que respecta a contaminantes orgánicos en general, a pesar de la disponibilidad de los procesos antes mencionados para su eliminación, el proceso de adsorción sigue siendo el mejor. Generalmente, este proceso permite eliminar los diversos tipos de contaminantes orgánicos, y es el tratamiento de efluentes conveniente debido a un diseño simple y de fácil operación (Delval *et al.*, 2006).

Diversos métodos convencionales como la precipitación química, la coagulación, la oxidación y técnicas biológicas pueden usarse para remover tinturas y iones metálicos (Kadirvelu *et*

*al.*, 2003). Existen parámetros que afectan el tratamiento de las aguas residuales como son la concentración del colorante, el tiempo de agitación, la dosis de adsorbente y el pH (Namasivayam *et al.*, 1996). Los métodos convencionales usados específicamente para el tratamiento de los colorantes contenidos en las aguas residuales son la coagulación y floculación, ósmosis inversa, adsorción por carbón activado, oxidación biológica, y precipitación química (Uddin *et al.*, 2009; Namasivayam *et al.*, 1996). En lo que respecta a la industria textil, se ha llevado a cabo un trabajo considerable en relación a la eliminación de color en aguas residuales a través de la coagulación química, la oxidación y por la adsorción (Kadirvelu *et al.*, 2000).

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

Dentro de los procesos químicos se distinguen:

- *Procesos oxidativos*

Este es el método más comúnmente utilizado para la decoloración por medios químicos, debido principalmente a su sencillez de aplicación. El agente oxidante principal es generalmente peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Este agente tiene que ser activado por algunos medios, por ejemplo, luz ultra violeta. Muchos métodos de decoloración química varían dependiendo de la forma en que el  $H_2O_2$  se active. La oxidación química remueve el colorante contenido en el efluente por oxidación, resultando en la división del anillo aromático de las moléculas del colorante (Robinson *et al.*, 2002; Slokar y Le Marechal, 1997).

- *Ozonización*

El uso del ozono se remonta a la década de 1970, es un agente oxidante muy bueno debido a su elevada inestabilidad en comparación con otros agentes oxidantes como el cloro y el  $H_2O_2$ . La oxidación por ozono es capaz de degradar hidrocarburos clorados, fenoles, pesticidas e hidrocarburos aromáticos. La dosis aplicada al efluente con colorante depende del color total y de la DQO para ser removido sin residuo, sin formación de lodos, ni metabolitos tóxicos. La ozonización permite que el efluente no tenga color y además con un bajo DQO, apto para su descarga en los efluentes de agua. Este método muestra preferencia por las moléculas de colorantes con doble enlace. Una gran ventaja es que el ozono se puede aplicar en su estado gaseoso y por lo tanto no aumenta el volumen de aguas residuales y los lodos. Una desventaja de la ozonización es su vida media corta (normalmente de 20 minutos). Este tiempo puede ser aún más reducido si los colorantes que están presentes, tienen mayor estabilidad por la presencia de

sales, por el pH y la temperatura. Este método no es apropiado para colorantes dispersos debido a los costos, ya que se requiere una continua ozonización debido a su corta vida media. Se emplea este método en industrias textiles, curtiembres, destilerías, entre otras (Robinson *et al.*, 2002; Slokar y Le Marechal, 1997; Anjaneyulu *et al.*, 2005).

- *Fotoquímica*

Este método degrada las moléculas del colorante a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O mediante el tratamiento UV en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La degradación es causada por la producción de altas concentraciones de radicales hidroxilo. La luz UV puede ser usada para activar productos químicos, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y la tasa de eliminación del colorante está influenciada por la intensidad de la radiación ultravioleta, el pH, la estructura del colorante, y la composición del baño del colorante. El tratamiento fotoquímico ofrece ventajas para tratar efluentes con colorantes: no se produce lodo y los olores se reducen considerablemente. La luz UV activa la destrucción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en dos radicales hidroxilo. Esto produce la oxidación química de materia orgánica (Robinson *et al.*, 2002; Slokar y Le Marechal, 1997).

- *Hipoclorito de sodio (NaOCl)*

Este método ataca el grupo amino de la molécula del colorante por el Cl<sup>+</sup>. Este método no es adecuado para colorantes dispersos. Un aumento de la decoloración se ve con un aumento en la concentración de Cl. El uso Cl para la eliminación de colorantes es cada vez menos frecuente debido a los efectos negativos cuando se libera a aguas naturales y la liberación de aminas aromáticas que son cancerígenas y otras moléculas tóxicas (Robinson *et al.*, 2002; Slokar y Le Marechal, 1997).

- *Destrucción electroquímica*

Esta es una técnica relativamente nueva desarrollada a mediados de 1990. Tiene algunas ventajas, por lo que es empleada como método para remoción de colorantes. Hay poco o ningún consumo de productos químicos y no se acumulan. Los metabolitos no son peligrosos y estas aguas pueden ser introducidas en cursos naturales. Este proceso es eficiente y económico para la remoción de colorantes. Altos flujos pueden causar una disminución directa en la remoción del colorante, y el costo de la electricidad utilizada es comparable al precio de productos químicos (Robinson *et al.*, 2002).

Como tratamientos biológicos se destacan los siguientes procesos:

- o *Decoloración por hongos de podredumbre blanca* (Slokar y Le Marechal, 1997)
- o *Otros cultivos microbianos* (Slokar y Le Marechal, 1997)
- o *Adsorción por biomasa microbiana viva/muerta* (Slokar y Le Marechal, 1997)
- o *Sistemas de biorremediación anaeróbica para colorantes textiles* (Robinson *et al.*, 2001)
- o *Degradación aeróbica* (Slokar y Le Marechal, 1997)
- o *Degradación anaeróbica* (Slokar y Le Marechal, 1997).

Los tratamientos biológicos suelen constituir la alternativa más económica cuando se los compara con otros métodos. Sin embargo, su aplicación se ve restringida por diversas limitaciones técnicas. Por un lado, requieren una mayor área superficial, y por el otro están sujetos a mayor sensibilidad por variaciones diurnas, toxicidad de ciertos químicos, y menor flexibilidad en diseño y operación (Demirbas, 2009). Los procesos biológicos son generalmente procesos lentos que requieren mantención y aportes nutricionales. Algunas sugerencias para la remoción de colorantes se refieren a la efectividad de los métodos físicos y químicos previos empleados y estos dependerán del volumen del efluente, siendo mayor a menor volumen. Esto limita la utilización de métodos físico-químicos, tales como la filtración por membrana a su empleo en pequeña escala y eliminación in situ. Esto se aplica incluso en estudios a escala de laboratorio, siendo estos métodos no aptos para uso industrial. Para que los métodos sean una opción viable para la industria, el efluente debería ser contenido en tanques de gran tamaño, lo que implica considerar las dimensiones físicas de los sitios necesarios requeridos.

Como tratamientos físicos se encuentran los procesos detallados a continuación:

- o *Filtración por membranas*

Este método tiene la capacidad de clarificar, concentrar y sobre todo de separar el colorante en forma continua del efluente. Tiene algunas características especiales inalcanzables por otros métodos, como son la resistencia a la temperatura, el efecto de un ambiente químico adverso y el ataque microbiano. El residuo concentrado luego de la separación presenta problemas para su eliminación, tiene asociado un alto costo y la posibilidad de obstrucción y el consecuente reemplazo de la membrana, siendo éstas sus desventajas. Este método de filtración es apto para reciclaje de agua dentro de una planta que emplea bajas concentraciones de colorantes textiles, pero es incapaz de reducir el contenido de sólidos disueltos, lo que hace que la reutilización del agua se vea dificultada (Robinson *et al.*, 2001).

- *Intercambio iónico*

El intercambio iónico no ha sido ampliamente utilizado para el tratamiento de efluentes con materiales colorantes, debido principalmente a que los iones intercambiables no se pueden acomodar para una amplia gama de colorantes. Las aguas residuales se hacen pasar sobre la resina de intercambio iónico hasta que los sitios de intercambio disponibles sean saturados. Tanto colorantes catiónicos como aniónicos, pueden ser removidos de los efluentes mediante este tratamiento. Las ventajas de este método se refieren a la ausencia de pérdida de adsorbente en su regeneración, la recuperación de disolventes después de su uso, la eliminación de colorantes solubles y su selectividad. Una de sus principales desventajas es su costo, además los disolventes orgánicos son caros y el método de intercambio iónico no es efectivo para colorantes dispersos (Robinson *et al.*, 2001; Anjaneyulu *et al.*, 2005).

- *Irradiación*

Las sustancias orgánicas requieren suficientes cantidades de oxígeno disuelto para ser degradadas eficientemente por la radiación. El oxígeno disuelto se consume muy rápidamente por lo que se requiere un suministro constante y adecuado, con su consecuente afectación en los costos (Robinson *et al.*, 2001). Se emplea en industrias de pulpa y papel, destilerías, curtiembres, entre otras. Presenta remoción efectiva para numerosos colorantes en bajas concentraciones, sin embargo, es inefectivo para colorantes resistentes a la luz (Anjaneyulu *et al.*, 2005).

- *Coagulación electrocinética*

Este es un método económico y viable para la remoción de colorantes. Consiste en la adición de sulfato ferroso y cloruro férrico, lo que permite una muy buena eliminación de colorantes directos de las aguas residuales. En el caso de los colorantes ácidos, los resultados no han sido positivos, debido a los altos costos del sulfato ferroso y el cloruro férrico, lo que significa que no es un método ampliamente utilizado. La concentración óptima del coagulante depende de la carga estática del colorante en la solución y existe un problema asociado a la dificultad de eliminar los lodos formados como parte de la coagulación. En este proceso se producen grandes cantidades de lodos y esto da lugar a altos costos de eliminación (Robinson *et al.*, 2001).

### **Adsorción**

La adsorción es un proceso de tratamiento físico-químico de aguas residuales, que ha ganado importancia debido a la calidad de los efluentes tratados, los que contienen bajas concentraciones de compuestos orgánicos disueltos e incluso iones metálicos (Ho y McKay, 2003).

Se refiere a la habilidad de ciertos materiales para retener moléculas (gas, iones metálicos, moléculas orgánicas, etc.) en su superficie, pudiendo ser reversible. Hay una transferencia de masa desde la fase líquida o gaseosa a la superficie del sólido. El sólido adquiere entonces propiedades superficiales (hidrofóbico o hidrofílico) responsables de modificar el estado de equilibrio del medio (François, 1991). A nivel general, el uso de técnicas de adsorción ofrece un gran potencial en el tratamiento de efluentes que contienen colorantes (Robinson *et al.*, 2001).

La adsorción es una de las mejores técnicas y una de las más empleadas para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua (Franca *et al.*, 2010). La recuperación de sustancias tóxicas costosas de aguas residuales es una ventaja adicional del procedimiento de adsorción. Con la selección de un adecuado adsorbente, el proceso de adsorción puede ser una técnica prometedora para la eliminación de contaminantes (Doğan *et al.*, 2008). Este método será poco costoso si el material adsorbente utilizado es de bajo costo y no requiere ningún tratamiento previo adicional (Uddin *et al.*, 2009). De este modo, las técnicas de adsorción se han vuelto recientemente más populares debido a su eficiencia en la remoción de contaminantes que son muy estables para ser tratados por métodos convencionales (Robinson *et al.*, 2002; Marungrueng y Pavasant, 2007; Kadirvelu *et al.*, 2000; Dávila-Jiménez *et al.*, 2009; Demirbas, 2008a; Uddin *et al.*, 2009; Gong *et al.*, 2005; Kavitha y Namasivayam, 2007; Wang *et al.*, 2005a; Lakshmi *et al.*, 2009). Debido a que los colorantes sintéticos en las aguas residuales no pueden ser eficientemente decolorados por los métodos tradicionales, la adsorción de los mismos sobre sólidos de bajo costo, es considerada un método simple, económico y eficaz para su remoción. Las características de adsorción de una amplia variedad de materiales adsorbentes inorgánicos y orgánicos se han analizado y se ha evaluado su capacidad para eliminar colorantes sintéticos (Forgacs *et al.*, 2004). Así, este proceso ha despertado un considerable interés durante los últimos años. La adsorción de impurezas presentes en una solución acuosa en materiales sólidos, ofrece un método atractivo para el tratamiento de aguas residuales (Kavitha y Namasivayam, 2007). Ofrece ventajas debido a la comodidad, la facilidad de operación y funcionamiento, bajo costo, disponibilidad local, rentabilidad, eficiencia, y sencillez del diseño, en comparación con los métodos convencionales considerando parámetros económicos y ambientales (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Demirbas, 2008a). Además, este proceso puede eliminar o reducir diferentes tipos de contaminantes, lo que ha llevado a que tenga una amplia aplicabilidad en el control de la contaminación del agua (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

La capacidad de adsorción de un sólido depende de:

- o el área específica del material: en el caso de los adsorbentes naturales, éstos poseen áreas superficiales que varían en función del estado físico-químico del medio líquido;

- de la naturaleza de la unión adsorbato-adsorbente, es decir, de la energía libre de Gibbs entre los sitios de adsorción y la parte de la molécula que está en contacto con la superficie;
- el tiempo de contacto entre el sólido y los solutos (François, 1991).

Un buen material adsorbente debería poseer una estructura porosa (resultante en un gran área específica) y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción debería ser lo más pequeño posible, de manera que se pueda utilizar para remover el analito en menor tiempo (Gupta y Suhas, 2009). Existe una serie de materiales inorgánicos se han aplicado preferentemente en los estudios de adsorción debido a su buena estabilidad mecánica y química, su alta superficie específica y la resistencia a degradación microbiológica. Los sorbentes orgánicos presentan algunas ventajas sobre los adsorbentes inorgánicos ya que provienen de fuentes renovables de recursos y son residuos o subproductos de ciertos procesos industriales que no poseen valor comercial (Forgacs *et al.*, 2004).

Algunos adsorbentes comerciales y alternativos que están siendo utilizados se presentan a continuación.

### **Carbón activado**

El carbón activado es una forma rudimentaria de grafito con estructura amorfa, altamente poroso (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). El término carbón activado se emplea para referirse a una amplia gama de materiales carbonosos que exhiben un alto grado de porosidad y una extensa área superficial interparticular (Pollard *et al.*, 1992). El carbón activado ha sido y es sin duda el adsorbente más popular y ampliamente utilizado en los procesos de purificación, el tratamiento de aguas residuales, y la separación de líquidos y gases a nivel mundial, siendo el primer adsorbente producido industrialmente en 1940. Actualmente son empleados en numerosas aplicaciones para remover pesticidas, compuestos orgánicos disueltos, metales pesados, entre otros. Cerca de 400.000 toneladas de este material son producidas anualmente, requiriendo cerca de un millón de toneladas de material precursor (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008; Bhatnagar *et al.*, 2010, Legrouri *et al.*, 2005; Pollard *et al.*, 1992).

El carbón vegetal, el precursor de carbón activado moderno, ha sido reconocido como el adsorbente más antiguo que se conoce empleado en el tratamiento de aguas residuales (Bhatnagar *et al.*, 2010). Precursores naturales o sintéticos se emplean para producir carbón activado. Como precursores naturales se encuentra la madera, el carbón, la turba, cáscara de coco, cáscara de arroz, etc.; mientras que los precursores sintéticos son fabricados a partir de diversos materiales poliméricos como nylon, celulosa, resinas fenólicas, rayón, etc. (García-Reyes

y Rángel-Méndez, 2009). El carbón activado se produce mediante un proceso que consiste en la deshidratación y la carbonización de la materia prima, seguida de la activación (Bhatnagar *et al.*, 2010). La manufactura del carbón activado comienza con la carbonización pirolítica del material junto con la eliminación de muchas de las especies elementales no carbonosas (H, N, O y S). En esta instancia, primero los componentes volátiles son liberados, seguido por los aromáticos y finalmente el gas hidrógeno, y como resultado se forma el grafito. Paralelamente o subsecuente a la carbonización, se requiere la activación para desarrollar una estructura altamente porosa, y así eliminar el carbono amorfo de las capas intersticiales de la estructura. La activación física o química constituyen las dos opciones para activar el carbón. Tanto la activación física o térmica incluyen la carbonización entre 500 y 600 °C para eliminar la mayor parte de la materia volátil, seguida por una gasificación parcial generalmente realizada entre 800 a 1000 °C en presencia de un gas oxidante (vapor, dióxido de carbono, aire, o mezclas de estos) para desarrollar la porosidad y el área específica (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009; Pollard *et al.*, 1992). El producto obtenido se conoce como carbón activado y por lo general tiene una estructura muy porosa con una gran área superficial de 600 a 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Bhatnagar *et al.*, 2010; Gupta y Suhas, 2009; Pollard *et al.*, 1992).

Un carbón adecuado debería poseer no sólo una textura porosa, sino también una gran área específica. Aunque se ha demostrado que la adsorción no siempre aumenta con el área específica. Además de la estructura física, la capacidad de adsorción de carbón está influenciada fuertemente por la naturaleza química de la superficie (Demirbas, 2008a). La superficie química del carbón activado, depende del material de partida, del método de activación, de las condiciones de activación y las temperaturas empleadas, entre otras (García-Reyes y Rangel-Méndez 2009; Forgacs *et al.*, 2004). La activación es utilizada para introducir grupos polares en el material para diferentes aplicaciones de los adsorbentes carbonosos (Dávila-Jiménez *et al.*, 2005). Los grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado son clasificados como grupos funcionales ácidos y básicos (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009), influyendo estos en la naturaleza de las isothermas de adsorción (Crini, 2006). El control del tamaño de poro depende del tipo de material de partida y el método de activación (Legrouri *et al.*, 2005).

El método más utilizado para la remoción de colorantes es la adsorción, debido a que es efectivo para adsorber colorantes catiónicos y ácidos, y en menor medida, colorantes dispersos, directos, pigmentos y colorantes reactivos. El rendimiento es dependiente del tipo de carbón utilizado y las características de las aguas residuales. La adsorción de colorantes en carbón activado depende de la carga superficial del carbón en presencia de agua. La gran capacidad de adsorción o reactividad del carbón activado surge de la complejidad de grupos funcionales superficiales en comparación con otras superficies. La superficie de los materiales de carbón contienen al menos cinco grupos funcionales superficiales diferentes como carboxilo, fenólico,

carbonilo, lactónico y etérico. Esta diversidad de grupos funcionales hace que la superficie química sea mucho más versátil que otros adsorbentes (Allen y Koumanova, 2005). Por lo tanto, el carbón activado muestra una alta capacidad para colorantes ácidos y básicos (Allen y Koumanova, 2005). El carbón activado es uno de los sorbentes más utilizados para una amplia variedad de colorantes con una capacidad de adsorción relativamente alta (Marungrueng y Pavasant, 2007; Kadirvelu *et al.*, 2000; Dávila-Jiménez *et al.*, 2009; Demirbas, 2008a; García-Reyes y Rángel-Méndez, 2009; Bhatnagar *et al.*, 2010; Hema y Arivoli, 2007; Kavitha y Namasivayam, 2007; Forgacs *et al.*, 2004). La tasa de eliminación puede ser mejorada mediante el uso de dosis masivas, aunque la regeneración y la eficiencia de remoción son impredecibles y dependen de la dosis de carbón. El carbón activado, al igual que muchos otros tratamientos de remoción de colorantes, es adecuado para un sistema en particular e inefectivo para otro (Robinson *et al.*, 2001; Anjaneyulu *et al.*, 2005). La disponibilidad comercial del carbón activado es elevada y es utilizado con gran éxito, a pesar de su alto costo, aproximadamente 2 a 5 USD/Kg dependiendo de la calidad (Kadirvelu *et al.*, 2001; Kadirvelu *et al.*, 2003; Robinson *et al.*, 2001; Franca *et al.*, 2010; Crini, 2006). El mismo puede ser reactivado, o bien, su eliminación debe ser considerada. Por la reactivación se pierde de un 10 a un 15 % del sorbente y se reduce su capacidad de adsorción (Robinson *et al.*, 2001; Gong *et al.*, 2005).

Las tecnologías disponibles para tratamientos de colorantes no han mostrado una efectividad significativa o ventajas económicas (Namasivayam *et al.*, 1996). A pesar de los abundantes usos del carbón activado comercial presenta varios inconvenientes. El uso de carbón basado en insumos relativamente costosos tampoco es justificable para la mayoría de las aplicaciones de control de la contaminación. La regeneración del carbón saturado es costosa, no es sencilla y resulta en la pérdida del adsorbente (Demirbas, 2008a). Aunque el carbón activado demuestra una alta capacidad tanto para los colorantes ácidos como básicos, no es selectivo ni eficaz contra colorantes dispersos. Por lo tanto es una necesidad buscar adsorbentes efectivos para el tratamiento económico de las aguas residuales (Kadirvelu *et al.*, 2003; Robinson *et al.*, 2002; Demirbas, 2008a).

Los materiales naturales, residuales, subproductos industriales, o materiales sintéticamente preparados de menor costo, se les denomina adsorbentes de bajo costo ya que pueden ser utilizados en esta forma o después de algún tratamiento menor como adsorbentes. Estos materiales reportados en la literatura se presentan como posibles sustitutos del carbón activado debido a sus similitudes en cuanto a su uso, aunque también se presentan como posibles reemplazantes de todos los adsorbentes más costosos. **Una amplia variedad de adsorbentes de bajo costo han sido preparados a partir de la utilización de diferentes materiales de desecho agrícolas, así como también de residuos industriales y municipales** (Bhatnagar *et al.*, 2010). Estos adsorbentes alternativos de bajo costo pueden clasificarse en dos formas en función a su

disponibilidad o según su naturaleza. En el primer caso se pueden distinguir materiales naturales (madera, turba, carbón, lignito, etc.); subproductos industriales y agrícolas, residuos domésticos (escorias, lodos, cenizas volantes, cenizas volantes, bagazo, etc.); y productos sintetizados. Dentro de la segunda clasificación se encuentran los inorgánicos y los orgánicos (Gupta y Suhas, 2009).

Desde hace tiempo se han investigado además tratamientos de bajo costo e igualmente, diversos adsorbentes no-convencionales de bajo costo se han probado para la eliminación de colorantes (Namasivayam *et al.*, 1996; Demirbas, 2008a). Básicamente, se recurre al empleo de un material residual para controlar la contaminación causada por otro residuo de mayor importancia, para remediar un problema ambiental (Chandrasekhar y Pramada, 2006). Además, la abundancia y disponibilidad de subproductos agrícolas los transforman en fuentes adecuadas de materia prima para carbón activado. Debido a su bajo precio después de haber sido utilizados, se puede disponer de estos materiales sin un proceso de regeneración muy costoso (Demirbas, 2008a). Ejemplos de estos biosorbentes incluyen turba, las astillas de madera, etc.

## **BIOSORBENTES**

La biosorción puede ser definida como la remoción de sustancias (orgánicas e inorgánicas) de una solución acuosa mediante el empleo de materiales biológicos tales como biomasa, materia animal, subproductos agrícolas, forestales, crustáceos y/o desechos (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009; Laszlo, 1994). El término biosorción se puede utilizar para describir cualquier sistema donde el adsorbato (por ejemplo, iones y/o moléculas) interactúa con un biosorbente resultando en una acumulación en la interfase soluto-biosorbente, y la consecuente reducción de la concentración del adsorbato en solución (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). El término biomasa se puede referir a la madera, cultivos, residuos agrícolas, especies herbáceas, residuos de madera, bagazo, residuos industriales, residuos de papel, residuos sólidos municipales, aserrín, biosólidos, pastos, residuos de procesamiento de alimentos, plantas acuáticas, residuos de las algas, y una gran cantidad de otros materiales. Es un término muy simple para todos los materiales orgánicos que se obtienen a partir de plantas, árboles, cultivos y algas (Demirbas, 2008b). La biosorción es causada por distintos mecanismos físico-químicos (Volesky, 2000). Aksu (2005) define la biosorción como un conjunto de procesos independientes del metabolismo (adsorción física y química, atracción electrostática, intercambio iónico, complejación, quelación, y microprecipitación) que tienen lugar en la pared celular, en vez de la oxidación mediante procesos aeróbicos o anaeróbicos (biodegradación).

### ***Turba***

La estructura celular de la turba hace que sea una opción ideal como adsorbente. Tiene la habilidad de adsorber metales y compuestos orgánicos polares de efluentes conteniendo colorantes. La turba puede ser vista como un adsorbente viable en países como Irlanda y Reino Unido, donde se encuentra ampliamente disponible. La turba no requiere activación, a diferencia del carbón activado y su costo es menor. Debido a la naturaleza de este polvo de carbón activado, tiene una superficie mucho más grande y por tanto, una mejor capacidad de adsorción. La turba ya utilizada puede ser quemada y utilizada para la producción de vapor (Robinson *et al.*, 2001).

### ***Astillas de madera***

Muestran una buena capacidad de adsorción de colorantes ácidos aunque debido a su dureza, no es tan buena como otros adsorbentes disponibles y se requieren mayores tiempos de contacto. Las astillas que ya fueron empleadas en adsorción, son quemadas para generar energía (Robinson *et al.*, 2001).

### ***Cenizas volátiles y carbón (mezcla)***

Una alta concentración de cenizas volátiles aumenta la tasa de adsorción de la mezcla debido al aumento de la superficie disponible para la adsorción. Esta combinación puede ser sustituida por el carbón activado, con una proporción de cenizas y carbón, 1:1 (Robinson *et al.*, 2001).

### ***Biomasa de microorganismos***

La biomasa de hongos y bacterias puede ser poco costosa y se encuentra disponible en residuos de diversas industrias. Estos biosorbentes son efectivos en la remoción de contaminantes de soluciones acuosas. Sin embargo, el material puede contener residuos químicos que afectan la adsorción de metales y se pueden obtener biosorbentes de calidad variable en función a los procesos diversos en los que son empleados.

La adsorción de cationes y aniones puede deberse a biomoléculas nitrogenadas y fosforadas contenidas en la pared celular de hongos y bacterias. Los grupos carboxilo y fosfatos son los mayores contribuyentes a la remoción de cationes de las soluciones acuosas, ya que están negativamente cargados a un valor de pH adecuado. Por el contrario, los grupos amino protonados crean una biomasa positiva en la biomasa de los microorganismos, permitiendo la remoción de aniones de la solución bajo ciertas condiciones (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Diversos

microorganismos se han empleado para remover colorantes tales como rojo metilo, naranja ácido 7, rojo reactivo 2, verde brillante, entre otros, de soluciones acuosas (Forgacs *et al.*, 2004).

### ***Quitina y quitosán***

La quitina es el segundo polímero natural más abundante y se encuentra generalmente en el exoesqueleto de los artrópodos. La quitina puede ser obtenida de hongos, insectos, langostas, anélidos y moluscos, aunque la fuente de mayor preferencia comercial es el exoesqueleto del cangrejo. Estos residuos son obtenidos a partir de los procesos industriales de producción de alimentos marinos (Crini, 2006; García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

La quitina es un derivado natural de la celulosa donde el grupo hidroxilo ha sido reemplazado por el grupo acetil-amino. El mayor derivado de la quitina es el quitosán, familia de polímeros proveniente de la quitina por desacetilización. La quitina y el quitosán son adsorbentes que pueden contener grupos aminos o amidas en diferentes proporciones. Estos grupos pueden llevar a los adsorbentes a tener una mayor capacidad de adsorción de colorantes básicos o ácidos. La adsorción puede ocurrir por fuerzas de van der Waals, enlaces hidrógeno, atracción coulombica. La quitina no ha mostrado una atracción significativa para colorantes básicos (Allen y Koumanova, 2005).

### ***Materiales lignocelulósicos***

El uso de materiales de residuos de origen agrícola constituye una alternativa viable e interesante para obtener adsorbentes no carbonizados de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas conteniendo distintos tipos de colorantes (Demirbas, 2008a; Dávila-Jiménez *et al.*, 2009).

Muchos investigadores que han explorado la adsorción de colorantes en sustratos naturales adecuados, con énfasis en bajo costo y eficacia, han examinado el uso de materiales provenientes de residuos biológicos (Robinson *et al.*, 2002; Robinson *et al.*, 2001; García Reyes, 2009). Los residuos agrícolas y alimenticios son generados en gran escala y son más bien de bajo costo, en comparación con las resinas comerciales, por lo que estos materiales son considerados como precursores potenciales para la preparación de adsorbentes de bajo costo, siendo recientemente estudiados (Franca *et al.*, 2010; García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Según García-Reyes y Rangel-Méndez (2009), el costo de materiales residuales agrícolas a nivel local es aproximadamente de 0.20 USD/kg.

En los últimos años algunos subproductos agrícolas desechados han demostrado ser efectivos en la eliminación de colorantes básicos de efluentes industriales (Marungrueng y Pavasant, 2007). Los subproductos agrícolas están disponibles en grandes cantidades y constituyen una de las fuentes de recursos más renovables a nivel mundial (Demirbas, 2008a). para estos fines, se han empleado para estos fines residuos agrícolas tales como cáscara de coco, fibra de coco, desperdicios de algodón, cáscara de la nuez, cáscara de arroz, núcleo del aguacate, cáscara del plátano, cáscara de la cebada, cáscara de naranja, bagazo de la caña de azúcar, residuos de maíz, residuos de oliva, almendras, entre otros (Tabla 2) (Marungrueng y Pavasant, 2007; Kadirvelu *et al.*, 2000; Dávila-Jiménez *et al.*, 2009; Thangamani *et al.*, 2007; Robinson *et al.*, 2002; Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Hema y Arivoli, 2007).

**Tabla 2.** Materiales de bajo costo empleados para la remoción de colorantes de soluciones acuosas.

<b>Biosorbente</b>	<b>Colorante</b>	<b>Referencias</b>
<b>Bagazo caña de azúcar</b>	Rojo metil	Azhar <i>et al.</i> , 2005
<b>Aserrín pretratado</b>	Verde básico 4	Crini, 2006
<b>Cáscara de durian</b>	Verde ácido 25	Hameed y Hakimi, 2008
<b>Bagazo caña de azúcar</b>	Verde malaquita	Anjaneyulu <i>et al.</i> , 2005
<b>Mazorca de maíz</b>	Maxilon rojo	Crittenden <i>et al.</i> , 1996
<b>Vid</b>	Rojo básico 22	Crini, 2006
<b>Fibra de coco</b>	Violeta ácido	Crini, 2006
<b>Bagazo de caña de azúcar</b>	Rojo básico 51	Nassar y El-Geundi; 1991

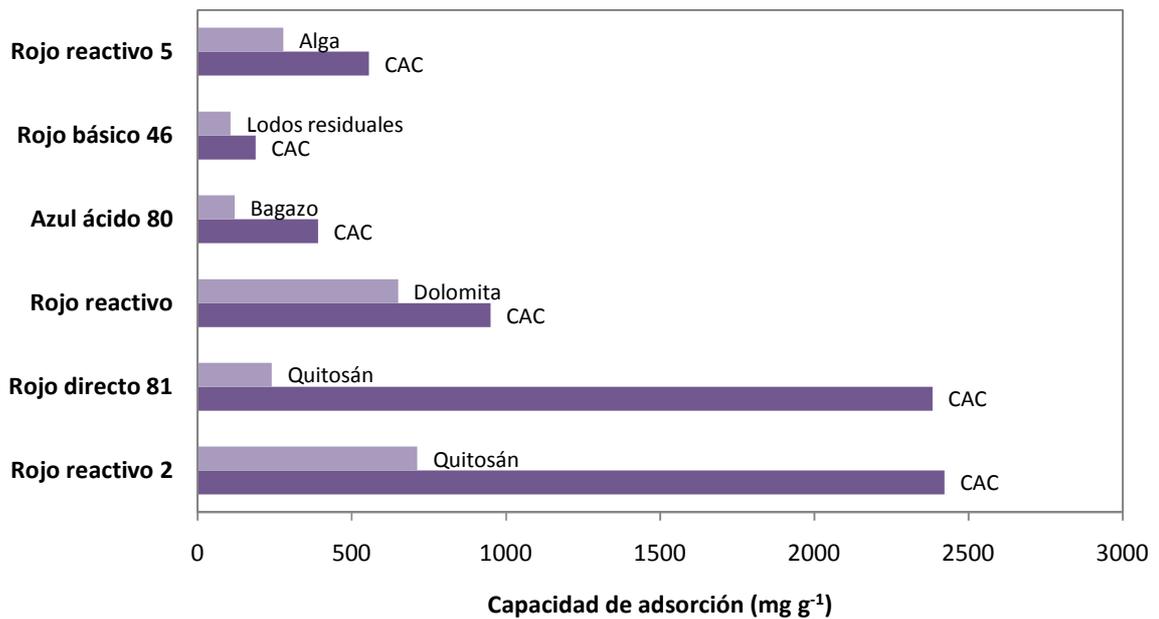
Estos materiales de desechos agrícolas se han utilizado en su forma natural o bien, después de alguna modificación física o química (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). A modo de ejemplo, para extender las propiedades de adsorción se propuso en trabajos recientes el uso de geles de almidón entrecruzado que contienen grupos amina terciaria como materiales heterogéneos para la adsorción de contaminantes orgánicos. En este caso, una de las ventajas obtenidas al utilizar adsorbentes preparados a partir de un sub-producto agroalimentario, radica en la recuperación de varios colorantes, siendo este producto además, uno de los adsorbentes no convencionales más económico (Delval *et al.*, 2006).

Dentro de las nuevas tecnologías, el uso de residuos vegetales como adsorbentes para la remoción de tinturas y iones metálicos presentes en aguas de descarga representan una tecnología prominente (Kadirvelu *et al.*, 2003). La ventaja a nivel económico que representa la

tecnología de biosorción podría garantizar una fuerte penetración en el mercado de industrias cuyos efluentes cuentan con metales pesados (Demirbas, 2008b). La utilización de subproductos industriales para el tratamiento de aguas residuales de otra industria podría ser útil no sólo para el medio ambiente, al resolver el problema que representa la eliminación de un determinado residuo sólido, sino también a nivel económico (Delval *et al.*, 2006). Estos materiales son tan económicos que su regeneración no es necesaria y existe la posibilidad de que los materiales con colorantes adsorbidos sean utilizados como sustratos de fermentación en estado sólido para el enriquecimiento de proteínas (Robinson *et al.*, 2001). La mayor desventaja de los adsorbentes lignocelulósicos son su degradabilidad, y que su uso en columnas de sorción es limitado debido a que las características de las partículas introducen limitaciones hidrodinámicas y ensucian u obstruyen las columnas (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009; Gupta y Suhas, 2009).

### **BIOSORCION**

Las principales ventajas de la biosorción son la alta selectividad y eficiencia, bajo costo, buen rendimiento en procesos de adsorción comparables con las resinas de intercambio iónico. Además se basa en el empleo un residuo para el tratamiento de otro residuo, y no tiene efecto tóxico para los microorganismos. Entre sus desventajas, requieren tratamiento antes de su disposición final o una disposición final segura, presentan menor área específica que el carbón activado, mayor tiempo de contacto y cantidades de material. El rendimiento depende de factores externos como el pH, presencia de sales, entre otros (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Crini, 2006). Según estudios realizados por Nassar y El-Geundi (1991) quienes emplearon tres colorantes y diversos biosorbentes para comparar su capacidad de adsorción con carbón activado, es importante tener en cuenta que para remover la misma cantidad de colorante en agua, se requieren cantidades mayores de biosorbente en comparación con carbón activado. Así mismo, la biosorción es más económica, en términos de costos de remoción de la misma cantidad de colorante de soluciones acuosas. Por ejemplo, para remover 1 kg de rojo básico 51 de soluciones acuosas, emplearon 1.27 kg de carbón activado; mientras que para remover la misma cantidad de ese analito necesitaron 10.58 kg de bagazo de caña de azúcar (Nassar y El-Geundi; 1991). Crini (2006) comparó capacidades de adsorción de diversas tinturas en numerosos biosorbentes, evidenciando en varias oportunidades valores de remoción mayores en comparación con carbón activado (Figura 1). Los biosorbentes son en ocasiones más selectivos que las resinas de intercambio iónico y el carbón activado comercial, pudiendo reducir las concentraciones de tinturas a valores de ppb (Rafatullah *et al.*, 2010).



**Figura 1.** Comparación de máxima capacidad de adsorción de tinturas empleando carbón activado comercial y diversos biosorbentes propuestos.

Fuente: Modificado de Crini (2006).

Debido a razones económicas, varios intentos se han hecho para encontrar sorbentes alternativos especialmente para la adsorción de colorantes básicos, y nuevos materiales están siendo estudiados. Estos materiales deben ser económicos, encontrarse fácilmente disponibles y deben poder ser desechados sin regeneración (Doğan *et al.*, 2008). Los biosorbentes pueden ser una de las primeras aplicaciones a gran escala de una nueva rama de la biotecnología (Volesky, 2000).

### ***Biosorción de colorantes en materiales lignocelulósicos***

La biomasa, disponible en grandes cantidades y a bajo costo, está recibiendo mayor interés para ser empleada como sorbente en procesos de tratamiento de agua, debido al potencial que posee por sus propiedades físico-químicas (Gupta y Suhas, 2009). En la adsorción de colorantes se han usado desechos vegetales en su forma natural y carbonizada. Las principales características moleculares de los colorantes como lo son el peso, los parámetros de solubilidad y sus dimensiones (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008) influyen considerablemente en su capacidad de adsorción mediante diversos sorbentes.

Los adsorbentes naturales son materiales orgánicos obtenidos de fuentes vegetales renovables, constituidos principalmente por átomos de carbono, con un alto contenido de celulosa,

y tratados mediante un procedimiento físico (cortado, lavado, secado, tamizado, etc.) o químico (activación) (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008). Los biosorbentes necesitan reunir características apropiadas para ser empleados en estos procesos: dureza, porosidad, tamaño de partícula, densidad, y resistencia a un gran espectro de parámetros variables de la solución, tales como la temperatura, el pH, el contenido del solvente, etc. (Volesky, 2000). Las propiedades texturales, superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro, son el segundo aspecto más importante en todo material adsorbente, ya que las mismas influyen significativamente en los procesos de adsorción (Hernández-Montoya y Elizalde-González; 2008). De allí deriva la importancia de su análisis a los fines de comprender el fenómeno de sorción.

El costo-eficiencia, la disponibilidad y las propiedades de adsorción, son los principales criterios que guían la selección de un adsorbente para eliminar compuestos orgánicos. En base a los mismos, muchos investigadores han investigado las propiedades de adsorción de los adsorbentes no convencionales (Uddin *et al.*, 2009).

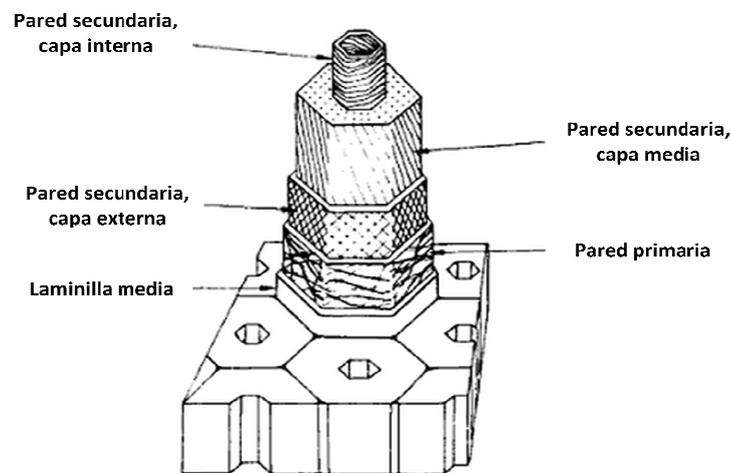
Particularmente, en la adsorción de colorantes básicos como el azul básico 9, azul básico 41, y rojo básico 2, se han usado como adsorbentes desechos agrícolas como la madera de la rosa, el olote de maíz, la cáscara del arroz, la cáscara de coco, las semillas de aguacate y el bagazo de la caña de azúcar, entre otros. La aplicación específica de los desechos agrícolas para la adsorción de colorantes básicos o catiónicos se debe al carácter ácido, el cual les permite interactuar electrostáticamente con los colorantes básicos (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008). La adsorción de colorantes básicos incrementa a mayores valores de pH, mientras que ocurre lo opuesto con colorantes ácidos (Janos *et al.*, 2003).

### ***Propiedades de los materiales lignocelulósicos***

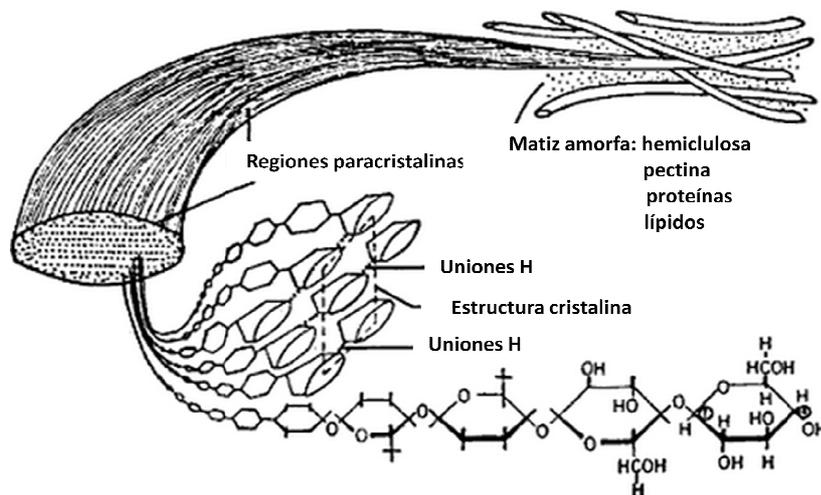
Los residuos agrícolas son sustancias lignocelulósicas que contienen diversos componentes estructurales (Demirbas, 2008a). Los materiales lignocelulósicos, particularmente aquellos que contienen celulosa, son biosorbentes con una razonable capacidad de adsorción para distintos contaminantes y están ampliamente disponibles en muchos países alrededor del mundo (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

La mayoría de los grupos funcionales involucrados en los procesos de remoción se encuentran en la pared celular. Las paredes de las células vegetales son generalmente consideradas como estructuras construidas por moléculas de celulosa, organizadas en microfibrillas y rodeadas de materiales hemicelulósicos (xilanos, mananos, glucomannans, galactanos, arabogalactanos), lignina y pectina, junto con menores cantidades de proteína (Demirbas, 2008b). Los componentes básicos de los materiales de residuos agrícolas incluyen

entonces hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, agua, hidrocarburos y almidón, conteniendo una variedad de grupos funcionales (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). La capa interna de la pared secundaria, la capa media y la capa externa de la pared secundaria, están constituidas por celulosa; mientras que la pared primaria está formada por pectina, celulosa, hemicelulosa y proteína. Por su parte, los pectatos, celulosa y proteínas, constituyen la laminilla media (Imagen 1). Generalmente, los tres principales componentes, hemicelulosa, celulosa y lignina, tienen mayor peso molecular y mucha masa, mientras que los extractivos son de menor tamaño molecular y están disponibles en pequeñas cantidades (Demirbas, 2008a).



(a)



(b)

**Imagen 1. (a)** Representación diagramática de la orientación de las microfibrillas de celulosa en las diferentes capas de la pared celular de una fibra de madera. **(b)** Estructura de las cadenas de celulosa en las microfibrillas.

Fuente: Dey y Harborne (1997).

Las grandes categorías de carbohidratos son la celulosa y la hemicelulosa. La celulosa es un polímero orgánico puro, de cadena lineal que se encuentra predominantemente en la pared celular secundaria y está compuesto únicamente por las unidades de anhidroglucosa unidos en una gran molécula de cadena lineal (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Además, la celulosa es insoluble en la mayoría de solventes y tiene una baja accesibilidad al ácido e hidrólisis enzimática. La modificación química de la celulosa es una técnica prometedora para modificar sus propiedades físicas y químicas para mejorar la propiedad de adsorción en la eliminación del colorante (Demirbas, 2009; Demirbas, 2008b).

A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa consiste en diferentes unidades de monosacáridos. Además, las cadenas de polímeros de hemicelulosa tienen ramas cortas y son amorfos. Debido a la morfología amorfa, la hemicelulosa es parcialmente soluble en agua. La hemicelulosa deriva principalmente de las cadenas de azúcares pentosa, y actúa como el material de cemento para mantener unida la celulosa y la fibra (Demirbas, 2008b). Es fácilmente hidrolizable por disolución en ácido o base. La hemicelulosa es un complejo de heteropolímeros, compuestos que contienen grupos carboxilo, los que pueden ser utilizados como sitios de adsorción para especies con carga positiva (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

La lignina tiene una estructura aromática de un polímero tridimensional con aparente peso molecular infinito, y no es soluble en agua. En su matriz contiene una diversidad de grupos funcionales como carbonilos e hidroxilos, los que le otorgan una gran polaridad a la macromolécula de lignina. La lignina tiene una fuerte resistencia a las reacciones químicas. Sus funciones consisten en proporcionar fuerza estructural, y protegen las plantas contra la degradación. La lignina junto con la hemicelulosa actúa como agente de cementación de la matriz de fibras de celulosa en las estructuras de las plantas (Demirbas, 2009).

La pectina es una mezcla compleja de polisacáridos que se encuentran en el medio de la laminilla de la pared celular. La estructura de la pectina es difícil de determinar debido a que puede cambiar durante el aislamiento de las plantas, almacenamiento y procesamiento del material vegetal. Además, los compuestos principales pueden contener impurezas. Los componentes principales de las pectinas contienen grupos carboxílicos (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

Los extractos son las sustancias orgánicas que tienen bajo peso molecular y son solubles en solventes neutros. La resina (combinación de los componentes como terpenos, lignanos y otros compuestos aromáticos), grasas, ceras, ácidos grasos y alcoholes, terpenos, taninos y flavonoides se clasifican como extractos (Demirbas, 2009; Demirbas, 2008b).

La celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina contienen grupos funcionales carboxilo. Estos y otros grupos funcionales (por ejemplo, fenoles, aminas, sulfatos, etc.) presentes en la biomasa de los residuos agrícolas tienen afinidad por los iones de los metales pesados, formando complejos de metales o quelatos. El mecanismo de biosorción del proceso incluye complejización, interacción electrostática como también intercambio iónico (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

La elección de un adsorbente adecuado para remover ciertos contaminantes es un problema complejo. Por ejemplo, si se emplea la adsorción para remover metales del agua, muchos detalles deben ser considerados, tales como: las propiedades químicas del soluto y las propiedades físico-químicas del material adsorbente. Los sólidos presentes en medio acuático pueden ser polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos con grupos funcionales reactivos en su superficie, los cuáles dan lugar a una gran variedad de interacciones por formación de complejos superficiales diversos (Demirbas, 2008a). Por lo tanto, la composición química de los biosorbentes es un factor clave para entender cuáles son los posibles grupos funcionales que son capaces de secuestrar el analito de las soluciones acuosas (adaptado de García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

Debido a la heterogeneidad de biosorbentes lignocelulósicos es necesario realizar experimentos de equilibrio, cinética y flujo a través de columnas para seleccionar un adsorbente adecuado como también las condiciones óptimas de operación (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

### ***Bagazo de Agave salmiana***

Los agaves pertenecen a la familia Agavaceae y son plantas suculentas, con hojas dispuestas en espiral formando una roseta (Peña-Alvarez *et al.*, 2004). El género agave (*sensu stricto*) es endémico de América y de sus aproximadamente 200 especies, 150 (75 %) se encuentran en México. En este país los agaves han tenido y tienen una gran importancia económica y cultural en diversos pueblos, que los han aprovechado durante siglos como fuente de alimento, bebida, combustible, cobijo, medicina, ornamentación, fibras duras extraídas de las hojas (ixtle), abono, construcción de viviendas y elaboración de implementos agrícolas, entre otros usos (García-Mendoza, 2007; Martínez-Salvador *et al.*, 2005).

La especie de agave de interés a los fines de este trabajo es el comúnmente denominado Maguey pulquero. Existen diversas formas y variedades mencionadas en la literatura, siendo las más ampliamente reconocidas *Agave salmiana* var. *angustifolia* y *Agave salmiana* var. *Crassispina* (Imagen 2). Esta última también llamada *A. crassispina* Trelease, tiene menos hojas y de menor tamaño, de 17 a 25 cm de ancho y de 61 a 90 cm de largo, correspondiendo a la forma silvestre

ampliamente presente en los estados mexicanos de San Luis Potosí, Puebla y Oaxaca (Irish e Irish, 2000; Martínez-Salvador *et al.*, 2005).



**Imagen 2.** *Agave salmiana* var. *Crassispina*.

Fuente: Irish e Irish (2000).

Los agaves son plantas xerófitas perennes con hojas dispuestas en espiral y arregladas en rosetas en el ápice de un tallo, el cual puede ser corto y apenas sobrepasar unos centímetros del suelo, o bien, ser largo y erecto, pudiendo llegar a medir hasta tres metros de altura. Las hojas por lo general son suculentas, fibrosas y con base dilatada y carnososa (García-Mendoza, 2007). Esta especie de agave en particular, es una planta de gran tamaño con grandes hojas curvadas. Este tipo de planta produce pocos vástagos, mide de 1.5 a 1.8 metros de altura y entre 3 a 4 metros de ancho. La roseta cuenta con 20 a 30 hojas. Las hojas tienen entre 25 y 36 cm de ancho, y 1 a 2 metros de largo, variando de verde oscuro a gris glauco. Son gruesas, duras, lisas o ligeramente rugosas, son carnosas y con hojas gruesas e hinchadas en la base. Las hojas son acalanadas a lo largo de su longitud y se pliegan profundamente en las puntas. La espina terminal es larga, 5 a 10 cm, fuerte, de marrón envejeciendo a gris. Se propaga mediante semillas o por la remoción de los vástagos. Con respecto al florecimiento, la inflorescencia es una panícula fuerte de 7 a 8 m de altura con 15 a 20 ramas. Las flores son amarillas teñidas con rojo en el capullo (Irish e Irish, 2000).

En cuanto a su distribución es conocida en forma silvestre y cultivada en los estados de San Luis Potosí, Hidalgo y Puebla, al oeste a través de Guanajuato y Michoacán, y al sur a través de la capa superficial superior ciudad de México y Querétaro (Irish e Irish, 2000) (Imagen 3).



**Imagen 3.** Distribución geográfica de la especie *Agave salmiana* en México.

Fuente: Elaboración propia.

Es la principal especie usada para la producción del pulque en México, y provee más de tres cuartos de la producción de pulque en la región (Irish e Irish, 2000). Este consiste en una bebida fermentada producida a partir de la savia. Esta savia dulce también era consumida directamente como una bebida llamada aguamiel. Internacionalmente los agaves son mejor conocidos como la bebida destilada mescal o mezcal producida a partir de *Agave salmiana* (Nobel, 1998). El proceso de fabricación del pulque consiste en la recolección de la "piña", el tallo de la planta de Agave cuyas hojas son eliminadas, seguido por la cocción en un horno para convertir los polisacáridos (inulina) a una mezcla principalmente de fructosa y glucosa. El pulque se obtiene entonces por la fermentación del jugo obtenido del agave, por una sucesión compleja de levaduras y bacterias que producen etanol, una diversidad de compuestos químicos y algunos polímeros que le dan una consistencia pegajosa a la final del producto. El bagazo constituye el material sólido residual remanente luego de la cocción de la piña (Peña-Alvarez *et al.*, 2004).

### **FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN**

En el proceso de adsorción se produce la acumulación de partículas disueltas en un solvente en la superficie de un adsorbente. Cuando un adsorbente se deja en contacto con una solución, la cantidad de soluto adsorbido aumenta en la superficie del adsorbente y disminuye en el solvente. En el proceso de adsorción, la fuerza conductora es el gradiente de concentración y los adsorbatos son transportados hacia el adsorbente por difusión hasta que después de algún tiempo se alcanza un equilibrio de adsorción, cuando el número de moléculas que dejan la superficie del adsorbente es igual al número de moléculas que la superficie adsorbe (Tebbutt, 1990; García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

Todo proceso de adsorción en adsorbentes puede ser descrito por un mecanismo de tres etapas consecutivas que determinan la cinética de adsorción (Dabrowski, 2001):

- Transferencia de masa externa del soluto desde la solución a través de la capa limitante hacia la superficie del adsorbente (*difusión de la película*);
- Difusión del soluto a través de la matriz sólida del adsorbente (difusión intrapartícula), asociada con la transferencia de masa interpartícula (difusión por el volumen del poro o *difusión superficial*);
- *Adsorción de las moléculas del soluto en los sitios activos* (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

El último paso es considerado como una reacción de equilibrio, siendo esta última etapa rápida. La resistencia de la capa limitante va a estar afectada por la tasa de adsorción y el incremento del tiempo de contacto, con el que se reduce la resistencia e incrementa la movilidad del colorante durante el proceso de adsorción (Abd El-Latif *et al.*, 2010). Para un proceso de adsorción sólido-líquido, la transferencia del soluto está caracterizada usualmente por transferencia de masa externa (difusión de la capa limitante) o la difusión intraparticular o ambas. La tasa total de adsorción va a ser controlada por la etapa más lenta, ya sea difusión de la película o difusión del poro (Vadivelan y Kumar, 2005).

La adsorción afecta la carga superficial de las partículas en suspensión y coloides, influyendo sobre su agregación y transporte. La adsorción es un proceso complejo que está en función de diversas interacciones electrostáticas y no electrostáticas (Demirbas, 2008a). Además, las velocidades de los procesos y la precipitación e intercambio iónico, dependen de la reactividad de las superficies y de las estructuras superficiales a niveles atómicos y moleculares (Galvín, 2003).

Un entendimiento completo de los procesos de adsorción requiere que la interacción entre el soluto y la superficie sea caracterizada en términos de propiedades físicas y químicas fundamentales del soluto, sorbente y solvente. Hay que tener en cuenta que no sólo es importante la interacción entre el soluto y la superficie, sino también los posibles pares de interacciones entre la superficie, el solvente y el soluto (Stumm, 1987).

Las interacciones intermoleculares de importancia en la química superficial acuática son:

- A. Reacciones químicas con la superficie
  - a. Hidrólisis,
  - b. Complejización,
  - c. Intercambio de ligandos,
  - d. Formación de enlaces de hidrógeno.
- B. Interacciones eléctricas en la superficie
  - a. Interacciones electrostáticas,

- b. Interacciones de polarización.
- C. Interacciones con el solvente
  - a. Expulsión hidrofóbica.

(Stumm, 1987).

La adsorción puede ser clasificada como adsorción física o química, dependiendo de la naturaleza de las fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente. El grado en el cuál un sitio puede ser usado por un compuesto determinado depende de la fuerza del enlace y de la concentración, en comparación con el compuesto que está ocupando el sitio (Vieira y Volesky, 2000).

La adsorción física incluye sólo fuerzas relativamente débiles, mientras que en la adsorción química se forma un enlace químico (García Reyes, 2009; Allen y Koumanova, 2005). En los casos donde la adsorción es debida a la debilidad de las fuerzas de van der Waals, se denomina adsorción física (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). La adsorción física es un proceso rápido causado por un mecanismo de unión no específico como las fuerzas de van der Waals (por ejemplo, interacción electrostática), hidrógeno y dipolo-dipolo, siendo las fuerzas de van der Waals el mecanismo más común por medio del cual el adsorbato es removido en el tratamiento de aguas (García Reyes y Rangel-Méndez, 2009; Allen y Koumanova, 2005; Erbil, 2006). Las fuerzas de van der Waals y las fuerzas electrostáticas de Coulomb corresponden generalmente a los mecanismos en los procesos de adsorción (François, 1991). En la mayoría de los casos la adsorción física es fácilmente reversible. La adsorción física está acompañada por el decrecimiento de la energía libre y en la entropía de adsorción del sistema, por lo que el proceso es exotérmico (Dabrowski, 2001).

Por otro lado, puede existir una unión química entre el adsorbente y la molécula del adsorbato, denominándose este tipo de adsorción quimisorción (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). La adsorción química ocurre cuando fuerzas inter partícula están presentes entre el adsorbato y el adsorbente debido a un intercambio de electrones, por ejemplo enlaces covalentes y iónicos. La quimisorción se considera irreversible en la mayoría de los casos (Allen y Koumanova, 2005). Contrario a la fisiosorción, la quimisorción ocurre sólo en la monocapa (Dabrowsky, 2001). En el caso de los enlaces covalentes, los sitios ocupados están teóricamente disponibles (Vieira y Volesky, 2000). El comportamiento de adsorción de los colorantes tiende a ser de naturaleza química más que de naturaleza física (Chandrasekhar y Pramada, 2006).

El intercambio iónico es básicamente un proceso químico reversible, donde un ión de una solución de iones es intercambiado por otro ión de carga similar ligado a una superficie sólida (Gupta y Suhas, 2009). Sí el proceso de adsorción de una o varias especies iónicas va acompañado de la desorción simultánea de una cantidad equivalente de especies iónicas, este proceso se considera como intercambio iónico (Dabrowski, 2001). Uddin *et al.* (2009) evaluó la potencialidad de residuos de hojas de té para remover colorantes catiónicos (AM) de soluciones

acuosas y concluyeron luego de realizar estudios de desorción, que el mecanismo de adsorción fue intercambio iónico, siendo un proceso reversible. En el caso de uniones electrostáticas, el sitio sólo está disponible si el compuesto está ionizado (Vieira y Volesky, 2000).

### *Isotermas de adsorción*

El análisis y diseño del proceso de adsorción requiere de equilibrios de adsorción para comprender mejor el proceso de adsorción. El equilibrio de adsorción proporciona datos fisicoquímicos fundamentales para evaluar la aplicabilidad del proceso de adsorción como una unidad operación (Uddin *et al.*, 2009). El equilibrio de adsorción se rige por varios factores tales como la naturaleza del adsorbato y el adsorbente, así como la composición de la solución, el pH y la temperatura (Doğan *et al.*, 2008). La capacidad teórica de adsorción de un compuesto por medio de un material adsorbente se calcula empleando isotermas de adsorción (Metcalf & Eddy, 1998). El análisis de las isotermas de adsorción es complejo debido a la heterogeneidad estructural y energética de las superficies sólidas, lo que es característico de un gran número de adsorbentes utilizados en la práctica (Dabrowski, 2001).

Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular, lo que puede ser calculado a partir de las isotermas de adsorción (Gupta y Suhas, 2009). La isoterma de adsorción indica cómo las moléculas del analito en cuestión se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida, cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (Hameed *et al.*, 2007). Los datos empleados para obtener isotermas pueden ser empleados en diferentes modelos con la finalidad de encontrar un modelo que sea adecuado y se ajuste al sistema estudiado (Arami *et al.*, 2005). Generalmente, las isotermas de adsorción más empleadas son las de Langmuir y la de Freundlich. Estos modelos utilizan parámetros que reflejan la naturaleza del adsorbente y pueden emplearse para comparar el rendimiento del proceso de biosorción (Sanchez *et al.*, 2008).

Las isotermas de adsorción describen cómo los adsorbatos interactúan con los adsorbentes, factor crítico para optimizar el uso de adsorbentes (Bulut y Aydin, 2006). Las isotermas reflejan el proceso de equilibrio en el cuál el analito que se une al sorbeto está en un estado de equilibrio con las especies iónicas que permanecen disueltas en la solución. La expresión gráfica de las isotermas es un gráfico que relaciona la adsorción del analito por el sorbente, y su concentración residual. Una isoterma empinada desde el origen a bajas concentraciones residuales del adsorbente es altamente deseable ya que indica alta afinidad del sorbente por las especies sorbidas (Volesky, 1990).

Las isothermas de Langmuir y de Freundlich son aplicables a los sistemas de adsorción. Con los datos de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir se pueden estudiar las isothermas de adsorción de los colorantes. Los datos experimentales fueron analizados por los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Las constantes de las isothermas se calculan mediante análisis de regresión lineal (Hameed y Hakimi, 2008a). La aplicabilidad de las ecuaciones de las isothermas se compara considerando los coeficientes de correlación,  $R^2$  (Hameed *et al.*, 2009; Chandrasekhar y Pramada, 2006). El coeficientes de correlación entre los datos experimentales y teóricos proporcionará el modelo de mejor ajuste (Ho *et al.*, 2000).

La mejor manera de valorar dos bioadsorbentes es a través de su isoterma de adsorción. Es importante mencionar que las condiciones en el equilibrio, al menos pH de la solución y temperatura, deben ser especificadas para comparar la capacidad de adsorción de diversos adsorbentes para ciertos adsorbatos. Las isothermas sólo se pueden comparar cuando se obtienen bajo las mismas condiciones, ya que la capacidad de adsorción de la biomasa varía al modificar estos parámetros (Sanchez *et al.*, 2008; García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Sin embargo, estos modelos son sólo funciones matemáticas que difícilmente reflejan los mecanismos de sorción (Volesky, 2003). Los efectos de los parámetros experimentales, tales como la concentración inicial del colorante, el tiempo de contacto, la dosis absorbente, el pH inicial, la temperatura, son los parámetros más efectivos en la adsorción de colorantes (Demirbas, 2008a).

### *Fundamentos isoterma de Langmuir*

La isoterma de Langmuir se basa en un modelo muy simple en el que se considera una superficie idealmente limpia y homogénea, energética y estructuralmente, sin considerar las interacciones entre las moléculas adsorbidas. Este modelo aplicable tanto a la interfase sólido-líquido como a sólido-gas. El equilibrio de adsorción representa el punto de saturación alcanzado en el que no puede haber más adsorción. Por lo tanto, la isoterma de Langmuir alcanza una meseta en el punto de saturación (Doğan *et al.*, 2008). Este modelo de isoterma se basa en los siguientes supuestos:

- La adsorción ocurre en sitios específicos del adsorbente y todos los sitios son idénticos.
- La energía de interacción de adsorción es independiente de la cantidad de sitios ocupados alrededor.
- Sólo un adsorbato ocupa cada sitio, y una vez que se forma una monocapa y todos los sitios del adsorbente son ocupados, la adsorción cesa (Erbil, 2006).

Los sitios de adsorción están suficientemente alejados entre sí, de manera que las moléculas de adsorbato contiguas no se ejercen ninguna influencia. Asume que todos los sitios

activos son equivalentes y tienen la misma afinidad para el adsorbato, que la adsorción en un sitio no afecta la adsorción en otro sitio adyacente, y que la adsorción permite la acumulación hasta la formación de una monocapa.

La isoterma de Langmuir puede ser representada mediante la siguiente expresión:

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

donde  $C_e$  es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L),  $Q_e$  es el equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg g<sup>-1</sup>),  $Q_{m\acute{a}x}$  es la máxima capacidad de adsorción, y  $b$  es la energía relativa de adsorción, relacionada con la afinidad de los sitios activos por los cationes del analito (L mg<sup>-1</sup>).

La ecuación de linealizada de Langmuir se presenta a continuación:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x} b} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (2)$$

donde  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) es la concentración de la solución de colorante en el equilibrio, y  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) es la masa de colorante adsorbido por gramo de adsorbente.  $Q_{m\acute{a}x}$  es la masa de colorante que 1 g de adsorbente puede adsorber cuando la monocapa está completa, y  $b$  es la constante de la isoterma para una particular combinación de adsorbato-adsorbente (parámetro que refleja la afinidad del adsorbente por el adsorbato).  $Q_{m\acute{a}x}$  y  $b$  son calculados a partir de las pendientes ( $1/ Q_{m\acute{a}x}$ ) y ordenadas ( $1/b Q_{m\acute{a}x}$ ) de las rectas lineales de  $C_e/Q_e$  (García-Reyes y Rangel-Méndez; Sanchez *et al.*, 2008).

Hameed *et al.* (2009), Arami *et al.* (2005), ALzaydien (2009) hacen referencia a una característica esencial de la isoterma de Langmuir que puede ser expresada por una constante adimensional,  $R_L$ , llamada parámetro de equilibrio o factor de separación, representada por la ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (3)$$

donde  $C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) es la máxima concentración inicial de adsorbente, y  $b$  (L mg<sup>-1</sup>) es la constante de Langmuir. El parámetro  $R_L$  indica la naturaleza de la forma de la isoterma en función a:

$R_L > 1$	<i>Adsorción no favorable</i>
$0 < R_L < 1$	<i>Adsorción favorable</i>
$R_L = 0$	<i>Adsorción irreversible</i>
$R_L = 1$	<i>Adsorción lineal</i>

Si bien datos termodinámicos son necesarios para determinar si el mecanismo del proceso es quimisorción o fisisorción, los valores de  $R_L$  pueden dar una aproximación (Chandrasekhar y Pramada, 2006).

### *Fundamentos isoterma de Freundlich*

La isoterma de Freundlich es uno de los modelos empíricos de isothermas de adsorción más antiguos, desarrollado por Freundlich en 1907. La isoterma de Freundlich ha sido empleada para una amplia gama de superficies heterogéneas, incluidas las de carbón activado, sílice, arcillas, biosorbentes y polímeros (Doğan *et al.*, 2008). Es útil para la adsorción en soluciones líquidas (Erbil, 2006). La isoterma de Freundlich es representada según la Ec.(4):

$$Q_e = kC_e^{1/n} \quad (4)$$

donde  $Q_e$  es la cantidad adsorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración de equilibrio del adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ), y  $k$  y  $n$  son constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción y la afinidad del adsorbente por el adsorbato; y la intensidad de adsorción, respectivamente (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009; Sanchez *et al.*, 2008).

La ecuación de Freundlich fue linealizada de la siguiente manera:

$$\log(Q_e) = \log(k) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (5)$$

donde  $Q_e$  es la cantidad de colorante ácido adsorbido por unidad de peso de adsorbente,  $C_e$  es la concentración de equilibrio, y  $k$  y  $n$  son constantes empíricas y sus valores son obtenidos del intercepto ( $\log k$ ) y las pendientes ( $1/n$ ) de la resta lineal de  $\log(Q_e)$  versus a  $\log C_e$  (Demirbas, 2008a).  $1/n$  es el factor de heterogeneidad del adsorbente y el valor de  $1/n$  indica la distribución relativa de los sitios de energía y depende de la naturaleza y la fuerza del proceso de adsorción (Doğan *et al.*, 2008). Además es una medida de la intensidad de adsorción o de la

heterogeneidad de la superficie (Hameed *et al.*, 2007). La heterogeneidad de la superficie se debe a la existencia de bordes de cristal, al tipo de cationes, a las cargas superficiales, a los grupos de modificación superficiales, y al grado de cristalinidad de la superficie (Doğan *et al.*, 2008). Este valor de  $1/n$  oscila entre 0 y 1, haciéndose más heterogénea la superficie a medida que este valor se acerca a cero. Un valor de  $1/n$  por debajo de uno indica un isoterma de Langmuir, mientras que un valor de  $1/n$  por encima de uno es indicativo de una adsorción cooperativa (Hameed *et al.*, 2007), por tanto indica una adsorción favorable (Bulut y Aydin, 2006). Esta isoterma proporciona como representación gráfica una curva cóncava exponencial respecto de la abscisa (Erbil, 2006).

### ***Mecanismos de adsorción de colorantes en diversos biosorbentes***

La clarificación de los mecanismos de adsorción no es sencilla debido a la compleja naturaleza de los biosorbentes (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Slokar y Le Marechal (1997) plantea que la decoloración del agua por biomasa viva o muerta ocurre por dos mecanismos, adsorción e intercambio iónico. Los mecanismos de adsorción implican enlaces químicos e intercambio iónico. Pueden ser explicados por la presencia de distintas interacciones como tales como la formación de complejos / quelatos, intercambio iónico debido a la ionización de superficie y enlaces de hidrógeno. Algunos de los cambios estructurales en los colorantes y el adsorbente ocurren durante la adsorción (Demirbas, 2008a; Gupta y Suhas, 2009).

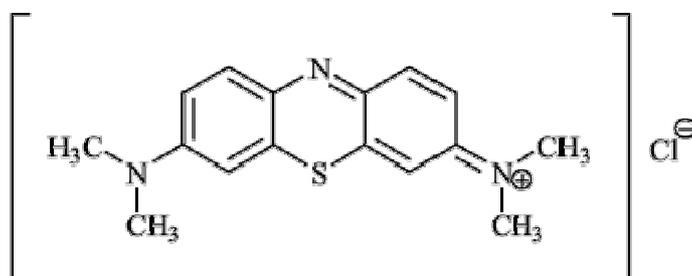
Los colorantes reactivos, por ejemplo, se adsorben a sustratos por una reacción química que forma un enlace covalente entre la molécula de colorante y la de la fibra en el caso de materiales lignocelulósicos. Así, el colorante se convierte en una parte de la fibra y es mucho menos probable que sea eliminado en comparación con los colorantes que se adhieren por adsorción. La característica más importante de colorantes reactivos es la formación de enlaces covalentes con el sustrato que va a ser colorido. Así, el colorante forma un enlace químico con la celulosa, que es el principal componente de las fibras de algodón (Demirbas, 2008a).

Los grupos funcionales presentes en la superficie de los componentes de los materiales lignocelulósicos desempeñan un rol fundamental en el proceso de sorción. La ionización o protonización de los grupos funcionales está en función de su valor de  $pK_a$  y del pH del medio. Cuando el  $pH = pK_a$ , la cantidad de grupos protonados y ionizados es la misma; cuando  $pH > pK_a$ , la cantidad de grupos ionizados es mayor, expresando el sorbente carga superficial negativa; mientras que cuando  $pH < pK_a$ , la cantidad de grupos funcionales protonados es mayor y la superficie del material sorbente expresa carga positiva atrayendo aniones (adaptado de Dávila-Jiménez *et al.*, 2009).

### Remoción de azul de metileno por biosorbentes en soluciones acuosas

En el presente trabajo el azul de metileno (AM) fue seleccionado como un compuesto modelo, a fin de evaluar la capacidad del bagazo de *Agave salmiana* para eliminar compuestos orgánicos y, más precisamente, colorantes básicos de soluciones acuosas. El analito es un compuesto aromático heterocíclico que es empleado extensamente en estudios de adsorción debido a su alta capacidad de ser adsorbido en materiales sólidos (Oliveira *et al.*, 2008; Chandrasekhar y Pramada, 2006; Uddin *et al.*, 2009; Rafatullah *et al.*, 2010). La investigación demuestra que numerosos factores del adsorbente y el adsorbato afectan el grado y la capacidad de adsorción tales como: la estructura del colorante, su tamaño y forma molecular, tanto como la concentración y la carga. La difusión del colorante en la solución y dentro de la estructura del adsorbente va a estar afectados por estos y otros parámetros como la estructura de los poros, el pH de la solución, el tamaño de partícula y la temperatura, entre otros. La química superficial y la distribución de los sitios de adsorción juegan un rol significativo en el proceso de adsorción (Allen y Koumanova, 2005).

El azul de metileno tiene una estructura química compleja, resistente a la decoloración por exposición a la luz y al agua (Oliveira *et al.*, 2008). La estructura de este colorante catiónico o básico es la siguiente:



**Imagen 4.** Estructura de la molécula de azul de metileno.

Fuente: Doğan *et al.* (2008).

La estructura del colorante contiene un grupo amino secundario. La fracción aromática del azul de metileno contiene átomos de nitrógeno y azufre. Los grupos dimetilamino están unidos a la unidad aromática. La fracción aromática es plana y la molécula está cargada positivamente. El azul de metileno tiene una carga neta positiva por lo que sería favorablemente adsorbido por fuerza electrostática en una superficie con carga negativa (Doğan *et al.*, 2008).

**Tabla 3.** Características técnicas del azul de metileno.

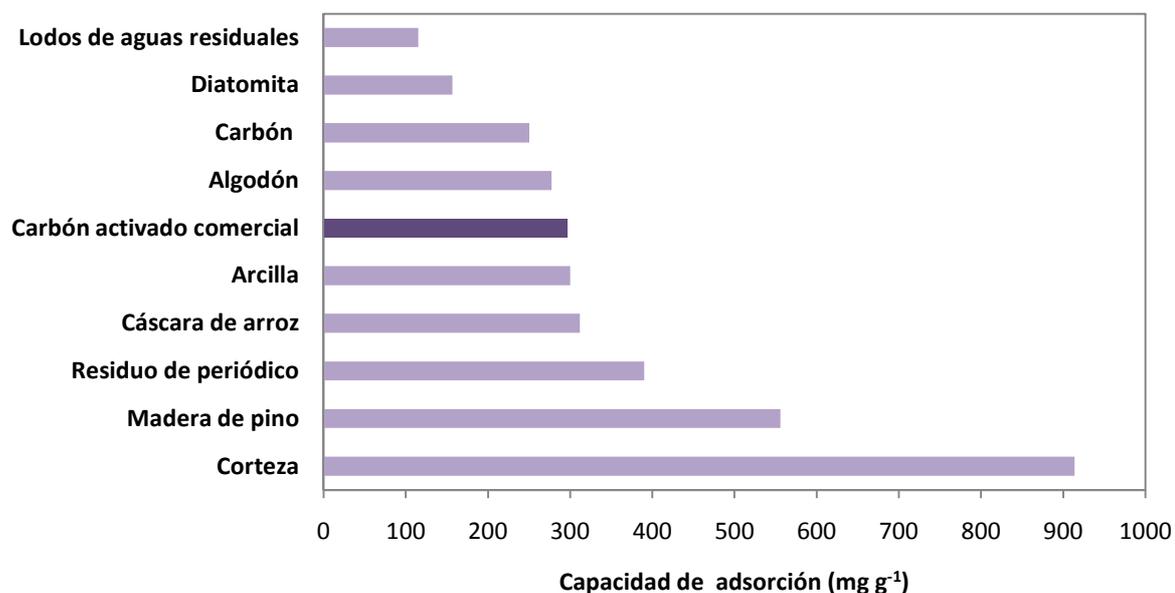
<b>AZUL DE METILENO</b>		
<b>Nombre genérico</b>	Azul básico 9 Azul solvente 8	
<b>Nombre químico</b>	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro de fenazationio Cloruro de tetrametilitionina	
<b>Número CAS</b>	[61-73-4]	
<b>Colour Index (C.I.)</b>	52015	
<b>Clase</b>	Tiazina	
<b>Ionización</b>	Básico	
<b>Fórmula química</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
<b>Peso molecular</b>	319.86 g/mol	
<b>Solubilidad en agua</b>	3.55 %	
<b>Solubilidad en etanol</b>	1.48 %	
<b>pH</b>	3 - 4.5 (solución acuosa al 1 % a 25 °C)	
<b>Punto de fusión</b>	100 °C	
<b>Longitud de onda de máx. absorción</b>	665 nm	
<b>Dimensiones de la molécula</b>	<b>Longitud</b>	16.9 Å
	<b>Amplitud</b>	7.4 Å
	<b>Espesor</b>	3.8 Å

Fuente: Rojas (2010); Doğan *et al.* (2008); Chandrasekhar y Pramada (2006).

Los colorantes básicos en general son empleados para colorear papel, poliacrilonitrilo, nylon modificados, poliéster modificado, y se usan en medicina para diversas aplicaciones. Originalmente se usaban para la seda, la lana y el algodón. Estos colorantes solubles en agua liberan cationes coloreados en la solución, razón por la cual reciben este nombre (Gupta y Suhas, 2009). En el caso del azul de metileno, el colorante es empleado para ciertos usos médicos en grandes cantidades, y es ampliamente utilizado para coloración de papel, teñido de lanas y algodón, colorante temporal de cabello, y para la coloración de fibras textiles sintéticas (Uddin *et al.*, 2009; Han *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2005a; Oliveira *et al.*, 2008). Aunque el azul de metileno no

es muy peligroso, puede causar efectos perjudiciales (Uddin *et al.*, 2009; Doğan *et al.*, 2008; Hameed *et al.*, 2007). La exposición aguda al azul de metileno produce aumento de la frecuencia cardíaca, vómitos, shock, formación de cuerpos de Heinz, cianosis, ictericia y tetraplejia y necrosis de los tejidos en humanos (Uddin *et al.*, 2009; Hameed *et al.*, 2007). Considerando estudios realizados con animales, el azul de metileno sólido presenta una DL<sub>50</sub> de 1180mg/kg (oral, rata) y DL<sub>50</sub> de 3500 mg/kg (oral, ratón) (Winkler, 2011), refiriéndose a la cantidad de sustancia necesaria por kilo de peso del animal para matar al 50 % de la población. Por esta razón la eliminación de este compuesto de los efluentes resulta de importancia.

Las características de adsorción del azul de metileno en diversos adsorbentes han sido ampliamente investigadas para fines de purificación y separación, haciéndose hincapié en el comportamiento de adsorción por carbón activado. En la Figura 2 se comparan las capacidades de adsorción del analito por diversos materiales adsorbentes. Igualmente, la cinética y las isotermas de adsorción de equilibrio para el azul de metileno en adsorbentes no-convencionales y de bajo costo fue ampliamente investigada por diferentes investigadores (Crini, 2006; Demirbas, 2008a; Doğan *et al.*, 2008; Hameed *et al.*, 2009).



**Figura 2.** Comparación de máxima capacidad de adsorción de azul de metileno por materiales adsorbentes de bajo costo y carbón activado comercial.

Fuente: Modificado de Crini (2006).

## ***Hipótesis***

El bagazo de *Agave salmiana* pretratado podría resultar eficiente en sorber ciertos colorantes en soluciones acuosas, a partir de la interacción de los mismos con los grupos funcionales superficiales del biosorbente propuesto.

## ***Justificación de la investigación***

Los materiales lignocelulósicos son generados en considerables cantidades en países agrícolas alrededor del mundo. Los residuos o productos secundarios incluyen el bagazo de la caña de azúcar, cáscara de arroz, cáscara de maní, etc. cada uno de los diversos residuos agrícolas es sometido a diversos usos, o bien, es eliminado como residuo.

En el caso de los residuos del bagazo de agave (*Agave salmiana*), se trata de un residuo lignocelulósico generado por la industria del mezcal, produciendo problemas ambientales ya que se quema o se almacena inapropiadamente (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Como ventaja, estos materiales lignocelulósicos presentan una amplia disponibilidad a nivel local y a partir de ellos se pueden obtener productos de valor agregado mediante su reciclaje, ya que de otra manera hubieran sido considerados residuos. De este modo, una alternativa viable para estos residuos podría ser su empleo como materia prima para la producción de materiales adsorbentes, o dicho de otro modo, para emplearlo como biosorbente, contribuyendo a una disposición favorable de los mismos. Las motivaciones de este estudio hacen hincapié en evaluar la capacidad de este material para adsorber compuestos orgánicos (tinturas), otorgándoles un uso beneficioso y un destino final adecuado.

## ***Objetivo general***

A partir de este trabajo se busca determinar la viabilidad del uso del residuo agroindustrial obtenido a partir de la industria mezcalera para adsorber compuestos orgánicos en soluciones acuosas.

De este modo se define como objetivo evaluar la *potencialidad* del empleo de un residuo lignocelulósico como es el bagazo de agave (*Agave salmiana*) como biosorbente para la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas, aprovechando su disponibilidad, otorgándole valor agregado y una mejor alternativa para su uso.

### Objetivos específicos

- Detectar la capacidad de adsorción del analito en soluciones acuosas mediante el biosorbente bagazo de *Agave salmiana*. La capacidad de adsorción determinada experimentalmente, podrá proporcionar una idea sobre la eficiencia del bagazo de *Agave salmiana* como biosorbente para eliminar colorantes básicos.
- Comparar la capacidad de adsorción del bagazo de *Agave salmiana* con adsorbentes comerciales empleando telas de carbón activado (TCA) y CAG F-400.
- Evaluar el efecto del pH y la temperatura en la capacidad de adsorción del analito.
- Identificar ventajas e inconvenientes asociados al adsorbente propuesto en función al analito estudiado.
- Comparar la capacidad de adsorción del bagazo de *Agave salmiana* con otros materiales lignocelulósicos tales como sorgo y avena. Identificar ventajas que presenta el material sorbente propuesto sobre otros biosorbentes.
- Proveer datos e información respecto al uso del bagazo de *Agave salmiana* como material residual agrícola para la adsorción de compuestos orgánicos en efluentes.
- Proponer una alternativa viable para implementar materiales de desecho agrícola como adsorbentes de bajo costo para la eliminación de colorantes del agua.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

La capacidad de adsorción es altamente dependiente de la concentración. El pretratamiento químico del material puede incrementar la capacidad de adsorción y mejorar la eficiencia de adsorción del colorante. En ocasiones, la adsorción por parte de materiales adsorbentes es fuertemente dependiente del pH. Así, los efectos de los diversos parámetros experimentales sobre la adsorción del colorante son el pH de la solución, la concentración del colorante, la dosis de adsorbente, la fuerza iónica y tiempo de contacto; de los cuáles los dos primeros parámetros serán analizados (Demirbas, 2008a).

### *Pretratamiento y caracterización del material*

El bagazo se obtuvo a partir de los residuos agrícolas de una mezcalera cercana a la zona de San Luis Potosí, México. A este material no le fue atribuida ninguna utilidad, convirtiéndose en una fuente de residuos importante por las altas cantidades que se generan del mismo (5.296 Tn/año) (Nieto-Delgado *et al.*, 2009).

El bagazo obtenido, fue cortado en fibras de 5 a 10 mm (Imagen 5). La determinación del tamaño de las fibras se basó en otros trabajos que emplearon materiales similares para remover colorantes de agua (García-Reyes y Rángel-Méndez, 2009; Achak *et al.*, 2009).



**Imagen 5.** Fibras de bagazo de *Agave salmiana* (5 a 10 mm).

Fuente: Elaboración propia.

Posterior a la unificación de tamaño de la fibra, el material fue lavado cinco veces con agua destilada para remover suciedad e impurezas, procedimiento necesario para asegurar que el azul de metileno no sea adsorbido por impurezas y que las determinaciones de concentración del analito no sean afectadas por el color liberado por el biosorbente. Después de este lavado con agua destilada, el bagazo se lavó con HCl 0.1 N cinco veces, para acondicionar la superficie del

biosorbente y contribuir en mayor medida a la adsorción del analito. Finalmente, el material se lavó con agua desionizada hasta alcanzar valores de pH cercanos a 7. De esta manera el material procedió a secarse en estufa a 50 °C durante 24 hs, para proceder luego a su almacenamiento hasta ser empleado en los experimentos.

A los fines de comparar la capacidad de adsorción del material biosorbente propuesto con otros materiales lignocelulósicos se emplearon sorgo y avena. Estos materiales recibieron el mismo pretratamiento y unificación de tamaño que el agave. Se aplicaron las mismas condiciones experimentales definidas más adelante. Además, se utilizaron Telas de Carbón Activado (TCA; KothMex) elaborada a partir de poliacrilonitrilo y el carbón activado granular F-400 (Calgon) para realizar la comparación entre los biosorbentes y un carbón activado comercial.

### *Soluciones químicas*

Se preparó una solución stock de azul de metileno de 120 ppm, disolviendo 0.06 g de azul de metileno (LOT NO. 033633, Fischer Scientific) en polvo en 500 ml de agua desionizada. Las diferentes soluciones problema fueron preparadas por dilución de la solución stock a las concentraciones deseadas. Para ajustar el pH se empleó HCl 0.1 N (HYCEL) y NaOH 0.1 N (HYCEL).

### *Experimentos de adsorción*

Para seleccionar un adsorbente que tenga una capacidad máxima de adsorción del adsorbato, se requiere realizar ensayos de equilibrio de adsorción (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

La naturaleza de la reacción de adsorción se puede describir al determinar la capacidad de adsorción (masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente) con la concentración de equilibrio de soluto que permanece en solución, a una temperatura constante. Tal reacción se conoce como una isoterma de adsorción y de esta manera el fenómeno de adsorción se describe en términos de isotermas (Tebbutt, 1990; Galvín, 2003).

Los experimentos de adsorción se realizaron en lote (batch) debido a la simplicidad de esta técnica. En este procedimiento se emplearon tubos de polipropileno de 50 ml conteniendo 40 ml de soluciones de azul de metileno a diferentes concentraciones en un rango de 10 a 120 mg L<sup>-1</sup>, y dosis fijas de material adsorbente de 100 mg en cada tubo de polipropileno. Los tubos se recubrieron con papel aluminio para evitar la fotodegradación que puede ocurrir por la acción catalítica del contenido mineral presente en el material bajo la luz ultravioleta natural a temperatura

ambiente, o por la generación eventual de radicales libres durante el proceso de adsorción (Nunes *et al.*, 2009).

Si bien, la configuración ideal en procesos de adsorción continua es el empleo de lecho empacado de flujo continuo (similar al empleado para intercambio iónico) para evaluar el rendimiento del sorbente mediante curvas de rompimiento y curvas de elución (ambas están en función de parámetros de flujo en la columna, equilibrio de adsorción y factores relacionados con el transporte de masa) (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009), en función a los objetivos de este trabajo la operación continua no es examinada. Los tubos fueron colocados en un baño de acrílico con recirculador a temperaturas definidas de 25 y 35 °C, respectivamente. El pH de cada solución fue ajustado al valor deseado empleando soluciones de HCl y/o NaOH según correspondiera, hasta llegar al equilibrio medido mediante el uso de un pHmetro (Thermo Fisher Scientific Orion), para lo que se agitó cada muestra mediante un agitador Barnstead International (Type: 16700). Bajo estas condiciones, los experimentos se realizaron en un rango de valores de pH de 5 a 10, por lo que el efecto del pH en la remoción de azul de metileno fue analizado para estos valores. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras fueron filtradas y se procedió a su medición. Se analizó la concentración en la solución sobrenadante usando un espectrofotómetro UV-Vis (Aquamate, Thermospectronic) monitoreando los cambios de absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia (664 nm). En el caso de TCA, F-400, el sorgo y la avena, los experimentos se realizaron a 25 °C y a pH 7, manteniendo las demás condiciones experimentales. Las curvas de calibración se obtuvieron con soluciones estándares de azul de metileno. Nota: se emplearon soluciones blanco para cada serie de experimentos.

Los rangos de parámetros preestablecidos (como la concentración de azul de metileno y la concentración de adsorbente) se definieron basándose en publicaciones científicas recientes referidas a la adsorción de azul de metileno y otros colorantes para otros residuos agrícolas (Kavitha y Namasivayam, 2007; Wang *et al.*, 2005a; Annadurai *et al.*, 2002; Kumar *et al.*, 2005).

### ***Balance de masa***

Cuando una masa de adsorbente y un flujo de residuos están en contacto durante un tiempo suficientemente largo, se va a alcanzar un equilibrio entre la cantidad de colorante adsorbido y la cantidad remanente en la solución. Para cualquier sistema bajo condiciones de equilibrio, la cantidad de colorante o soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente se obtiene empleando la Ec. (6) de balance de masa:

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

donde  $Q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  y  $C_e$  son las concentraciones inicial y de equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) respectivamente,  $m$  la masa seca de adsorbente (g) y  $V$  es el volumen de la solución (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

De esta forma se determinó el comportamiento de adsorción del azul de metileno sobre el bagazo de agave. La determinación se realizó a una temperatura de 25 °C, utilizando un recirculador en un baño de acrílico.

El porcentaje de remoción del colorante se calculó de la siguiente manera según la Ec. (7):

$$\left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 = \quad (7)$$

donde  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración del colorante en el tiempo  $t$  en la fase líquida.

Una vez obtenida la capacidad de adsorción, diferentes modelos de isotermas se pueden usar para ajustar los datos experimentales (García-Reyes y Rangel-Méndez) y para establecer correlaciones apropiadas para los datos de equilibrio del sistema de adsorción (Hameed *et al.*, 2009).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### *Caracterización del bagazo de Agave salmiana*

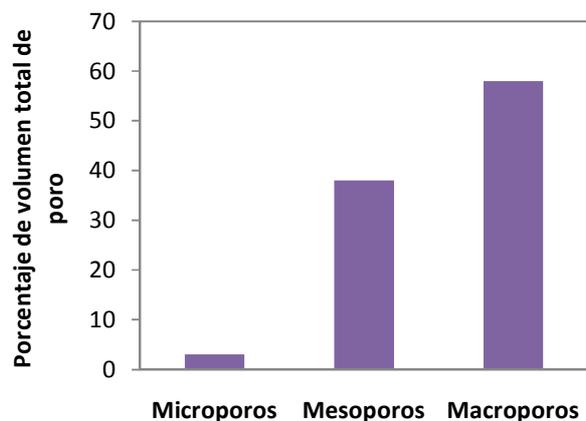
Es importante considerar que las plantas de agave requieren entre 5 a 8 años para llegar a ser adultas. Esta diferencia en la edad implica que el contenido de fibras varía a lo largo de la vida de la planta, y sugiere que existen diferencias significativas con otras especies vegetales propuestas como biosorbentes que requieren menos tiempo para llegar a esta etapa.

Las características del bagazo de *Agave salmiana* obtenidas se reportan en la Tabla 4 (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

**Tabla 4.** Propiedades físicas del bagazo de *Agave salmiana*

Densidad del sólido (g cm <sup>-3</sup> )	Densidad de la partícula (g cm <sup>-3</sup> )	Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Promedio volumen de poro (BJH) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Promedio ancho de poro (BJH) (nm)	Porosidad (-)
1.51	1.52	0.58	0.0031	19.59	0.005

La Figura 3 muestra la distribución de tamaño de poro para bagazo de *Agave salmiana* estimado mediante el método N<sub>2</sub> BJH (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Estas propiedades demuestran que el biosorbente propuesto es un material mesoporoso con baja área superficial y poco volumen de poro. Pavan *et al.* (2008) trabajaron con residuos de maracuyá para remover el azul de metileno de soluciones acuosas y determinaron que el material cuenta con un área superficial mucho mayor (30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) a la del bagazo de *Agave salmiana*, siendo un material mesoporoso. Sin embargo, Bulut y Aydin (2006) emplearon cáscara de trigo para remover azul de metileno y determinaron valores de área superficial similares al del biosorbente propuesto (0.67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).



**Figura 3.** Distribución de tamaño de poro para bagazo de *Agave salmiana*

Fuente: García-Reyes y Rángel-Méndez (2009).

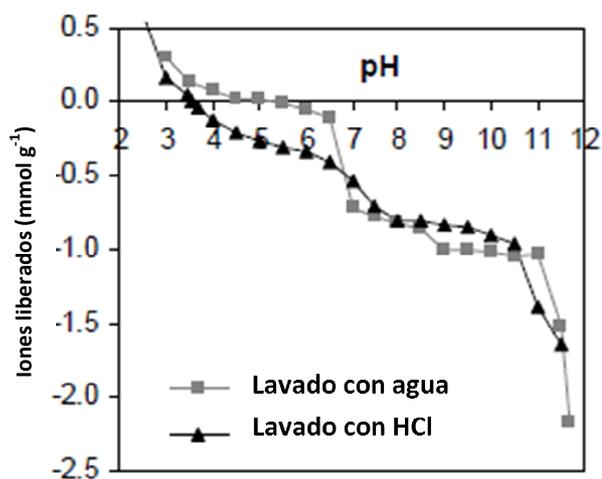
Se utilizan diversas técnicas para identificar grupos funcionales en materiales lignocelulósicos y al mismo tiempo contribuyen para elucidar los mecanismos de biosorción del analito. La Espectrofotometría de Transformadora de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales superficiales, la Espectroscopía de adsorción de rayos X (XAS, XANES, EXAFS, XPS) para determinar la configuración electrónica de las especies metálicas adsorbidas y los sitios de sorción, titulaciones ácido-base para cuantificar grupos funcionales y sus constantes de equilibrio, y modificaciones químicas para corroborar indirectamente si los sitios carboxílicos son responsables de la adsorción de metales, entre otros (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). García-Reyes y Rangel-Méndez (2009) realizaron titulaciones potenciométricas para determinar la distribución de cargas superficiales en el material biológico, utilizando el método de Yun *et al.* (2001) para conocer la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio ( $pK_a$ ). Los grupos funcionales con valores de  $pK_a$  entre 3.6 - 4.1 pueden ser asociados a grupos carboxilo, mientras que aquellos con valores de  $pK_a$  entre 9.06 - 12.58 se pueden asociar a grupos hidroxilo, presentes en los materiales lignocelulósicos (lignina, hemicelulosa, celulosa, pectina, etc.). Finalmente, los grupos funcionales con valores de  $pK_a$  comprendidos entre 6.6 - 7.2 no pueden ser reconocidos específicamente debido a que incluyen diversos grupos (como aminas, fosfóricos, amidas, etc.). En la tabla 5 se expresan estos resultados. Otros investigadores como Bulut y Aydin (2006) determinaron menores proporciones de grupos funcionales carboxilo ( $0.146 \text{ mmol g}^{-1}$ ) presentes en cáscara de trigo.

**Tabla 5.** Cantidad de grupos funcionales (b, mmol/g) y constantes de equilibrio ( $pK_a$ )

Grupo funcional	$pK_a$	b, mmol/g
<b>Carboxilo</b>	4.12	0.31
<b>Hidroxilo</b>	10.97	0.57
<b>Desconocido</b>	7.05	0.58

Fuente: adaptado de García-Reyes y Rangel-Méndez (2009).

En el estudio realizado por García-Reyes y Rangel-Méndez (2009) se estableció que la hemicelulosa, lignina y la pectina contienen grupos carboxilo; mientras que estos componentes estructurales sumados a la celulosa, contienen grupos funcionales hidroxilo. En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos para la distribución de carga superficial en bagazo de *Agave salmiana* relacionado con el tipo y la cantidad de grupos funcionales superficiales. Los cambios en la pendiente de la curva se deben a la disociación de grupos carboxilo, hidroxilo y aquellos que contienen nitrógeno, relacionado directamente con su valor de  $pK_a$ . Se evidencia que el lavado con HCl, a diferencia del lavado sólo con agua desionizada, cambia el  $pH_{PZC}$  a valores ácidos (3.5) (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Por esta razón, se cree que a valores de pH mayores al  $pH_{PZC}$ , la capacidad de adsorción será mayor para el caso del azul de metileno, debido a la presencia de mayor cantidad y variedad de grupos funcionales ionizados, permitiendo la participación de una mayor cantidad de los mismos en la atracción de cationes.



**Figura 4.** Curva de distribución de carga superficial para bagazo de *Agave salmiana* lavado con agua desionizada (gris) y lavado con HCl (negro)

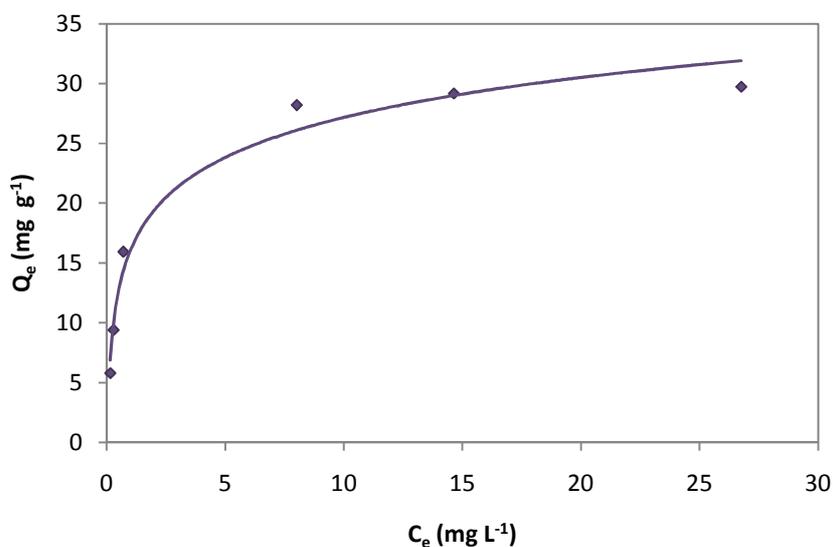
\*Fuerza iónica fijada con 0.1 N NaCl

Fuente: García-Reyes y Rangel-Méndez (2009).

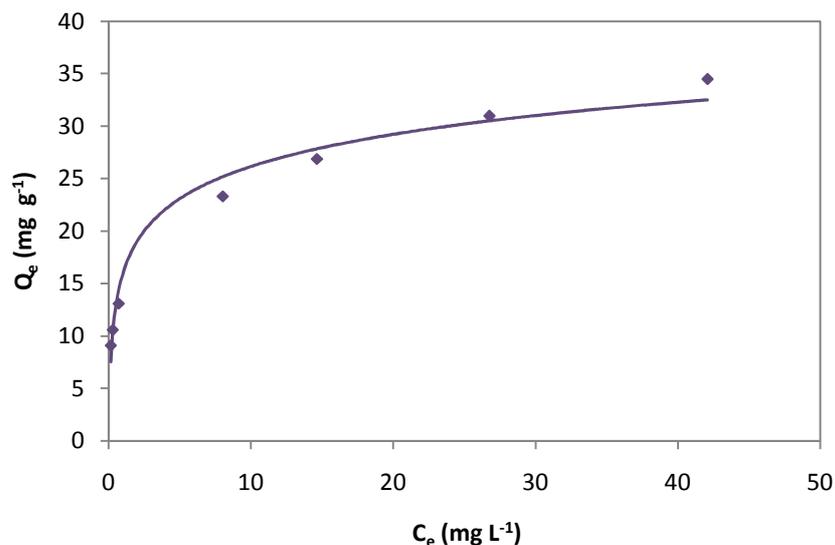
En el estudio realizado por García-Reyes y Rangel-Mendez (2009), se determinó que el bagazo de *Agave salmiana* contiene en mayor proporción celulosa, representando el 47.3 % del total, seguido por un 12.8 % de hemicelulosa, un 10.1 % de lignina y un 29.8 % de extractivos. La alta proporción de extractivos en el bagazo de *Agave salmiana* puede estar ligada a los tratamientos mecánicos y térmicos aplicados a la planta para extraer los azúcares que son fermentados para producir el mezcal. En el proceso de producción del mezcal, la planta de agave es cocinada en hornos, donde el bajo pH y las altas temperaturas permiten la hidrolización de la inulina, luego de este proceso, se reduce el contenido de azúcares del agave (Cedeño-Cruz y Alvarez-Jacobs, 1999). Por la misma razón, el contenido de hemicelulosa es menor. Debido a que el contenido de lignina en vegetales incrementa con la edad de los mismos, alcanza valores altos en este vegetal, los que disminuyen por los mencionados tratamientos (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009).

### Experimentos de adsorción

La isoterma de Langmuir y de Freundlich para la adsorción de AM por BA a 25 °C, se representa en la Figuras 5 y 6, respectivamente.

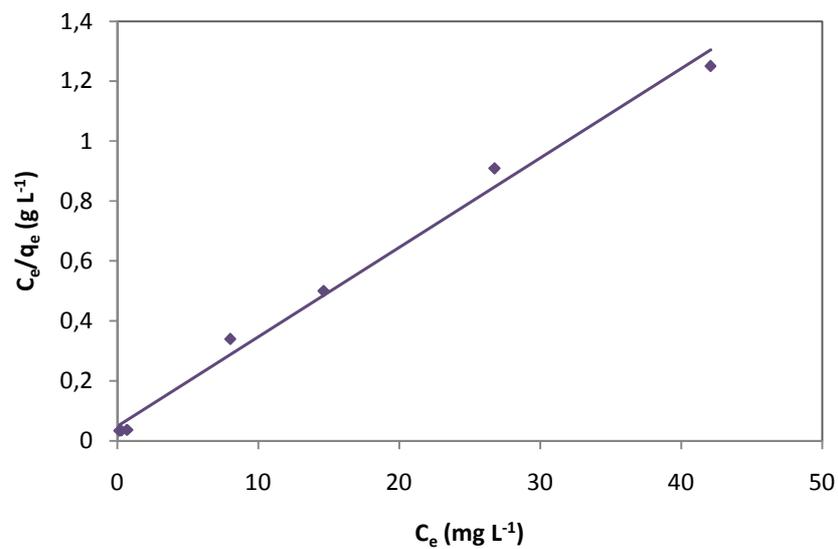


**Figura 5.** Isoterma de Langmuir para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.

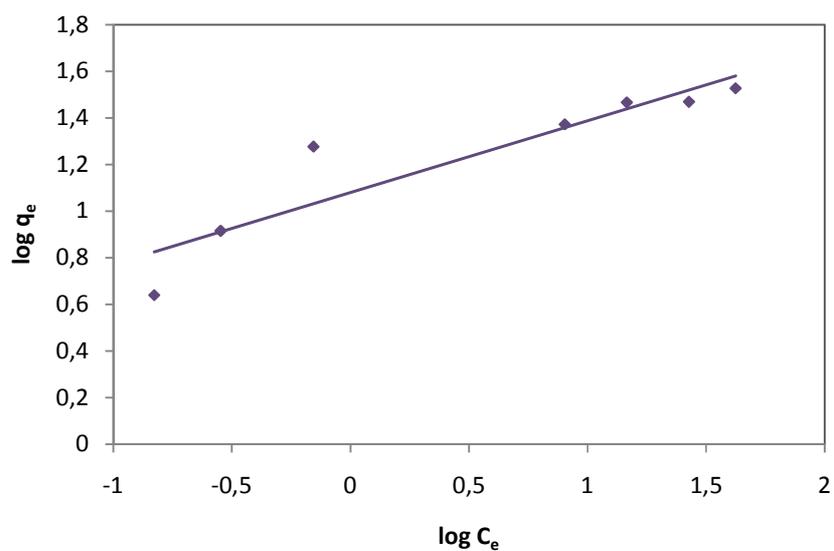


**Figura 6.** Isoterma de Freundlich para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.

La adsorción del analito en soluciones acuosas por BA fue mejor descrito por el modelo de Langmuir, siendo la que mejor se ajustó a los datos experimentales, indicando una adsorción favorable al arrojar los valores más altos de coeficiente de correlación. La capacidad máxima ( $q_{m\acute{a}x}$ ) de adsorción de AM en bagazo de *Agave salmiana* obtenida a partir de la isoterma de Langmuir fue de  $61.23 \text{ mg g}^{-1}$  a pH 10, un valor comparable con otros obtenidos a partir de adsorbentes basados en residuos reportados en la literatura para la adsorción de AM a temperatura ambiente. Han *et al.* (2006) determinaron que  $q_{m\acute{a}x}$  empleando bagazo de cereal para remover AM fue de  $20.3 \text{ mg g}^{-1}$  (25 °C). Por su parte, Pavan *et al.* (2008) obtuvieron valores de  $44.7 \text{ mg g}^{-1}$  empleando residuos de maracuyá (25 °C). Otros investigadores como Low y Lee (1990) emplearon raíces secas de jacinto de agua obteniendo una  $q_{m\acute{a}x}$  de  $99 \text{ mg g}^{-1}$  (25 °C). La forma de la curva indica una adsorción favorable, evidenciando un incremento de la cantidad de analito adsorbido por unidad de adsorbente, hasta alcanzar el equilibrio. Se evidencia claramente que a medida que incrementa el pH, la concentración en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) es mayor. El modelo de Langmuir ha sido aplicado exitosamente en otros sistemas de adsorción teniendo como analito AM (Kavitha y Namasivayam, 2007; Doğan *et al.*, 2008; Bello *et al.*, 2008; ALzaydien, 2009; Bulut y Aydın, 2006). En las Figuras 7 y 8 se muestran las isotermas linealizadas para la adsorción del analito sobre BA.

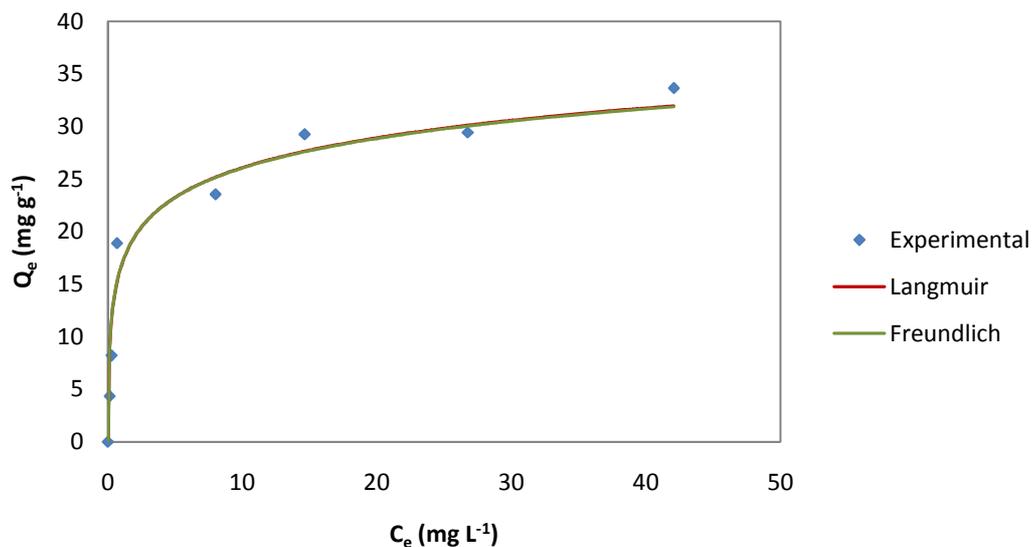


**Figura 7.** Isotherma de Langmuir linealizada para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.



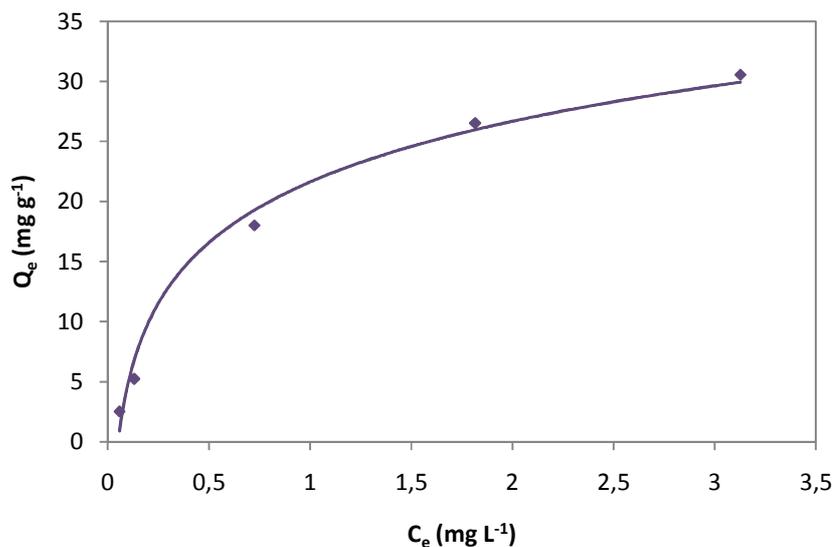
**Figura 8.** Isotherma de Freundlich linealizada para la adsorción de AM en BA. Condiciones: pH 7, 25 °C.

La Figura 9 muestra la comparación de las isothermas de Langmuir y Freundlich y la dispersión de los datos experimentales.

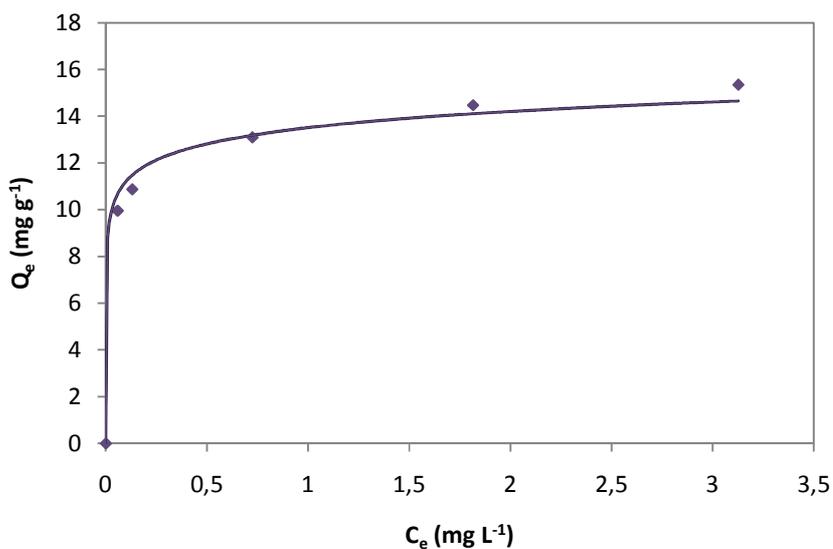


**Figura 9.** Comparación de isotermas de adsorción de AM por BA, mostrando el ajuste de los resultados experimentales. Condiciones: pH 7, 25 °C.

En el caso de la adsorción de AM por sorgo (SO) y avena (AV), el modelo de Freundlich mostró un mejor ajuste de los datos experimentales. En el caso de las TCA, los datos muestran un mejor ajuste a la isoterma de Freundlich, indicando una adsorción heterogénea o multicapa. Para la adsorción del analito en CAG F-400 el modelo de Langmuir es el de mejor ajuste. Las Figuras 10 y 11 muestran la isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de AM en CAG, respectivamente. Chandrasekhar y Pramada (2006) trabajaron con ceniza de cáscara de arroz como material adsorbente y AM como analito, y sugieren una adsorción en la monocapa del carbón, indicando que este resultado es similar al reportado para CA por otros investigadores.



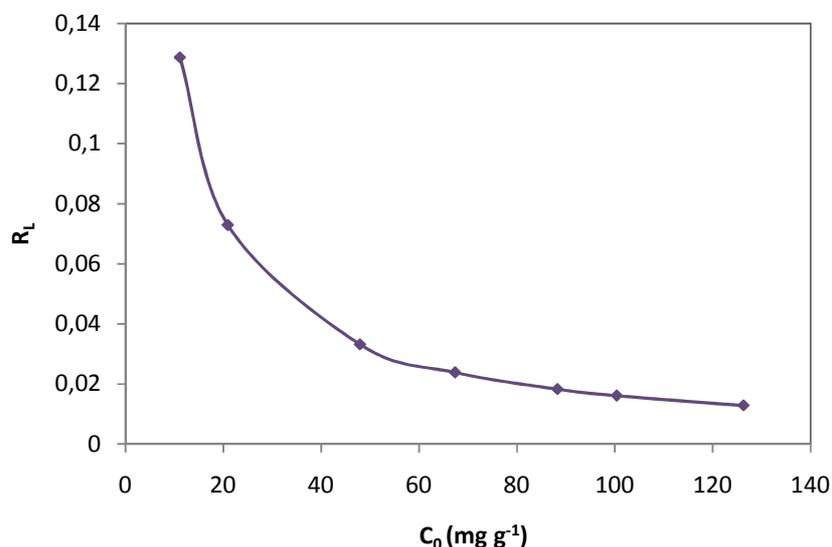
**Figura 10.** Isoterma de Langmuir para la adsorción de AM en CAG F-400. Condiciones: pH 7, 25°C.



**Figura 11.** Isoterma de Freundlich para la adsorción de AM en CAG F-400. Condiciones: pH 7, 25°C.

Considerando la isoterma de Langmuir para AM en BA, el valor del factor de separación ( $R_L$ ) calculado (pH 7), arroja un valor ( $R_L = 0.013$ ) que indica adsorción favorable al estar comprendido entre 0 y 1. La Figura 12 muestra la variación entre el factor de separación con la concentración inicial, indicando que la adsorción es favorable para los diversos valores de concentración inicial evaluados, en el caso de BA. Los demás parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich que se evaluaron para la descripción de las isotermas de adsorción de AM

en diversos materiales sorbentes, se muestran en la Tabla 6 y 7. Estos parámetros contribuyen a proporcionar un acercamiento en los mecanismos de adsorción, en las propiedades superficiales como también en la afinidad del adsorbente (Pavan *et al.*, 2008).



**Figura 12.** Relación entre  $R_L$  y  $C_0$  para la adsorción de AM por BA.

**Tabla 6.** Constantes de la *isoterma de Langmuir* para adsorción de AM empleando BA a 25 y 35 °C; SO, AV, TCA y CAG F-400 a 25 °C y pH 7.

<b>Parámetros estadísticos</b>	<b>BA 25 °C</b>	<b>BA 35 °C</b>	<b>SO</b>	<b>AV</b>	<b>TCA</b>
b (L mg <sup>-1</sup> )	0.61	0.19	0.59	-0.058*	4.36
$q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	33.53	38.12	53.35	-109.04*	399.12
$R^2$	0.99	0.96	0.93	0.091	0.17
Desviación Langmuir absoluta	0.001	0.002	0.001	0.002	0.005

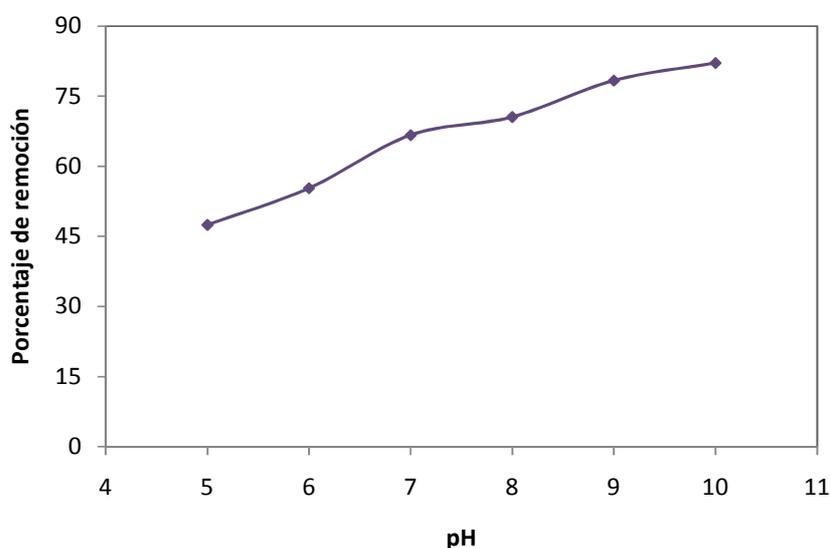
\* Estos valores son negativos debido a que la forma de las isothermas es lineal a bajas concentraciones.

**Tabla 7.** Constantes de la *isoterma de Freundlich* para adsorción de AM empleando BA a diversas temperaturas (pH 7) y TCA (25 °C).

<b>Parámetros estadísticos</b>	<b>BA 25 °C</b>	<b>BA 35 °C</b>	<b>SO</b>	<b>AV</b>	<b>TCA</b>
K (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	12.01	6.07	16.79	7.77	778.82
N	3.25	1.67	1.70	0.97	1.28
$R^2$	0.85	0.84	0.95	0.90	0.72
1/n	0.31	0.60	0.59	1.04	0.78
Desviación Freundlich absoluta	0.003	0.002	0.001	0.003	0.007

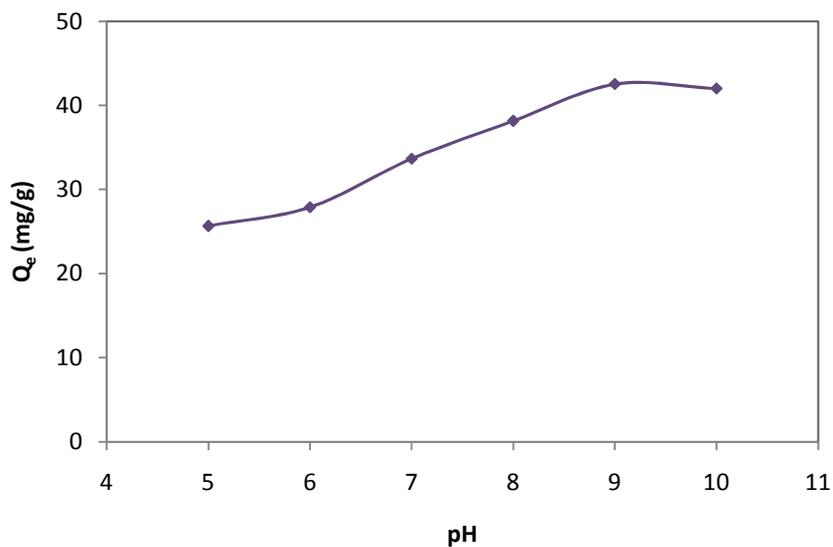
### Efecto del pH

El valor de pH de la solución juega un papel fundamental en todo el proceso de adsorción y particularmente en la capacidad de adsorción, influyendo significativamente en la adsorción de los colorantes (Allen y Koumanova, 2005; Wang *et al.*, 2005a; ALzaydien, 2009). La introducción de soluciones ácidas o básicas fuertes podrían alterar las propiedades superficiales de los sorbentes, así como el carácter iónico y el estado de agregación de los colorantes (Doğan *et al.*, 2008). La Figura 13 muestra el efecto del pH en el porcentaje de eliminación de AM y representa la variación en la eficiencia de biosorción en función del pH. En esta figura se evidencia que la adsorción aumenta consistentemente con el incremento del pH.



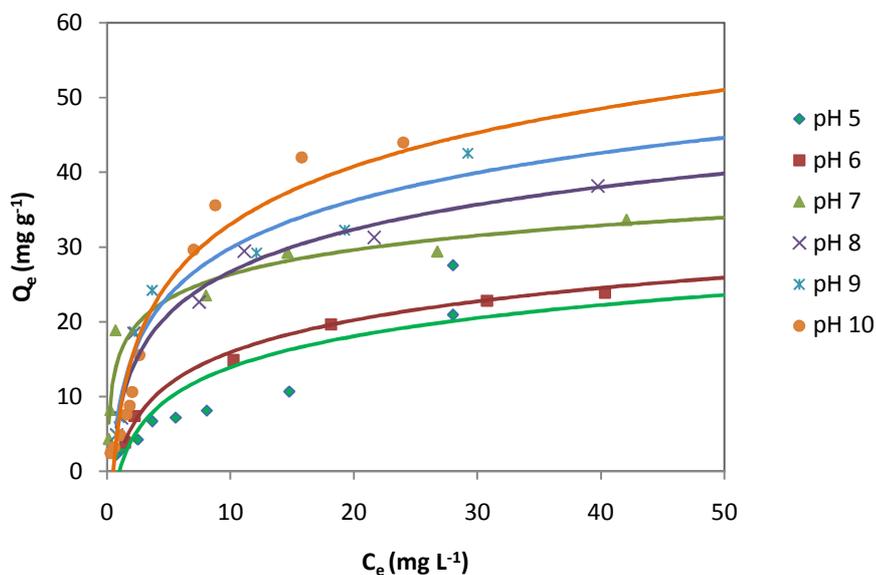
**Figura 13.** Efecto del pH de la solución en la biosorción de AM por BA. Condiciones: Temperatura: 25 °C,  $C_0$ : 120 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg de material biosorbente.

Diversos investigadores han reportado que la adsorción de AM aumenta con el incremento de pH (Doğan *et al.*, 2008; Kannan y Sundaran 2001; ALzaydien, 2009; Al-Ghouti *et al.*, 2009; Pavan *et al.*, 2008). Como se evidencia, la adsorción es menor a pH < 7 y se incrementa a valores de pH > 7. Una mejora significativa en la adsorción de colorante se obtuvo a pH 10, en comparación con valores de pH inferiores. La concentración final del analito varía significativamente con el pH inicial de la solución, incrementando la cantidad de AM adsorbido por gramo de biosorbente, como se observa en la Figura 14. Considerando que el valor de  $pK_a$  para el AM es de 3.8 (Chemical Book, 2008), este incremento en la capacidad de adsorción puede relacionarse con la ionización de la molécula, expresando carga negativa cuando pH >  $pK_a$ .



**Figura 14.** Efecto del pH en la adsorción de AM por BA. Condiciones: 25 °C,  $C_0$ : 120 mg L<sup>-1</sup>.

La Figura 15 muestra el efecto del pH en las capacidades de adsorción en un intervalo de pH de 5 a 10.



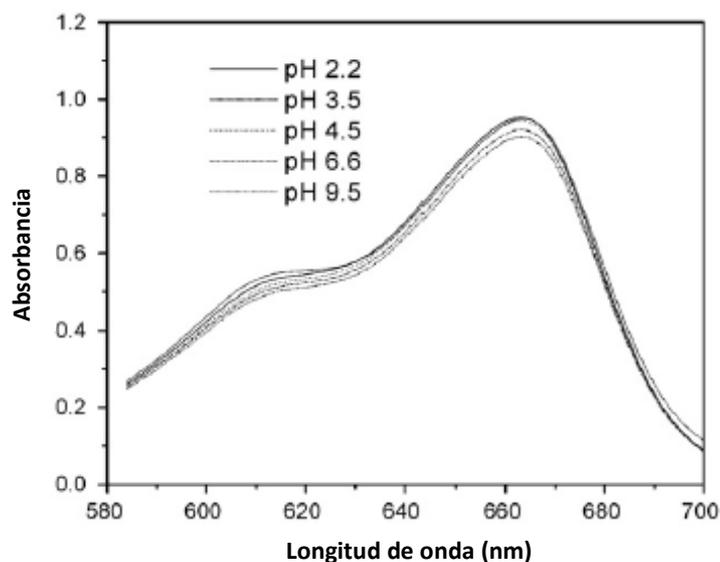
**Figura 15.** Isothermas de adsorción de AM por BA en un rango de pH de 5 a 10. Condiciones: 25 °C.

La interacción entre el sorbato y sorbente se ve afectada por el pH del medio acuoso de dos maneras: en primer lugar, debido a que el AM al ser un compuesto aromático orgánico, tiene diferentes grupos funcionales y enlaces no saturados, con diferentes potenciales de ionización a valores de pH diferentes, siendo la carga neta de la molécula de analito dependiente del valor de

pH de la solución (pH 5 - 10). En segundo lugar, el BA se presenta como un material de naturaleza anfotérica, ya que dependiendo del pH de la disolución su superficie puede estar cargada positiva o negativamente. El valor del  $pH_{PZC}$  del BA lavado con HCl corresponde a 3.5. Por tanto, cuando la solución tiene un  $pH > 3.5$ , la superficie está cargada negativamente; mientras que cuando la solución presenta un  $pH < 3.5$ , la superficie está cargada positivamente. La superficie del bagazo consiste en biopolímeros con muchos grupos funcionales, por lo que la carga neta del mismo que podría medirse en forma de potencial zeta, también depende del pH, la que surge de la asociación o disociación de  $H^+$  de los grupos funcionales superficiales (Doğan *et al.*, 2008). Cualquier superficie conteniendo oxígeno crea una carga (positiva o negativa) en esa superficie. Esta carga es proporcional al pH de la solución alrededor de los grupos oxigenados (ALzaydien, 2009). A  $pH < pH_{PZC}$ , hay un incremento de la concentración de  $H^+$  en la solución, por lo que los iones  $OH^-$  de los grupos funcionales de la superficie del biosorbente interaccionan con los mismos y se protonan, expresando la superficie del bagazo carga positiva (debido a la asociación de  $H^+$ ). Por lo tanto, la interacción entre la molécula de colorante y el biosorbente es básicamente el resultado combinado de las cargas de la molécula del colorante y la superficie del biosorbente. El aumento de la adsorción depende por lo tanto de las propiedades de la superficie del adsorbente y de la estructura del colorante (Doğan *et al.*, 2008).

A valores de pH neutro, el AM existe en solución acuosa en forma de iones con carga positiva. Al ser una especie cargada, el grado de adsorción en la superficie del adsorbente está influenciado principalmente por la carga superficial del adsorbente. La superficie de la celulosa en contacto con el agua está cargada negativamente (Han *et al.*, 2006). Cuando la molécula del AM entra en contacto con el agua, se protona al perder el ión  $Cl^-$  (debido a la carga positiva del N), y se origina un descenso del pH, el valor de pH de la disolución se aproxima a 5, valor que corresponde al pH natural de la solución de AM (Nunes *et al.*, 2009). Los iones de AM disueltos expresan carga positiva por lo que experimentan atracción electrostática al acercarse al biosorbente con carga neta negativa (Figura 4). Sobre esta base, se espera que a mayores valores de pH la molécula del colorante tenga una fuerte afinidad de adsorción sobre el bagazo.

Durante los experimentos de adsorción se observó que el pH de la solución cambió ligeramente. Del mismo modo, Uddin *et al.* (2009) emplearon residuos de té para remover AM de agua y suponen que el cambio de pH en la solución causó un cambio en la estructura del colorante y consecuentemente en su proceso de adsorción. Este cambio en la estructura del AM puede ser detectado mediante variaciones en el espectro visible del analito. Para verificar esta posibilidad, ellos analizaron el efecto del pH en el espectro visible del azul de metileno en solución en ausencia de biosorbente (Figura 16), concluyendo que la absorbancia del espectro es estable para el rango de pH analizado (2 a 10), sin detectarse cambios apreciables.



**Figura 16.** Efecto del pH en el espectro visible del AM. Concentración del analito: 10 mg L<sup>-1</sup>.

Cuando el adsorbente se puso en contacto con la disolución del colorante básico, el pH disminuyó con el transcurso del tiempo en el orden de una unidad, indicando indirectamente que el adsorbente se carga negativamente en disolución acuosa al ceder los protones que aumentan la acidez del medio.

El comportamiento de adsorción del colorante puede ser explicado también basándose en la carga superficial del biosorbente, por lo que es necesario determinar el  $pH_{PZC}$  del material sorbente (Lakshmi *et al.*, 2009). Se ha informado de que el biosorbente estudiado tiene una carga negativa neta en la fase acuosa (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Hay que considerar, además, que los grupos carboxilo se ionizan a pH 4.14, por arriba del  $pH_{PZC}$ ; mientras que los grupos hidroxilo se ionizan a valores de pH de 10.97 (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2009). Con el aumento del pH, aumenta la electronegatividad neta del biosorbente debido a la desprotonación de los distintos grupos funcionales, estando la densidad de carga negativa en la superficie del biosorbente asociada a la liberación de iones  $H^+$  a la solución. Por lo tanto, hay un aumento de la fuerza electrostática entre las partículas del biosorbente cargadas negativamente y los iones de AM cargados positivamente. De este modo, valores de pH superiores, contribuyen a generar sitios activos para la adsorción de las moléculas de AM cargadas positivamente.

Igualmente, otros autores estudiaron la adsorción de AM empleando aserrín de haya y observaron a partir de la determinación del  $pH_{PZC}$  (5.2) que el incremento del pH favorecía la adsorción, sugiriendo que los sitios negativos incrementaban la adsorción del colorante por atracción electrostática (Gupta y Suhas, 2009). La baja adsorción del colorante en soluciones altamente ácidas indica la existencia de una carga neta positiva sobre la superficie del biosorbente,

lo que inhibe la adsorción de colorante sobre el mismo (Doğan *et al.*, 2008). Al bajar el pH del sistema hasta pH 4, se produciría una protonación de los grupos carboxilo, lo que generaría una fuerza de repulsión entre el colorante catiónico y la superficie del adsorbente. Existe una fuerte fuerza de interacción entre el AM y el BA, y tanto iones  $H^+$  como  $OH^-$  pueden influir en la capacidad de adsorción. Al bajar el pH, las concentraciones de  $H^+$  aumentan, compitiendo con los cationes de carga positiva del AM por los sitios vacantes de adsorción. Los  $H^+$  reemplazarían así a las moléculas catiónicas de AM y la superficie del adsorbente se cargaría positivamente. Por estas razones, se deduce que a bajos valores de pH cuando la superficie está cargada positivamente, la fuerza de repulsión entre la superficie del adsorbente y la molécula del colorante aumenta, resultando en un decrecimiento en la capacidad de adsorción. La situación inversa se produce cuando  $pH > pH_{PZC}$ , ya que la superficie del bagazo se va a cargar negativamente debido a la adsorción de  $OH^-$ , y los grupos carboxilo e hidroxilo del bagazo van a estar desprotonados exponiendo carga negativa en su superficie. Esto explica que a altos valores de pH el proceso de adsorción esta favorecido por las fuerzas electrostáticas de atracción (adaptado Uddin *et al.*, 2009).

#### ***Efecto del tamaño de la molécula***

Otro aspecto importante a considerar en los procesos de adsorción es el tamaño de la molécula de adsorbato. En general, la capacidad de adsorción depende de la difusión del soluto en los poros capilares de la partícula adsorbente. La tasa disminuye con el aumento del tamaño de la partícula, la cual se incrementa con la mayor concentración del soluto y con una temperatura más alta. Los solutos de alto peso molecular no se adsorben tan fácilmente como las sustancias de un bajo peso molecular y conforme la solubilidad aumenta, disminuye la capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos (Tebbutt, 1990).

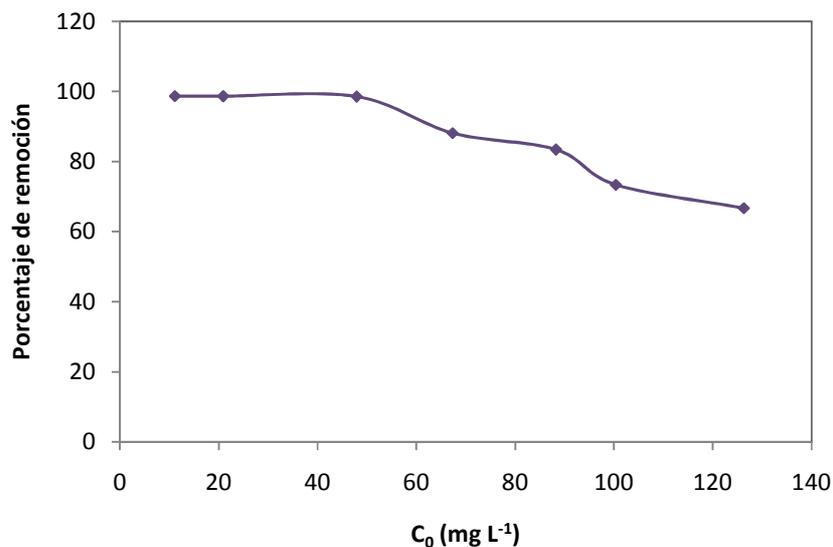
Bandosz (2006) establece que en el caso de moléculas orgánicas de mayor tamaño adsorbidas por CA, puede ocurrir un efecto de retención debido a que el ancho de poro es menor al de las moléculas del adsorbato o porque la forma de los poros no permite que las moléculas penetren en los microporos. Esto indica que el área superficial del CA no es necesariamente proporcional a la capacidad de adsorción del mismo. Igualmente, la distribución de los diferentes tipos de poros es un factor clave. En un estudio realizado por Hernández-Montoya y Elizalde-González (2008) comparando la capacidad de adsorción de ocho colorantes con un mismo carbón obtenido a partir del endocarpio de la semilla del mango, se demostró que para varios de los colorantes las dimensiones moleculares influyeron en el resultado, ya que conforme se incrementó el volumen molecular del colorante, la adsorción disminuyó.

El BA posee aproximadamente un 58 % de macroporos, 38 % de mesoporos y 4 % de microporos; con un ancho promedio de poro de 19.59 nm. Considerando el tamaño de la molécula

de AM, con 1.69 nm de longitud, 0.74 nm de amplitud, 0.38 nm de espesor, y con un área de 1.62 nm<sup>2</sup>; se puede suponer que el AM es capaz de penetrar macro y mesoporos presentes en mayor proporción en el biosorbente (adaptado de Wang *et al.*, 2005b). La molécula tiene un área de 1.82 nm<sup>2</sup>, una sección transversal (diámetro molecular) de 0.8 nm, un volumen molecular de 241.9 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> y atraviesa poros con diámetro mayores a 1.3 nm (Wang *et al.*, 2005b; Raposo *et al.*, 2009). En el caso de microporos, debido a las dimensiones de la molécula del analito, junto con la escasez de los mismos, se supone que no contribuyen significativamente a la adsorción del colorante en el biosorbente. Los mesoporos tienen mayor influencia en la adsorción de solutos orgánicos, lo que permite que su superficie sea accesible para las moléculas orgánicas (Al-Ghouti *et al.*, 2009). Se ha reportado para otros materiales adsorbentes, como es el caso de carbón obtenido a partir del endocarpio de semillas de mango (Hernández-Montoya y Elizalde-González, 2008), que debido al tamaño de la molécula del azul de metileno, su adsorción ocurre sólo en la superficie externa del adsorbente y no en los microporos. Wang *et al.* (2005b) calcularon el área de la superficie de diversos CAs ocupado por la molécula del analito, lo que demostró que a bajos valores de pH (pH 3) la cobertura del CA por el AM es menor a su área superficial para cada tipo de carbón; e indicó que el analito es adsorbido en macro y mesoporos y en cierta fracción de microporos, pudiendo ser una adsorción en una capa. A mayores valores de pH (pH 10), la cobertura superficial fue mayor que el área superficial, indicando que una adsorción multicapa tuvo lugar (en el caso del carbón BPL con un área superficial de 972 m<sup>2</sup>, la cobertura superficial a pH 3 fue de 503 m<sup>2</sup>, mientras que a pH 10 fue de 1449 m<sup>2</sup>).

#### ***Efecto de la concentración inicial***

El efecto de la concentración inicial del colorante en la eficiencia de remoción del mismo por el biosorbente se puede observar en la Figura 17. Se observa que el porcentaje de remoción del analito disminuye de un 98.7 % a concentraciones iniciales de AM de 10 mg L<sup>-1</sup>, hasta alcanzar una eficiencia de remoción del 66.7 % cuando la concentración inicial se incrementa a 120 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 17.** Efecto de la concentración inicial de AM en el porcentaje de remoción por BA. Condiciones: 25 °C, pH: 7.

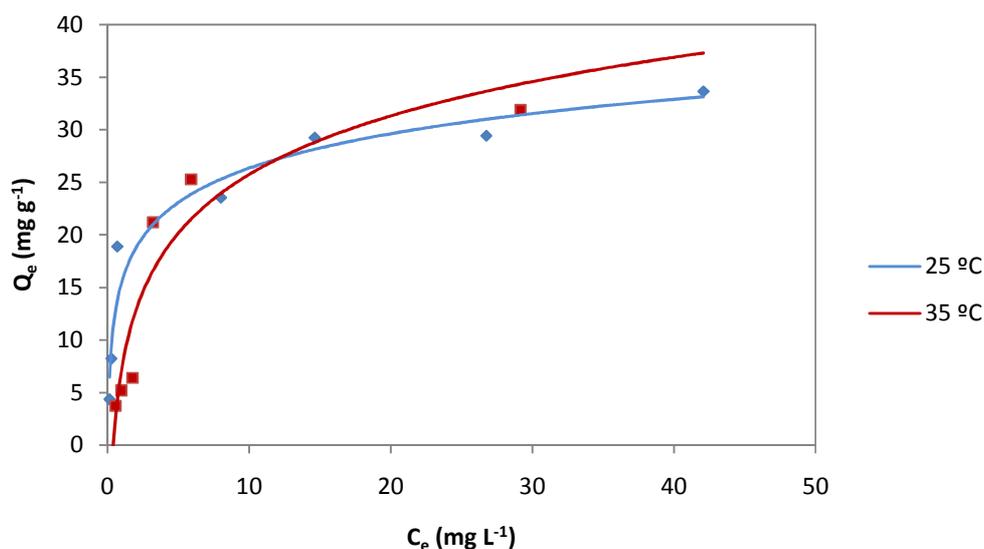
Han *et al.* (2006) establecieron que si la concentración del colorante en la solución es mayor, los sitios activos del biosorbente empleado (bagazo de cereales) estaban rodeados de mayor cantidad de iones de AM, indicando que la reacción de adsorción se lleva a cabo más efectivamente. Hammed *et al.* (2007) trabajaron con CA a partir de aserrín de ratán y observaron el mismo resultado, indicando sin embargo que para una mayor concentración inicial del colorante se requiere mayor tiempo de equilibrio.

Hameed *et al.* (2009) usaron AM como analito y tallo de ananá como biosorbente, evidenciando que si bien la capacidad de adsorción del biosorbente aumentó al incrementar la concentración del mismo, el porcentaje de remoción del colorante disminuyó. Igualmente, Han *et al.* (2006) indicaron que la adsorción aumenta a mayores concentraciones iniciales de AM dentro del rango de concentración experimental empleado (15 a 200 mg L<sup>-1</sup>).

#### *Efecto de la temperatura*

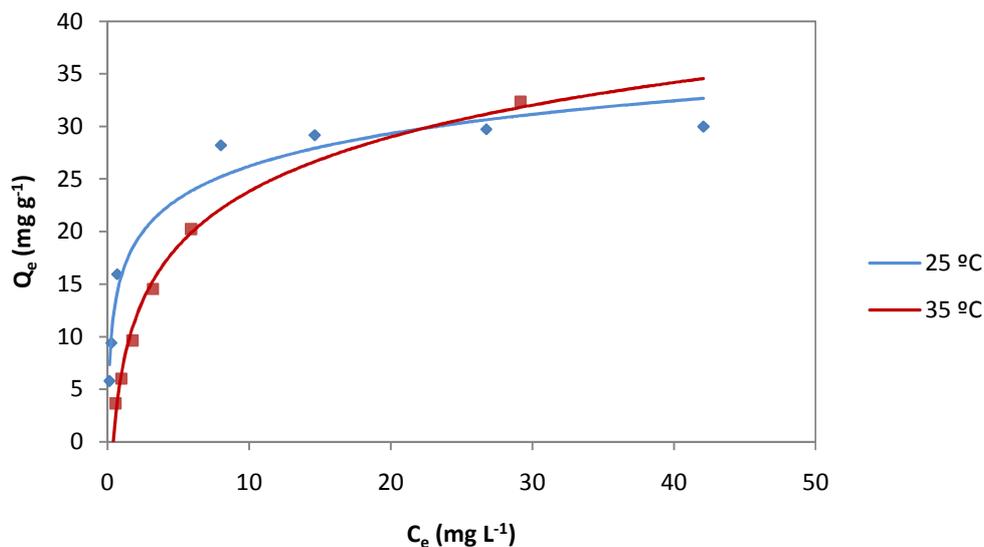
La temperatura tiene dos efectos importantes en el proceso de adsorción. El aumento de la temperatura aumenta la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato a través de la capa externa y hacia el interior de los poros de las partículas del material adsorbente, debido a la disminución de la viscosidad de la solución. Por otro lado, el cambio de la temperatura va a cambiar el equilibrio del adsorbato para un adsorbente en particular (Wang *et al.*, 2005a).

En la Figura 18 se muestra que los resultados obtenidos al evaluar la capacidad de adsorción de AM a 25 y 35 °C. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción del analito en BA aumentó ligeramente con el incremento de la temperatura. El porcentaje de remoción también aumentó a mayor temperatura. Pero la eficiencia de remoción disminuyó con el aumento de la concentración inicial de AM a temperatura constante. Otros estudios han evidenciado los mismos resultados respecto de la concentración inicial del colorante en capacidad de adsorción y porcentaje de remoción (Sharma *et al.*, 2010; Shahryari *et al.*, 2010; Kavitha y Namasivayam, 2007).



**Figura 18.** Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio (pH 7) a 25 y 35 °C.

La Figura 19 muestra la isoterma de Langmuir para la adsorción de AM por BA a 25 y 35 °C. Se puede observar que para 35 °C la adsorción según el modelo de Langmuir es mayor ( $q_{\text{máx}} = 38.12 \text{ mg g}^{-1}$ ) en comparación a 25 °C ( $q_{\text{máx}} = 33.52 \text{ mg g}^{-1}$ ). Sin embargo, no se encuentra una diferencia significativa entre ambos.



**Figura 19.** Isotherma de Langmuir para la adsorción de AM por BA a 25 y 35 °C. Condiciones: pH 7.

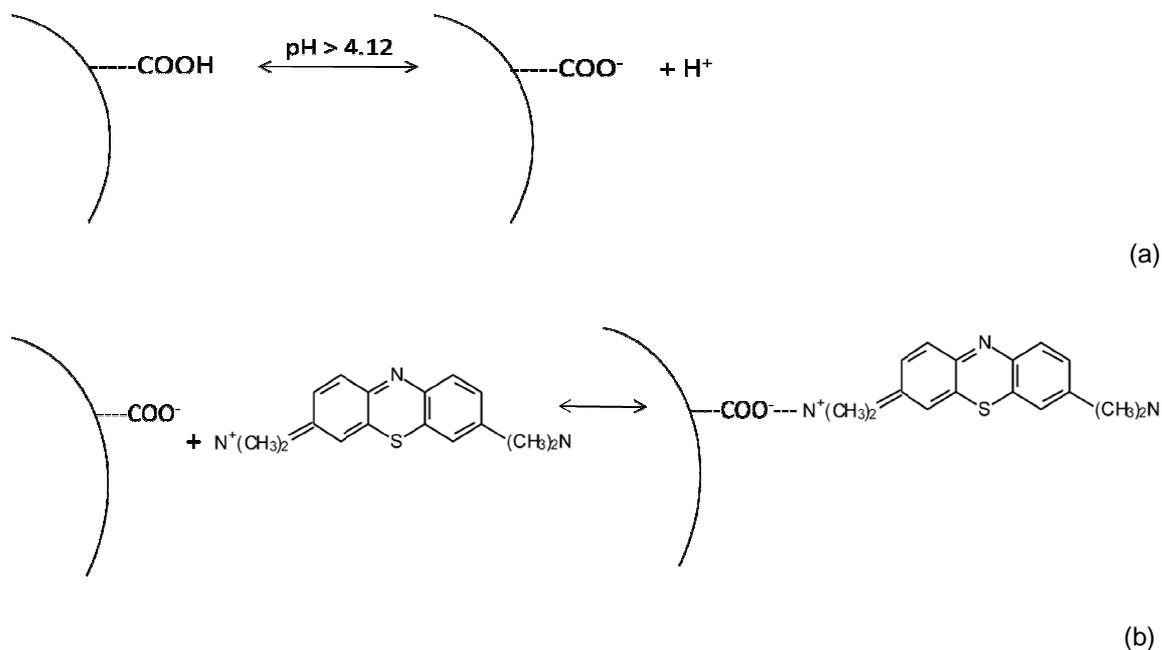
La capacidad de adsorción se incrementa a temperatura de 35 °C (a altas concentraciones), lo que puede indicar que el proceso es endotérmico y que existe una fuerte interacción entre el analito y el adsorbato. Observaciones similares fueron reportadas en la literatura. Han *et al.* (2006) mostró que la adsorción de AM en bagazo de cereal se observó a mayor temperatura (60 °C). Esto se debió a la creciente tendencia de los iones adsorbato de adsorber colorante de la interfase de la solución a mayor temperatura. El aumento del equilibrio adsorción al aumentar la temperatura indica que la adsorción de iones de AM en el bagazo de cereal es de naturaleza endotérmica. El aumento en la adsorción del colorante con el aumento de la temperatura también puede asociarse a la mayor tasa de difusión intrapartícula del adsorbato, ya que la difusión es un proceso endotérmico (Wang *et al.*, 2005a). Por su parte, Doğan *et al.* (2008) quienes trabajaron con cáscara de avellana para remover AM de soluciones acuosas, y evidenciaron que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de temperatura (de 25 a 55 °C) debido al incremento en la actividad superficial y al incremento de la energía cinética de la molécula de AM, definiendo al sistema como endotérmico.

Sin embargo, Gottipati y Mishra (2010) llegaron a otros resultados empleando un residuo de la producción de biodiesel (*Madhuca indica* oil cake) para remover AM de soluciones acuosas. La disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura muestra que se produce una mejora en el proceso de desorción, indicando que el proceso es exotérmico.

### Mecanismos de adsorción

Tanto la adsorción como el intercambio iónico involucran la transferencia y resultan en una distribución en equilibrio de uno o más solutos entre la fase líquida y las partículas sólidas (Gupta *et al.*, 2009). La estructura molecular y la estructura supramolecular de los componentes de los materiales lignocelulósicos, tienen una fuerte influencia en las propiedades de adsorción (Demirbas, 2008b). Se ha afirmado que la naturaleza de la vegetación, sumado a los cambios físicos y/o químicos introducidos con el pretratamiento del mismo, determinan sus propiedades de sorción (Gupta y Suhas, 2009). El empleo de HCl en el proceso de lavado del bagazo contribuyó a la acidificación de la superficie del material, afectando el proceso de adsorción de manera favorable.

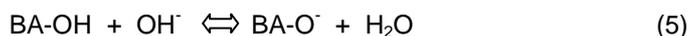
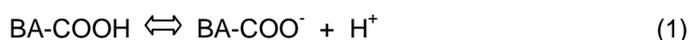
El material empleado como biosorbente contiene una gran cantidad de grupos ácidos y está cargado negativamente cuando es sumergido en la disolución del colorante básico (Imagen 6 (a)), interactuando con la parte catiónica del AM. Así el colorante protonado, interacciona con el adsorbente cargado negativamente (Imagen 6 (b)). Esto indica que el material tiene carácter ácido bajo ciertas condiciones de pH.



**Imagen 6. (a) y (b)** Modelo mostrando la interacción entre las moléculas del colorante y la superficie celulósica, en función a la carga de la molécula del adsorbato y los grupos funcionales superficiales en la superficie del adsorbente.

El mecanismo de adsorción de colorantes básicos en fibras textiles es descrito de la siguiente manera: el cromóforo catiónico es adsorbido en primer lugar por la superficie de la fibra cargada negativamente, luego se difunde a mayor temperatura hacia el interior de la fibra, donde se une a los grupos funcionales ácidos activos, cuya cantidad es limitada y la accesibilidad a los mismos depende de la temperatura y la constitución de la fibra. Por lo tanto, las características de un colorante catiónico están determinadas por la afinidad y difusividad (Hunger, 2003).

Los resultados muestran un comportamiento de adsorción favorable (como se observó en uno de los parámetros de la isoterma  $-R_L$ ) a partir del que se puede suponer que las interacciones involucradas son de tipo electrostático entre la parte catiónica o la forma protonada del colorante, y los grupos funcionales superficiales en el adsorbente cargados negativamente. Las interacciones electrostáticas se crean por la atracción coulombica entre grupos cargados con signo opuesto. La reacción puede ser expresada de la siguiente manera:



donde  $-\text{COOH}$  y  $-\text{OH}$  representan a los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo, respectivamente.

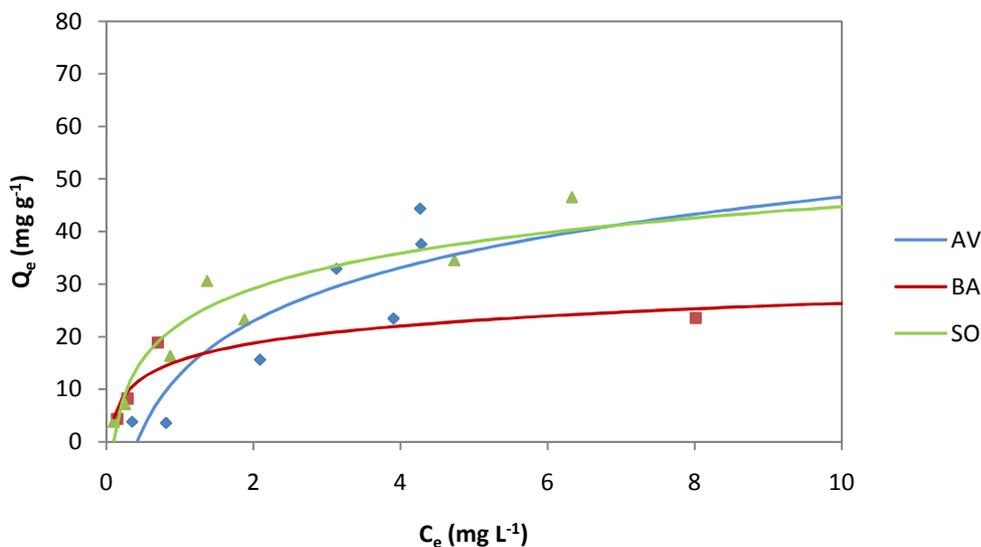
Al-Degs *et al.* (2000) indican que los biosorbentes son aptos para remover tinturas y colorantes básicos de soluciones acuosas en lugar de tinturas reactivas, debido a la existencia de una atracción coulombica entre la superficie negativa del adsorbente y los iones de los colorantes básicos cargados positivamente. Con otros biosorbentes como el bagazo de cereales (Han *et al.*, 2006), tallo de ananá (Hameed *et al.*, 2009), cáscara de café (Oliveira *et al.*, 2008) se han observado los mismos resultados en lo que respecta al efecto del pH en la adsorción de AM. Pavan *et al.* (2008) emplearon maracuyá para remover AM de soluciones acuosas y concluyeron que el mecanismo de remoción es atracción electrostática. Bulut y Aydin (2006) trabajaron con cáscara de trigo para remover AM de soluciones acuosas y concluyeron que ocurre un proceso de fisiosorción espontánea.

Por otra parte, Uddin *et al.* (2009) emplearon residuos de hojas de té usadas para remover AM de soluciones acuosas y concluyeron, luego de realizar estudios de desorción, que el aumento de la concentración del colorante en solución con el descenso del pH indica que la mayor parte de su remoción se llevó a cabo por el mecanismo de intercambio iónico, siendo un proceso reversible, ya que al aumentar la concentración de iones hidrógeno en la solución, el adsorbato se desorbe del material adsorbente. Durante el proceso de biosorción basado en intercambio iónico, la difusión de los iones en la biomasa debe ir acompañada de la liberación de protones (u otros iones) que se difunden en el solvente. El coeficiente de difusión de  $H^+$  es varias veces superior a la de iones del analito presentes en la solución acuosa (Volesky, 2003).

Chandrasekhar y Pramada (2006) trabajaron con ceniza de cáscara de arroz y AM, y establecieron que pueden ocurrir enlaces de hidrógeno entre el grupo amino en la molécula del colorante y los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo de la superficie de sílice. Del mismo modo, Nawar y Doma (1989) emplearon naranja básico 21 como tintura para evaluar la capacidad de adsorción de la turba y de la cáscara de arroz, determinando que la alta afinidad de esta tintura básica por el material celulósico es el resultado de interacciones iónicas entre los centros catiónicos de la tintura y los sitios ácidos de las fibras (mayormente grupos carboxilos). Establecen que las uniones iónicas formadas son fuertes y se producen rápidamente, siendo la adsorción un proceso químico. En cambio, relacionan la adsorción de la misma tintura con CA mediante débiles fuerzas de van der Waals, siendo un proceso mucho más lento.

#### ***Eficiencia del bagazo de *Agave salmiana* como biosorbente***

A partir de los resultados obtenidos para la remoción del analito de soluciones acuosas empleando SO y AV (Figura 20), se observa que la capacidad de adsorción bajo las condiciones experimentales definidas, es mayor para AV, y SO en segundo lugar, en comparación con la adsorción de AM por BA. Esta diferencia puede ser debida a la composición química superficial del material biosorbente, determinando capacidades de adsorción diferentes.



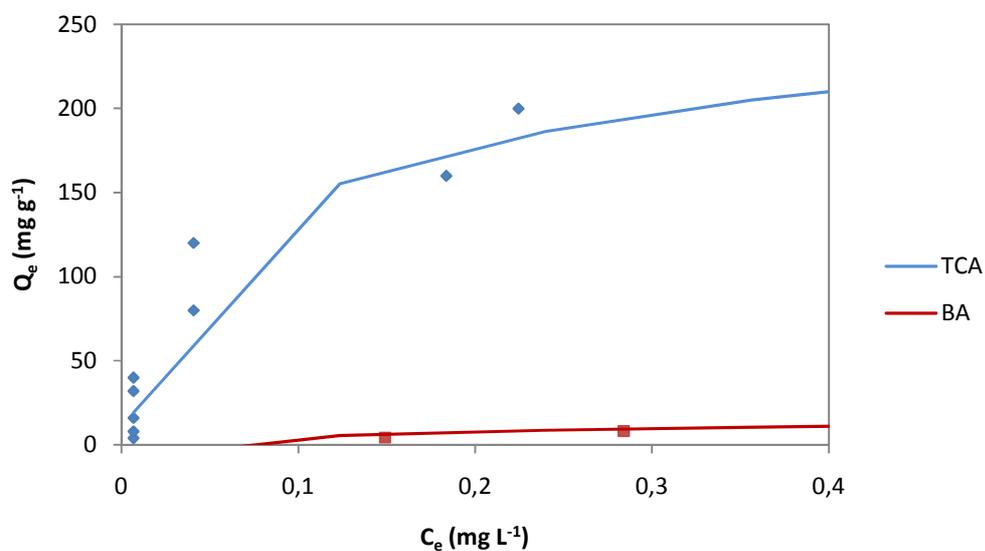
**Figura 20.** Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio por AV, BA y SO. Condiciones: 25 °C, pH 7.

Entre las desventajas que presenta el BA como material biosorbente, se puede identificar la variabilidad que presenta por ser un material biológico, ya que cada planta de *Agave salmiana* es diferente y presenta diferencias en su composición estructural, implicando una heterogeneidad a nivel de proporción de grupos funcionales. Lo mismo es aplicable para el caso de SO y AV.

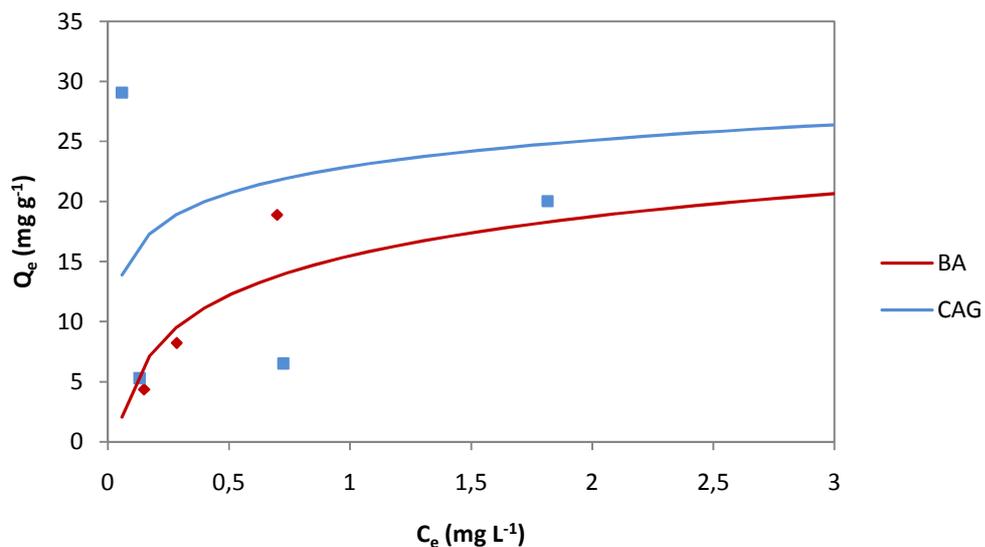
Crini (2006) establece que un material adsorbente adecuado de bajo costo debe cumplir con los siguientes requisitos: eficiencia en la remoción de una gran cantidad de colorantes; gran capacidad y tasa de adsorción; alta selectividad a diferentes concentraciones; y tolerancia a un amplio rango de parámetros de las aguas residuales. La eficiencia o la capacidad de adsorción de un material es un aspecto importante, por lo que los materiales alternativos propuestos deben ser comparados con un adsorbente estándar como es el CA o algún otro similar al que se esté investigando. Además de esto, el costo del adsorbente es un factor importante y puede ser útil en la comparación de los materiales. Algunos materiales propuestos como adsorbentes alternativos tales como las cenizas volantes de bagazo, la turba, la bentonita, el óxido de manganeso, entre otros, tienen un valor monetario aproximado de 0.1 USD/kg, haciéndolos materiales útiles en términos de costos en comparación con el CA comercial. Sin embargo, estas estimaciones deben ser consideradas como indicativas, ya que tanto el costo como la capacidad de adsorción pueden variar. El costo de los materiales precursores y/o finales depende de varios factores que incluyen su disponibilidad según sean residuos naturales, industriales, agrícolas, domésticos; subproductos derivados o sintetizados; los tratamientos requeridos; las condiciones de tratamiento; el reciclaje; su vida útil y su disposición final. Esta combinación de factores puede ser útil en la predicción de la

aplicabilidad real del BA y de otros los materiales adsorbentes de bajo costo (adaptado de Gupta y Suhas, 2009).

La Figura 21 y 22 comparan la capacidad de adsorción de AM por BA y TCA; y CAG, respectivamente. Se evidencia claramente una mayor capacidad adsorción del analito por los adsorbentes comerciales, con mejores resultados para TCA ( $q_e = 399.13 \text{ mg g}^{-1}$ ), en comparación con CAG-F400. Por otra parte Rafatullah *et al.* (2010) determinó que la capacidad de adsorción de AM empleando Filtrasorb 300 y Filtrasorb 400 bajo ciertas condiciones experimentales, fue de 240 y 476  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 21.** Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio para BA y TCA. Condiciones: pH 7, 25 °C.



**Figura 22.** Capacidad de adsorción de AM en función de su concentración en el equilibrio para BA y CAG. Condiciones: pH 7, 25 °C.

Si bien es complejo realizar una comparación directa de la eficiencia de adsorción de diversos materiales adsorbentes ya que las condiciones experimentales no siempre se correlacionan, la Tabla 8 muestra algunos resultados. Es evidente por los resultados anteriores indican que la capacidad de adsorción de AM por adsorbentes comerciales es mayor, evidenciando la eficiencia del material, lo que no elimina la viabilidad de emplear BA u otros materiales lignocelulósicos como adsorbente para la eliminación de AM o colorantes similares de soluciones acuosas, ya que algunos de los materiales residuales, tales como BA, presentan capacidades de adsorción que deben ser consideradas.

**Tabla 8.** Máxima capacidad de adsorción ( $q_{m\acute{a}x}$ ) de diversos biosorbentes para la remoción de AM basada en la isoterma de Langmuir.

Residuo	Temperatura (° C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referencia
Alga marina ( <i>Caulerpa racemosa</i> )	18	5.23	Cengiz y Cavas (2008)
Cenizas volantes	30	5.71	Kumar <i>et al.</i> (2005)
Polvo de hoja de nim	27	8.76	Bhattacharya <i>et al.</i> (2005)
Sílica (Taiwán)	-	11.21	Crini (2006)
Cáscara de naranja	30	13.9	Annadurai <i>et al.</i> (2002)
Cáscara de banana	30	15.9	Annadurai <i>et al.</i> (2002)
Trípoli	25	16.6	ALzaydien (2009)
Biomasa muerta de <i>Aspergillus niger</i>	-	18.54	Crini (2006)
Cáscara de trigo	50	21.5	Bulut y Aydin (2006)
Semilla de <i>Madhuca indica</i>	30	40	Gottipati y Mishra (2010)
Bagazo de <i>Agave salmiana</i>	25	<b>61.23</b>	Este trabajo
Carbón activado*	-	66	Rafatullah <i>et al.</i> (2010)
Residuos de té	27 ± 2	85.16	Uddin <i>et al.</i> (2009)
Cáscara de café	30	90.1	Oliveira <i>et al.</i> (2008)
Tallo ananá	30	119.05	Hameed <i>et al.</i> (2009)
Lenteja de agua ( <i>Spirodela polyrrhiza</i> )	25 ± 2	144.93	Waranusantigul <i>et al.</i> (2003)
Cáscara de arroz	-	312	McKay <i>et al.</i> (1999)
Carbón activado**	-	435	Legrouri <i>et al.</i> (2005)

(\*) A partir de cáscara de coco.

(\*\*) A partir de melaza (proveniente de la industria azucarera), activado con ácido sulfúrico a 750 °C.

## 4. CONCLUSIONES

---

El uso actual de colorantes se extiende a numerosos procesos dentro de una amplia variedad de industrias, teniendo como resultado la generación de efluentes industriales con altas concentraciones de colorantes. Debido a su gran estabilidad no se biodegradan, por lo que el tratamiento previo a su vertido en cursos de agua es primordial. Entre las tecnologías aplicadas para su remoción, la adsorción constituye la técnica más eficiente. Considerando las desventajas que presenta el carbón activado comercial, se han propuesto diferentes materiales biosorbentes, dentro de los cuáles los materiales lignocelulósicos ofrecen una alternativa prometedora.

El bagazo de agave es un material con poca área superficial y volumen de poro. El azul de metileno atraviesa poros con diámetro mayores a 1.3 nm, por lo que es capaz de penetrar macro y mesoporos presentes en mayor proporción en el biosorbente. Los microporos no contribuyen significativamente a la adsorción del colorante. Este biosorbente cuenta principalmente con hidroxilos y carboxilos como grupos funcionales superficiales presentes en la lignina, hemicelulosa, celulosa, pectina, y otros polímeros estructurales.

Los datos experimentales mostraron un mejor ajuste al modelo de Langmuir para bagazo de agave, mientras que para el resto de los materiales biosorbentes se ajustaron a la isoterma de Freundlich, indicando una adsorción heterogénea. Si bien la capacidad de adsorción de azul de metileno en sorgo y avena fue mayor, para bagazo de *Agave salmiana* fue de  $61.23 \text{ mg g}^{-1}$ , lo que indica un valor interesante al compararlo con otros biosorbentes propuestos, sin eliminar la viabilidad de su uso. La máxima capacidad de adsorción proporciona una idea sobre la eficiencia del bagazo para remover colorantes básicos de soluciones acuosas. La comparación con TCA y CAG comercial, indica mayores eficiencias de adsorción.

El análisis del efecto del pH evidenció un aumento de la adsorción a mayores valores de pH, lo que puede relacionarse con la ionización de la molécula de azul de metileno cuando  $\text{pH} > \text{pK}_a$ . Por otro lado, lavado previo del material con HCl acidificó su superficie, por lo que a valores de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  la superficie del biosorbente está cargada negativamente, incrementando la electronegatividad del material y contribuyendo a la remoción del analito. En función a la temperatura, no se evidenciaron cambios significativos en la capacidad de adsorción del analito a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El mecanismo de adsorción propuesto implica que las interacciones involucradas son de tipo electrostático entre la parte catiónica del colorante, y los grupos funcionales superficiales en el adsorbente cargados negativamente.

Si bien los materiales lignocelulósicos presentan variabilidad biológica, el empleo de los estos materiales de desecho como adsorbentes de bajo costo para la eliminación de diversos colorantes en agua presenta características atractivas, especialmente su contribución en la reducción de los costos de eliminación de residuos y su consecuente contribución a la protección del entorno.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

Abd El-Latif, M.M.; Ibrahim, A. M.; El-Kady, M. F.; 2010. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. *Journal of American Science* 2010; 6 (6).

Allen, S. J.; Koumanova, B.; 2005. Introduction decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, 2005, 175-192.

Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N.; 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res. Vol. 34, No. 3*, pp. 927±935, 2000.

Al-Ghouti, M. A.; Khraisheh, M. A. M.; Ahmad, M. N. M.; Allen, S.; 2009. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 589–598.

ALzaydien, A. S.; 2009. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Environmental Sciences* 5 (3): 197-208, 2009.

Anjaneyulu, Y.; Chary, N. S.; Suman Raj, D. S.; 2005. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* (2005) 4:245–273.

Annadurai, G.; Juang, R-S.; Lee, D-J; 2002 .Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B92* (2002) 263–274.

Akar, T.; Anilan, B.; Gorgulub, A.; Akar, S. T.; 2009. Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1302–1309.

Aksu, Z.; 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* 40 (2005) 997–1026.

Arami, M; Limaee, N. Y.; Mahmoodi, N. M.; Tabrizi, N. S.; 2005. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (2005) 371–376.

Azhar S. S.; Liew, A. G.; Suhardy, D; Hafiz, K. F.; Hatim, M. D. I.; 2005. Dye Removal from Aqueous Solution by using Adsorption on Treated Sugarcane Bagasse. *American Journal of Applied Sciences* 2 (11): 1499-1503, 2005.

Bandosz, T. J.; 2006. Activated carbon surfaces in environmental remediation. *Interface Science and Technology*. ELSEVIER Ltd. UK.

Bello, O. S.; Adeogun, I. A.; Ajaelu, K. C.; Fehintola, E. O.; 2008. Adsorption of methylene blue onto activated carbon derived from periwinkle shells: kinetics and equilibrium studies. *Chemistry and Ecology*. Vol. 24, No. 4, August 2008, 285–295.

Bhatnagar, A.; Sillanpää, M.; 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal* Volume 157, Issues 2-3, 1. Pages 277-296.

Bhatnagar A.; Jain, A. K.; 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 49–55.

Bhattacharya, K.G. and A. Sharma, 2005. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes Pigm.*, 65: 51-59.

Bulut, Y.; Aydın, H.; 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194 (2006) 259–267.

Cedeño-Cruz y Alavarez-Jacobs; 1999. *The Alcohol Textbook*, Capítulo 15. Third Edition, Nottingham University Press, UK.

Cengiz, S. y L. Cavas, 2008. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. *Bioresour. Technol.*, 99: 2357-2363.

Chandrasekhar, S.; and Pramada, P. N.; 2006. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperatura. *Adsorption* (2006) 12:27–43.

Chemical Book, 2008. Methylene blue (61-73-4). <http://www.chemicalbook.com>. Consultado: 10.05.2011.

Christie, R. M.; 2001. Colour Chemistry. RSC Paperbacks. Published by the Royal Society of Chemistry. UK.

Crini, G.; 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Review Paper. *Bioresource Technology* 97 (2006) 1061–1085.

Crittenden, J.C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. and Tchobanoglous, G. 2005. Water Treatment and Design, Second Edition, MWH, John Wiley & Sons, Inc.

Dabrowski, A.; 2001. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135-224.

Dávila-Jiménez, M. M.; Elizalde-González, M. P.; Hernández-Montoya, V.; 2009. Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. *Bioresource Technology* 100 (2009) 6199–6206.

Delval, F.; Crini, G.; Vebrel, J.; 2006. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product. *Bioresource Technology* 97 (2006) 2173–2181.

Demirbas, A.; 2008a. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Sila Science, Trabzon, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.

Demirbas, A.; 2008b. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 220–229.

Dey, P. M.; Harborne, J. B.; 1997. *Plant Biochemistry*. Academic Press. San Diego, USA.

Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F.; Rivera-Utrilla, J.; Sanchez-Polo, M.; 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. Review. *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 833–846

Domenech, J.; Peral, J.; 2006. *Química ambiental de sistemas terrestres*. Editorial Reverté. España.

Doğan, M.; Abak, H.; Alkan, M; 2008. Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water Air Soil Pollut* (2008) 192:141–153

Dyes & Pigments; 2010. What make dyes colored? <http://www.dyespigments.com>. Consultado: 28.12.2010.

Erbil. H. Y. ; 2006. *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*. Blackwell Publishing UK.

Faria, P. C. C.; Órfao, J. J. M.; Pereira, M. F. R.; 2004. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* 38 (2004) 2043–2052.

Flores del Sureste; 2010. Pared celular en células vegetales. <http://www.floresdelsureste.info/>. Consultado: 17.03.2011.

Franca, A. S.; Oliveira, L. S.; Nunes, A. A.; Alves C. C. O.; 2010. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technology* 101 (2010) 1068–1074.

Franz, M.; Arafat, H. A.; Pinto, N G.; 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* 38 (2000) 1807–1819.

François, B.; 1991. *Water Treatment handbook*. Vol.1. Degrémont. France.

Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G.; 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Review article. *Environment International* 30 (2004) 953– 971.

Galvín, R. M.; 2003. *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de la calidad de aguas*. Editorial Díaz de Santos S.A. España.

García-Mendoza, A. J.; 2007. *Los Agaves de México*. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciencias 087 14-23.

García-Reyes and Rangel-Méndez, 2009. Biosorption of Chromium (III) by agro waste-materials: characterization, sorption-desorption studies, mechanism, and adsorption kinetics experiments. IPICYT. San Luis Potosí, México.

Garg, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R.; 2004. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments* 63 (2004) 243-250.

Gonga, R.; Li, M.; Yang, C.; Suna, Y.; Chen, J; 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. Short communication. *Journal of Hazardous Materials B121* (2005) 247–250.

Gottipati, R.; y Mishra, S.; 2010. Application of biowaste (waste generated in biodiesel plant) as an adsorbent for the removal of hazardous dye – methylene blue – from aqueous phase. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 27, No. 02, pp. 357 - 367, April - June, 2010.

Gupta, V. K.; Suhas; 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.

Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Suhas; 2009. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:783–842, 2009.

Han, R.; Wang Y.; Han, P.; Shi, J.; Yang; J.; Lu, Y.; 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 550–557.

Hameed, B.H.; Ahmad, A.L.; Latiff, K.N.A.; 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.

Hameed, B.H.; Hakimi, H.; 2008a. Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal* 39 (2008) 338–343.

Hameed, B. H.; El-Khaiary, M. I.; 2008b. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 639–648.

Hameed, B.H.; Krishni, R.R.; Sata, S.A; 2009. Novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 305–311.

Hema, M.; Arivoli, S.; 2007. Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon. Full Length Research Paper. *International Journal of Physical Sciences* Vol. 2 (1), pp. 010-017.

Hernández-Montoya, V.; Elizalde-González, M. P.; 2008. Preparación y caracterización de biosorbentes de origen frutal y su aplicación en la adsorción de colorantes. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Fisicoquímica). Posgrado en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Químicas. Instituto de Ciencias. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Ho, Y. S.; Ng, J.C.Y.; and McKay, G.; 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232 (2000).

Ho, Y.S.; McKay, G.; 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry* 38 (2003) 1047-1061.

Horobin, R.W.; Kiernan, J.A.; 2002. *Conn's Biological Stains: A Handbook of Dyes, Stains and Fluorochromes for Use in Biology and Medicine*. 10th ed. BIOS, Oxford.

Hunger K. (Editor); 2003. *Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications*. Third, Completely Revised Edition. WILEY-VCH.

Irish, M.; Irish, G.; 2000. *Agaves yuccas and related plants. A gardener's guide*. Timber Press. Hong Kong.

IUPAC, 1997. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK.

Janos, P.; Buchtová, H., Rýznarová, M.; 2003. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research* 37 (2003) 4938–4944.

Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K.; Namasivayam, C.; 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Short communication. *Bioresource Technology* 76 (2001) 63±65.

Kadirvelu, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Radhika, M.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S.; 2003. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Short communication. *Bioresource Technology* 87 (2003) 129–132.

Kannan, N.; Sundaram, M. M.; 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25–40.

Kavitha, D.; Namasivayam, C.; 2007. Recycling coir pith, an agricultural solid waste, for the removal of procion orange from wastewater. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 237-248.

Koh, J. H.; Wankat, P. C; Wang, N. H. L; 1998. Pore and Surface Diffusion and Bulk-Phase Mass Transfer in Packed and Fluidized Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 228-239.

Kumar, K. V.; Ramamurthi, V; Sivanesan, S.; 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 14–21.

Lakshmi, U. R.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D.; Lataye, D. H.; 2009. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 710-720.

Laszlo, J. A.; 1994. Removing Acid Dyes From Textile Wastewater Using Biomass For Decolorization. U.S.D.A., Agricultural Research Service, Nat'l Center for Agricultural Utilization Research, Peoria, IL. *American Dyestuff Reporter*.

Lata, H.; Garg, V. K.; Gupta, R. K.; 2007. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 653-658.

Legrouri, K.; Khouya, E.; Ezzine, M.; Hannache, H.; Denoyel, R.; Pallier, R.; Naslain, R.; 2005. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. Short communication. *Journal of Hazardous Materials B118* (2005) 259–263.

Low, K. S. y Lee, C. K.; 1990. The Removal of Cationic Dyes Using Coconut Husk as an Adsorbent. *Pertanika* 13(2), 221-228 (1990).

Marungrueng, J.; Pavasant, P; 2007. High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresource Technology* 98 (2007) 1567–1572.

Martínez-Salvador, M.; Valdez-Cepeda, V.; Arias, H.R.; Beltrán-Morales, L.F.; Murillo-Amador, B.; Troyo-Diéguez, E.; Ortega-Rubio, A.; 2005. Distribution and density of maguey plants in the arid Zacatecas Plateau, Mexico. *Journal of Arid Environments* 61 (2005) 525–534.

Menéndez, J. A.; 2006. El carbón activado en la vida cotidiana. Instituto nacional del Carbón. Oviedo.

Metcalf & Eddy; 1998. Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Tomo 1. Mc GRAW-HILL. México.

Moreno-Castilla, C.; 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon 42 (2004) 83–94.

Namasivayam, C. ; Muniasamy, N.; Gayatri, K.; Rani, M.; Ranganathan, K.; 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. Bioresource Technology. Volume 57, Issue 1, July 1996, Pages 37-43.

Nassar, M. M.; El-Geundi, M. S.; 1991. Comparative Cost of Colour Removal from Textile Effluents Using Natural Adsorbents. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1991, 50, 257-264.

Nawar, S.; and Doma, H. S.; 1989. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. The Science of the Total Environment, 79 (1989) 271 279 271.

Nieto-Delgado, C.; Terrones, M.; Rangel-Mendez, J.R.; 2009. Production of activated carbon from *agave salmiana* bagasse: optimization of surface area and hardness by using surface methodology, Conference Proceeding, Carbon Conference, Biarritz, France, 2009.

Nigam, P.; Armour, G.; Banat, I.M.; Singhb, D.; Marchant, R.; 2000. Physical removal of textile dyes from efluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Bioresource Technology 72 (2000) 219±226.

Nobel, P., S.; 1998. Environmental biology of agaves and cacti. Cambridge University Press. UK.

Nunes, A.A.; Franca, A. S.; Oliveira, L. S.; 2009. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. Bioresource Technology 100 (2009) 1786–1792.

Ofomaja, A. E.; Ho, Y-S.; 2007. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. Dyes and Pigments 74 (2007) 60-66.

Oliveira, L. S.; Franca, A. S.; Alves, T. M.; Rocha, S. D. F.; 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. Journal of Hazardous Materials 155 (2008) 507–512.

Pavan, F. A.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Mazzocato, A. C.; 2008. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 703–712.

Peña-Alvarez, A.; Díaz, L.; Medina, A.; Labastida, C.; Capella, S.; Vera, L. E.; 2004. Characterization of three Agave species by gas chromatography and solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1027 (2004) 131–136.

Pollard, S.J.T.; Fowler, G.D.; Sollars, C.J.; Perry, R.; 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of the Total Environment*, 116 (1992) 31-52.

Radovic, I. R.; Silva, I. F.; Ume, J. I.; Menéndez, J. A.; 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons? *Carbon* vol. 35, no. 9, pp. 1339-1348, 1997.

Rafatullah, M.; Sulaiman, O; Hashim, R.; Ahmad, A.; 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.

Raposo, F.; De La Rubia, M.A.; Borja, R.; 2009. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 291–299.

Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P.; 2002. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology* 85 (2002) 119–124.

Rodríguez-Reinoso, F.; 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Plenary Lecture. *Carbon* Vol. 36, No. 3, pp. 159-175, 1998.

Rojas, J. C.; 2010. Neuroprotective strategies: focus on mitochondria. Neuroprotection. The Gonzalez-Lima Laboratory. Institute of Neuroscience. The University of Texas at Austin.

Sanchez T., E., L.; Garza González, M., T.; Almaguer Cantú, V.; Sáenz Tavera, I., C.; Montes, A., L.; 2008. Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomada del alga *Chlorella* sp. Inmovilizada. *Ciencia UANL/Vol.XI*, No. 2.

Sharma, P.; Kaur, R.; Baskar, C.; Chung, W-J.; 2010. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. *Desalination* 259 (2010) 249–257.

Sivaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K.; 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. Technical note. *Waste Management* 21 (2001) 105±110.

Slokar, Y. M.; Le Marechal, A. M.; 1997. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, Vol. 37, No. 4, pp. 335-356, 1998.

Stumm, W.; 1987. Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle-water interface. John Wiley & Sons, Inc. Canada.

Tahir, H.; Sultan, M.; Jahanzeb, Q.; 2008. Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. Department of Chemistry, University of Karachi-Pakistan. *African Journal of Biotechnology* Vol. 7 (15), pp. 2649-2655, 4 August, 2008.

Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L.; Hameed, B.H.; 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.

Tebbutt; 1990. *Fundamentos de control de la calidad del agua*. Noriega Editores.

Thangamani, K.S.; Sathishkumar, M.; Sameena, Y.; Vennilamani, N.; Kadirvelu, K.; Pattabhi, S.; Yun, S.E.; 2007. Utilization of modiWed silk cotton hull waste as an adsorbent for theremoval of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution. *Bioresource Technology* 98 (2007) 1265–1269.

Uddin, T.; Islam, A.; Mahmud, S.; Rukanuzzaman; 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.

Vadivelan, V.; Kumar, K. V.; 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 90–100.

Vieira, R. H. S. F.; Volesky, B.; 2000. Biosorption: a solution to pollution? Review article. *Internatl Microbiol* (2000) 3:17–24.

Volesky, B.; 1990. Biosorption of heavy metals. CRC Press. Unites States.1990.

Volesky, B.; 2003. Biosorption process simulation tools. Hydrometallurgy. Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development. Pages 179-190.

Walker, G. M.; y Weatherley, L. R.; 1998. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. Wat. Res. Vol. 33, No. 8, pp. 1895±1899.

Wang, S.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z.H.; 2005a. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research 39 (2005) 129–138.

Wang, S.; Zhu, Z.H.; Coomes, A.; Haghseresht, F.; Lu, G. Q.; 2005b. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 440–446.

Waranusantigul, P.; Pokethitiyook, P.; Kruatrachue, M.; Upatham, E.S.; 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). Environmental Pollution 125 (2003) 385–392.

Winkler, 2011. Ficha de seguridad química: azul de metileno 1 %.

Shahryari, Z.; Goharrizi, A. S.; Azadi, M.; 2010. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. International Journal of Water Resources and Environmental Engineering Vol.2 (2), pp. 016-028, March, 2010.

Zollinger, Heinrich; 2003. Color Chemistry. Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. Third edition. Wiley VCH. Germany.