



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS
SUSTENTABLES**



**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REMOCIÓN
AMIGABLE DE AZUL ÍNDIGO EN
SOLUCIÓN EMPLEANDO *Coriandrum sativum*.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL
Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES**

P R E S E N T A

I. Q. MA. GUADALUPE ARANDA FIGUEROA

ASESOR: DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

CO-ASESOR: DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

CUERNAVACA, MORELOS

SEPTIEMBRE 2019

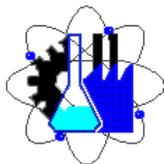
PRESENTACIÓN

Este proyecto de investigación del programa de posgrado de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables, fue realizado, en el Laboratorio de Investigación en Principios Fitoquímicos Bioactivos (Lab. 2) de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQeI) y en el Laboratorio de Bombas de Calor del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) dependientes de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), ubicada en Av. Universidad 1001, Chamilpa, C. P. 62209, Cuernavaca, Morelos, bajo la dirección de la Doctora **María Guadalupe Valladares Cisneros** y co-asesoría del Doctor **Rosenberg Javier Romero Domínguez**, con el apoyo financiero del Programa de Becas Nacionales de Posgrado, otorgado por el **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**.



CONACyT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



COMITÉ REVISOR

Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros

Dr. Rosenberg Javier Romero Domínguez

Dra. María del Carmen Torres Salazar

Dra. Ave María Coteró Villegas

Dra. Cecilia Cuevas Arteaga

HOJA DE VOTOS APROBATORIOS



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA
Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES y CACEI
Certificada en la norma ISO 9000:2008

Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables.

Cuernavaca, Morelos, a 12 de septiembre del 2019.

NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA Y DICTAMEN DE REVISIÓN (T-2)

Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros.
Dra. Ave María Cotero Villegas.
Dr. Rosenberg J. Romero Domínguez.
Dra. María del Carmen Torres Salazar.
Dra. Cecilia Cuevas Arteaga.

PRESENTE.

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la Comisión Revisora de la tesis que presenta la QI. Aranda Figueroa Ma. Guadalupe titulada: "Estudio termodinámico de la remoción amigable de azul indigo en solución empleando *Coriandrum sativum*" y que fue realizada bajo la dirección de la Dra. Ma. Guadalupe Valladares Cisneros en el Programa Educativo de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

ATENTAMENTE
"Por una humanidad culta"

Constanza Machin
Dra. Constanza Machin Ramirez.
Coordinadora de la MIATS.

FCQel - UAEM



Dra. Constanza Machin Ramirez.
Coordinadora de la MIATS.

PRESENTE.

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:

DICTAMEN

NOMBRE	VOTO	FIRMA
Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros.	Aprobatorio	<i>[Signature]</i>
Dra. Ave María Cotero Villegas.	Aprobatorio	<i>[Signature]</i>
Dr. Rosenberg J. Romero Domínguez.	Aprobatorio	<i>[Signature]</i>
Dra. María del Carmen Torres Salazar.	Aprobatorio	<i>[Signature]</i>
Dra. Cecilia Cuevas Arteaga.	Aprobatorio	<i>[Signature]</i>

c.c.p. Archivo

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209.
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 3297. e-mail: miats.fcqei@uaem.mx



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi padre, por su motivación y apoyo incondicional durante mis estudios de maestría, quien al igual que mi madre, desde donde este, son mi ejemplo de lucha y entrega a lo que hago para lograr lo que me propongo.

A mi esposo Jaime, por su paciencia y por estar siempre junto a mí brindándome su amor y comprensión, por motivarme cuando era necesario e impulsarme a dar lo mejor de mí siempre.

A mis hermanos porque aun en la distancia permanecemos unidos de corazón y siempre están ahí para mí.

Agradezco también a mis asesores, a la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros por compartir conmigo sus conocimientos, por la paciencia y apoyo brindado en todo momento, de igual manera al Dr. Rosenberg Javier Romero Domínguez por abrirme las puertas de su laboratorio y compartir conmigo sus conocimientos, de igual manera a la Dra. Cecilia Cuevas, la Dra. Carmen Torres y la Dra. Ave María Coteró gracias por sus comentarios y sus valiosas aportaciones para la mejora de este proyecto, sin ustedes el éxito del mismo sería imposible.

Y sobre todo doy gracias a Dios por la vida, por permitirme haber concluido esta importante meta profesional, y por ser el quien ha forjado mi camino.

GRACIAS!!

ÍNDICE DE CONTENIDO

PRESENTACIÓN	1
COMITÉ REVISOR	2
HOJA DE VOTOS APROBATORIOS	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
ÍNDICE DE CONTENIDO	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS	9
GLOSARIO	10
RESUMEN	12
ABSTRAC.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO 1.....	16
1.1.1 DISPONIBILIDAD, CONTAMINACIÓN DEL AGUA Y NORMATIVIDAD.....	16
1.1.2 CONSECUENCIAS DEL CRECIMIENTO DEMOGRÁFICO.	19
1.1.3 AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.	20
1.1.4 LOS COLORANTES.	22
1.1.5 CARACTERÍSTICAS DEL COLOR ÍNDIGO.	30
1.1.6 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.	32
1.1.7 MÉTODO DE ADSORCIÓN.	37
1.1.8 MATERIALES ADSORBENTES.	42
1.1.9 <i>CORIANDRUM SATIVUM</i>	45
1.1.10 ISOTERMAS: EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.	47
1.1.11 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	50
CAPÍTULO 2.....	51
2.1 JUSTIFICACIÓN	51
2.2 OBJETIVO GENERAL.....	53
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	53
CAPÍTULO 3.....	54
3.1 METODOLOGÍA	54

3.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	54
3.3 MATERIALES Y MÉTODOS	55
3.3.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE NATURAL	55
3.3.2 PREPARACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÍNDIGO	55
3.3.2.1 DETERMINACIÓN DE LA ABSORBANCIA MÁXIMA.....	56
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	56
3.4.1 ESTUDIO DE ADSORCIÓN	59
3.4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL <i>C. SATIVUM</i>	60
3.4.3 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	62
3.4.4. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	63
3.4.5. ANÁLISIS FESEM A <i>C. SATIVUM</i>	64
CAPÍTULO 4.....	66
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
4.1.1 PREPARACIÓN DEL BIOADSORBENTE A PARTIR DE <i>C. SATIVUM</i>	66
4.1.2 LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA ADSORCIÓN PARA EL AZUL ÍNDIGO	67
4.1.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL COLORANTE AZUL ÍNDIGO COMERCIAL EN SOLUCIÓN A pH 5.9, 6.9, Y 7.9.	67
4.1.4 CINÉTICAS DE REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL ÍNDIGO COMERCIAL EN SOLUCIÓN.	69
4.1.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE AZUL ÍNDIGO COMERCIAL EN EL PORCENTAJE DE REMOCIÓN.....	69
4.1.6 INFLUENCIA DEL pH EN EL PORCENTAJE DE REMOCIÓN.....	78
4.1.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	79
4.1.7.1 ISOTERMAS DE LANGMUIR.....	79
4.1.7.2 ISOTERMAS DE FREUNDLICH.....	81
4.1.8 ANÁLISIS FESEM A MUESTRAS DE <i>C. SATIVUM</i>	84
CAPÍTULO 5.....	87
5.1 CONCLUSIONES.....	87
5.2 PERSPECTIVAS.....	89
5.3 REFERENCIAS.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo del Agua. (Barceló & López, Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes., 2008).....	18
Figura 2 Espectro de luz visible.	27
Figura 3 Colorante azoico amarillo.....	28
Figura 4 Colorante antraquinóico Aloína.....	28
Figura 5 Estructura química del Azul Índigo (Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of OrganicDyes and Pigment, 2003).....	30
Figura 6 Ruta de Índigo sintético (Quintero, 2010)	31
Figura 7 Mecanismo de reducción-oxidación del teñido de índigo (Quintero, 2010).	32
Figura 8 Ejemplo del mecanismo de adsorción (Ureña Gómez, 2018).	37
Figura 9 Representación de una partícula mostrando los poros que pueden existir en su interior. Poros pequeños (a, b), intermedio (c) y grande (d). (Elaboración propia).....	38
Figura 10 Representación de una partícula de adsorbente mostrando los sitios de interacción del adsorbato.	40
Figura 11 Taxonomía del Coriandro.	46
Figura 12 Influencia de los parámetros de Freundlich variar el valor de K y el valor de n respectivamente. (Ureña Gómez, 2018).....	49
Figura 13 Modelos de cinética de Adsorción (Carbonel, Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics, 2018).....	50
Figura 14 Estrategia experimental. (Elaboración propia).	54
Figura 15 Preparación del C. sativum en polvo. (Elaboración propia).....	55
Figura 16 Barrido de absorción del Azul índigo de 400 a 700 nm. Captura de pantalla, máxima longitud de onda del Azul Índigo a 550 nm. (Elaboración propia).....	56
Figura 17 Retenciones C. sativum a pH 7.9, 5.9 y 6.9, respectivamente.....	64
Figura 18 FESEM- SU5000 de Hitachi	64
Figura 19 Preparación del C. Sativum	66
Figura 20 Máxima Longitud de onda para el Azul índigo. Captura de pantalla del barrido de absorción de máxima longitud de onda detectada.....	67

Figura 21 Indirubin	68
Figura 22 Curvas estándar de Azul Índigo “El caballito” en solución.	69
Figura 23 Influencia de la concentración de Azul Índigo en el rendimiento de la adsorción empleando <i>C. Sativum</i> a pH 6.9.....	70
Figura 24 Porcentajes de remoción máxima de Azul Índigo empleando <i>C. sativum</i>	71
Figura 25 Partes aéreas de especies vegetales. En el círculo se destaca el tallo	74
Figura 26 Porcentajes de remoción de las cinéticas de adsorción a pH 5.9.....	75
Figura 27 Porcentajes de remoción de las cinéticas de adsorción a pH 6.9.....	75
Figura 28 Porcentajes de remoción de las cinéticas de adsorción a pH 7.9.....	75
Figura 29 Remoción de Azul Índigo empleando <i>C. sativum</i> a diferentes pH's.....	76
Figura 30 Influencia del pH en el porcentaje de remoción.	78
Figura 31 Isotermas de Langmuir para las cinéticas a pH 5.9.	80
Figura 32 Isotherma de Langmuir para las cinéticas de adsorción a pH 6.9.	80
Figura 33 Isotermas de Langmuir para las cinéticas a pH 7.9.	80
Figura 34 Isotermas de Freundlich para las cinéticas a pH 5.9.....	82
Figura 35 Isotermas de Freundlich para las cinéticas a pH 6.9.....	82
Figura 36 Isotermas de Freundlich para las cinéticas a pH 7.9.....	82
Figura 37 <i>C. sativum</i> filtrado posterior a las cinéticas de remoción.....	85
Figura 38 Imágenes de FESEM de la superficie de <i>C. sativum</i> en la cinética de adsorción de Azul Índigo a diferente pH. a) Testigo; b) pH 5.9, c) pH 6.9 y d) pH 7.9	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Límites máximos permisibles para la industria de pigmentos inorgánicos.....	25
Tabla 2 Límites máximos permisibles para la industria de pigmentos orgánicos.....	25
Tabla 3 Clasificación de los tintes de acuerdo al cromóforo (Quintero, 2010).....	28
Tabla 4 Clasificación de los colorantes sintéticos en función de su estructura química.....	28
Tabla 5 Ventajas y desventajas de algunos procesos de decoloración aplicados a agua residual textil (Olea-Mejia, Alanuza, & Manuel, 2016).	34
Tabla 6 Resumen de los tratamientos más eficientes para varios tintes (Quintero, 2010)....	36
Tabla 7 Algunos estudios de adsorción de colorantes empleando adsorbentes no convencionales.	44
Tabla 8 Adsorbentes naturales en la remoción de colorantes.	57
Tabla 9 Rangos y niveles de las variables independientes. (Elaboración propia).....	57
Tabla 10 Matriz experimental 3X3. (Elaboración propia).	58
Tabla 11 Matriz generada a partir de las mejores condiciones experimentales. (Elaboración propia).	59
Tabla 12 Absorbancias de Azul Índigo en solución para elaboración de curvas estándar....	68
Tabla 13 Materiales naturales estudiados en la remoción de diferentes colorantes tipo azul	72
Tabla 14 Materiales naturales estudiados en la remoción de diferentes colorantes tipo azul.	73
Tabla 15 Capacidad de remoción de <i>C. sativum</i> para el Azul Índigo [1 g/L] a diferente pH.	77
Tabla 16 Parámetros isotérmicos de Langmuir de las cinéticas de remoción del Azul Índigo [1 g/L] a diferentes pH's con <i>C. sativum</i>	81
Tabla 17 Parámetros isotérmicos de Freundlich de las cinéticas de remoción del Azul Índigo [1 g/L] a diferentes pH's con <i>C. sativum</i>	83
Tabla 18 Resumen de resultados.	84

GLOSARIO

ADSORCIÓN: Remoción de iones y moléculas de una solución que presentan afinidad a un medio sólido adecuado, de forma tal que son separadas de la solución.

ADSORBATO: Película formada por moléculas, átomos o iones adsorbidos por una sustancia en su superficie.

ADSORBENTE: Sólido o líquido que adsorbe en su superficie a otras sustancias.

AGUAS RESIDUALES: Son el resultado del uso doméstico ó industrial del agua, son llamadas también negras ó cloacales. El agua usada constituye un residuo, algo que no sirve para el usuario directo; son negras por el color que habitualmente adquieren.

BIOSORCIÓN: Término empleado para describir el fenómeno de captación pasiva de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasas vivas, inactivas o muertas de poder enlazar y acumular diferentes tipos de contaminantes.

CINÉTICA: Es el estudio de las velocidades de reacción. La cinética se puede subdividir en la cinética física que estudia los fenómenos físicos tales como la difusión y la viscosidad y la cinética química, que estudia las velocidades de las reacciones químicas.

COLORANTE: Sustancia de origen natural o artificial que proporciona color más o menos permanente a otros materiales o sustancias.

CONCENTRACIÓN: Relación entre la cantidad de una sustancia contenida en otra, y la cantidad de ésta. Se define como la relación peso/peso, peso/volumen o volumen/volumen. Desde el punto de vista cuantitativo, se expresa de muchas formas: gramos/litro, tanto por ciento o por uno, partes por millón (ppm), partes por billón (ppb), normalidad, molaridad, etc.

CONTAMINACIÓN: Cualquier alteración física, química o biológica del aire, el agua o la tierra que produce daños al ecosistema, conllevando riesgos para los seres vivos que residen en él.

DEGRADABILIDAD: La capacidad de una sustancia de descomponerse en elementos o compuestos menos complejos (habitualmente en la tierra, el agua u otro componente ambiental).

ECOSISTEMA: Sistema biológico constituido por una comunidad de seres vivos y el medio natural en que viven.

FACTORES: Es un elemento que actúa como condicionante para la obtención de un resultado.

ISOTERMA: Es la relación que existe entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante.

QUELATO: Se deriva de la palabra griega "garra". Quelatos metálicos son un complejo de un ion de metal unidos a una molécula orgánica (ligando).

REMOCIÓN: Eliminación de un elemento indeseable o que ya no resulta útil.

RESIDUO: Aquel producto, material o elemento que pierde utilidad tras haber cumplido con su misión o servido para realizar un determinado trabajo.

SOLUBILIDAD: Capacidad de una sustancia o un cuerpo para disolverse al mezclarse con un líquido.

TOXICIDAD: Es la capacidad de alguna sustancia química de producir efectos perjudiciales sobre un ser vivo, al entrar en contacto con él.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se orientó al estudio la capacidad de adsorción del *Coriandrum sativum* (*C. sativum*) conocido popularmente como cilantro, en la remoción del colorante Azul Índigo en solución acida, básica y neutra. Para generar mayores alternativas para la reducción de la carga de colorantes presentes en las descargas de los desechos originados por la industria textil.

Se evaluaron la influencia de la concentración de colorante (0.25, 0.50 y 1.0 g/L), cantidad de adsorbente natural (5, 10 y 20 g/L) y el pH (5.9, 6.9 y 7.9) sobre la capacidad de adsorción del *C. sativum* para el Azul Índigo; a temperatura ambiente y en condiciones estáticas.

Las remociones de colorante en solución ocurrieron alrededor de las 8 horas como tiempo de contacto en porcentajes del 25 al 50 por ciento. El mayor porcentaje de remoción alcanzado fue del 50 % cuando se emplearon 20 g/L de *C. sativum* para una solución de colorante de 0.50 g/L a pH de 6.9, en un tiempo de contacto de 8 h. La isoterma de adsorción siguió un comportamiento tipo Langmuir, lo que indica que se forma una monocapa de colorante sobre la superficie del adsorbente natural.

Con lo anterior se demostró que el cilantro puede ser empleado como un material adsorbente natural y amigable para la remoción sustentable de colorantes en agua residuales.

ABSTRAC

In this research work, the adsorption capacity of *Coriandrum sativum* (*C. sativum*) popularly known as cilantro was oriented to the removal of the Indigo Blue dye in acidic, basic and neutral solution. To generate greater alternatives for reducing the load of dyes present in the wastewater discharges of waste originated by the textile industry.

The influence of dye concentration (0.25, 0.50 y 1.0 g/L), amount of natural adsorbent (5, 10 y 20 g/L) and pH (5.9, 6.9 y 7.9) on the adsorption capacity of *C. sativum* for Índigo Blue at room temperature and under static conditions were evaluated.

The dye removals in solution occurred around 8 hours as contact time in percentages of 25 to 50 percent. The highest removal percentage achieved was 50% when 20 g/L of *C. sativum* was used for a dye solution of 0.50 g/L at a pH of 6.9, at a contact time of 8 h. The adsorption isotherm followed a Langmuir-like behavior, indicating that a monolayer of dye is formed on the surface of the natural adsorbent.

With the above it was shown that coriander can be used as a natural and friendly adsorbent material for the sustainable removal of wastewater dyes.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad dentro de los principales problemas de contaminación que enfrenta México, la relativa a la esfera del agua es la más preocupante y crítica; la calidad del agua, en los últimos tiempos, ha sido un factor determinante para el bienestar humano, además, el agua juega un papel vital en la economía mundial por su amplio uso en la agricultura y en la industria.

El rápido y continuo crecimiento del sector industrial ha provocado el aumento en el consumo y la demanda de agua dulce para la realización de sus procesos y, en consecuencia, también se ha incrementado el volumen de aguas residuales descargadas, y entre la variedad de sustancias contaminantes que se descargan en el agua es posible encontrar compuestos que producen coloración en los efluentes (colorantes y pigmentos). La mayor parte de los colorantes empleados actualmente son sintéticos con estructuras muy variadas y complejas. Algunas de las propiedades que presentan son: alta solubilidad en agua, alta resistencia a la acción de agentes químicos y poca degradabilidad (Chacón, et al., 2002) y su presencia en los cuerpos de agua provoca daños al ecosistema acuático. En la coloración de fibras celulósicas los tintes tina (índigo) representan el 7% del mercado mundial, representando cerca de las 120.000 toneladas de tintes de tina usados anualmente (Roessler, et al., 2002).

La demanda de agua y los niveles de contaminación que se han alcanzado no permite la autopurificación de los cuerpos de agua, siendo necesaria su reutilización. Parece ser que hoy en día nos interesa mucho más la calidad del agua que utilizamos que la cantidad tanto de agua limpia como de agua tratada, esto puede darse en un proceso industrial. En el ámbito del tratamiento de aguas la rigurosidad de la calidad de esta agua depende del uso al que se destine.

Dentro de las tecnologías de tratamiento de aguas el proceso de adsorción, es uno de los métodos físicos mayormente empleado en el tratamiento de efluentes contaminados, convirtiéndose en una alternativa adecuada para la remoción de colorantes textiles. Sin embargo, el uso de adsorbentes convencionales hacen muy caro el tratamiento debido a su elevado costo, de ahí la importancia de estudiar otras alternativas más económicas y amigables con el ambiente. Una alternativa es el empleo de adsorbentes de origen natural, cuya característica principal es su disponibilidad y bajo costo.

En el presente trabajo de investigación se muestran los resultados obtenidos durante el estudio de *C. sativum* como adsorbente de origen natural y analizará su viabilidad en la remoción del colorante Azul Índigo, se analiza la influencia de concentración de colorante, la cantidad de adsorbente y el pH de la solución; para ello se utilizaron 0.25, 0.50 y 1.0 g/L de colorante Azul Índigo, 5, 10 y 20 g/L de material adsorbente y el pH fue ácido a 5.9, básico a 7.9 y neutro a 6.9, con el fin de establecer las mejores condiciones para obtener el mayor porcentaje de remoción del colorante Azul Índigo y con ello una alternativa para la reducción de la carga de colorantes presentes en las descargas de los desechos originados por la industria textil.

CAPÍTULO 1

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Disponibilidad, contaminación del agua y normatividad.

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie del planeta. Es uno de los recursos más importantes para el funcionamiento de los ecosistemas y el mantenimiento de la biodiversidad, y los seres humanos no solo dependemos de ella para consumo doméstico, sino también para las actividades agrícolas e industriales. Sin embargo hay factores que limitan la cantidad de agua disponible para consumo humano (SEMARNAT, 2008).

Químicamente hablando el agua es una molécula formada por dos átomos de Hidrógeno y uno de Oxígeno unidos mediante un enlace de tipo covalente. Podemos encontrarla en tres estados de agregación sólido, líquido y gas. Por ser una molécula polar, necesaria para la vida es considerada una biomolécula, y es gracias a su polaridad que es considerada el disolvente universal, en ella son solubles muchas sustancias como las sales que se encuentran disueltas a cierta concentración, una sustancia disuelta o suspendida en agua que sobre pasa los límites permisibles de concentración y altera directamente la calidad del agua o del sistema acuático se considera contaminante. Estas características de polaridad y solubilidad la hacen muy susceptible a presentar contaminantes disueltos de tipo químicos como petróleo, aceites, detergentes, colorantes sintéticos, metales, disolventes industriales, etc.; y biológicos como microorganismos, además en cuerpos de agua a los que tenemos acceso como ríos, lagos, lagunas, océanos, etc., podemos encontrar contaminantes físicos como envases de plástico, cartón, llantas, residuos domésticos, entre otros.

Existen tres formas de disponibilidad de agua: agua de lluvia, agua subterránea y agua superficial. Se considera que el agua de lluvia es adecuada para cocinar y beber, después de un apropiado tratamiento de potabilización. Las fuentes de agua subterránea son pozos y es considerada como un agua dura que requiere tratamiento especial. Las fuentes superficiales corresponden a tanques, presas, canales y ríos (Gandhi, et al., 2012).

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para cada organismo vivo en la tierra y el sostenimiento del medio ambiente. Se estima que de la cantidad total de agua, sólo el 2,5% es agua dulce y el 98,8% de esta agua se encuentra en el subsuelo o está en forma de hielo. Y menos del 0.3 % se encuentra en lagos, ríos y la atmósfera, siendo sólo esta cantidad la aprovechable para las actividades del ser humano.

México recibe alrededor de 1,489 mil millones de metros cúbicos al año de agua en forma de precipitación, de los cuales el 67% cae entre Junio y Septiembre, sobre todo en la región sureste (Chiapas, Oaxaca, Campeche, Quintana Roo, Yucatán, Veracruz y Tabasco), donde se recibe 49.6% de la lluvia. De este total 73% se evapora y regresa a la atmósfera, 22% escurre por los ríos o arroyos y 6% se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, 2017).

Tomando en cuenta las exportaciones e importaciones de agua con los países vecinos, México tiene 471.5 mil millones de metros cúbicos de agua dulce renovable por año y está considerado como un país con baja disponibilidad de agua (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, 2017).

Un aspecto importante a considerar en la disponibilidad de agua es el incremento de la población y su concentración en zonas urbanas. Según estimaciones de Consejo Nacional de Población (CONAPO), entre 2012 y 2030 la población del país se incrementará en 20.4 millones de personas. Además para 2030, aproximadamente 75 por ciento de la población estará en localidades urbanas. El incremento de la población ocasionará la disminución del agua renovable per cápita a nivel nacional (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, 2017).

El agua juega un papel vital en la economía mundial por su amplio uso en la agricultura que usa el 65% aproximadamente de agua, debido a la falta de sistemas de irrigación eficientes, lo que ocasiona grandes pérdidas, y en la industria que consume el 25%, mientras que otros servicios urbanos, el consumo doméstico y comercial reciben un 10%. El crecimiento rápido y continuo del sector industrial, en las últimas décadas, ha provocado el aumento en el consumo y la demanda de agua dulce para la realización de sus procesos y, en consecuencia, también la cantidad de aguas residuales descargadas (Yıldız, et al., 2005).

La aparición de elementos no deseables y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tiene su origen en el denominado “ciclo del agua” (Figura 1). En alguna parte de este ciclo, en el cual fluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o alteración de su calidad. De acuerdo con este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales y agrícola o ganaderas. La prevalencia de una u otra depende en gran medida del tipo de contaminación de que se trate y del nivel de depuración natural (si existe) que experimentan (Barceló & López, 2008).

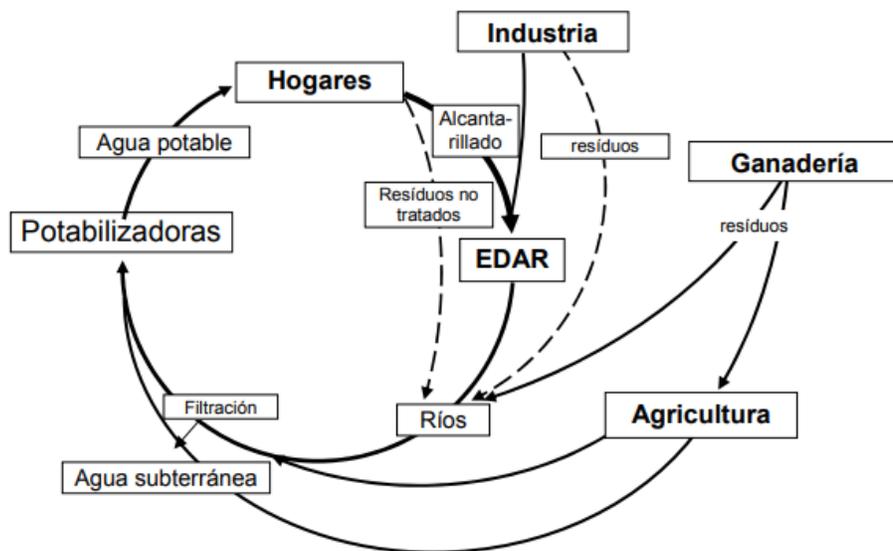


Figura 1 Ciclo del Agua. (Barceló & López, 2008)

La Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al ambiente define contaminación como “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico” y como contaminante a “toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural” (LGEEPA, 2015).

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), encargada de diseñar, planear, ejecutar y coordinar las políticas públicas en materia de recursos naturales, ecología, saneamiento ambiental, agua, pesca y sustentabilidad urbana; incluye la protección, restauración y conservación de los ecosistemas, y presenta en la NOM-001- SEMARNAT-1996 el establecimiento de los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, y en la NOM-002-SEMARNAT-1996 en los sistemas de alcantarillado urbano y municipal. Estas normas sustituyeron a la NOM-CCA-014-ECOL/1993, que establecía los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.

Por otro lado la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

1.1.2 Consecuencias del crecimiento demográfico.

Los problemas de contaminación, hoy en día, se han vuelto angustiantes, tanto el crecimiento demográfico como la expansión per cápita en el consumo de materiales y energía aumentan las cantidades de desechos y residuos que se disponen al ambiente, lo que provoca que las regulaciones en el control de contaminantes, sobre todo en la calidad de agua, sean más estrictas en muchos países.

Es un hecho que el incremento absoluto de habitantes transforma los paisajes. La expansión demográfica en Morelos, como en muchas otras partes del centro del país, fue explosiva después de la segunda mitad del siglo XX, al pasar de 121 mil habitantes en 1868 a 180 mil en 1910, y de 273 mil en 1950 a más de un millón 800 mil en 2012. Con el crecimiento poblacional, la expansión de la mancha urbana y la redistribución de la población en dos corredores urbanos, ahora metropolitanos se dio pie a la transformación de los paisajes en el estado. Estos procesos ocurrieron de forma simultánea pero causalmente independiente. Tienen como detonantes principales la apertura de la autopista México-Cuernavaca en 1952 y, posteriormente, el desarrollo de la Ciudad Industrial del Valle de Cuernavaca (CIVAC) y del

Parque Industrial Cuautla (PIC) desde la década de 1970, así como la inmigración proveniente del Distrito Federal a causa del terremoto de 1985, junto con la desconcentración de organizaciones gubernamentales y centros de investigación de la ciudad de México (Sarmiento, 1997).

El crecimiento urbano induce la fragmentación de territorios productivos y forestales en las zonas rurales, competencia por el uso del suelo y la disponibilidad de agua, junto con la contaminación de la misma. La contaminación de los cuerpos de agua es producto de las descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola, pecuario o minero. A finales del año 2010, más de 70% de los cuerpos de agua del país presentaba algún indicio de contaminación (CONAGUA, 2011). Las cuencas que destacan por sus altos índices de contaminación son la del Lerma-Santiago-Pacífico, la del Balsas y, sobre todas, la del Valle de México. Las actividades industriales y agrícolas conducen a una contaminación química del agua por metales, colorantes, plaguicidas y otros compuestos que se disponen en menor proporción.

1.1.3 Aguas residuales industriales.

La mayoría de las industrias se abastecen directamente de ríos, arroyos, lagos o acuíferos del país. Para el caso de México las industrias consumen entre el 10 y 15% del agua. Sin embargo, los sectores industriales, principalmente, azucarero, químico, papelerero, electrónico y alimenticio; son los responsables de la mayoría de la contaminación de los cuerpos de agua (CNA, 2009).

Uno de los principales sectores influyentes en la contaminación del agua es el sector industrial. En México la industria genera alrededor de 160 m³/s de aguas residuales, sin embargo, únicamente se trata cerca del 13%. Los aportes de contaminantes están concentrados en un número limitado de actividades, entre las que destaca la industria textil. Debido a los volúmenes de descarga y a la composición de sus efluentes, esta industria es caracterizada por ser una de las principales generadoras de contaminantes del agua y desechos peligrosos, ya que algunos colorantes y subproductos son carcinógenos y mutagénicos (Mandujano, 2018), lo que pone en riesgo la salud humana y la de los ecosistemas.

En años recientes se ha detectado en el agua la presencia de sustancias denominadas contaminantes emergentes, que son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medioambiente, o las posibles consecuencias de la misma, han pasado en gran medida inadvertidas, causando problemas ambientales y de riesgo para la salud. Entre estos se contemplan fármacos principalmente de tipo endocrino y otras sustancias orgánicas (pesticidas, drogas ilícitas, compuestos de “estilo de vida”, aseo personal y otros) para las cuales su uso se incrementa día con día, favoreciendo su acumulación (Valladares-Cisneros, et al., 2018).

El comportamiento de estos compuestos en los diferentes sistemas de tratamiento se ve fuertemente influido por características como biodegradabilidad o capacidad de adsorción, por lo que resulta necesario evaluar su comportamiento en los actuales sistemas de tratamiento y desarrollar nuevos procesos para su eliminación (López-Serna, et al., 2018). Estos contaminantes se encuentran diseminados en el ambiente y se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso agua potable. Son compuestos que no se encuentran normados en la mayoría de los países latinoamericanos por lo que pueden ser candidatos a regulación futura (Valladares-Cisneros, et al., 2018), dependiendo de sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia.

Uno de estos retos actuales es la depuración de las aguas residuales, debido a la variedad de sustancias contaminantes descargadas, en donde es posible relacionar desde metales pesados (mercurio, cadmio, cromo, arsénico, plomo, etc), contaminantes emergentes (compuestos orgánicos persistentes, disruptores endocrinos, antibióticos, etc), hidrocarburos, materia orgánica, hasta compuestos que producen la coloración de los efluentes (colorantes y pigmentos) (Eriksson, et al., 2007); (Deblonde, et al., 2011)).

Una medida de mitigación bastante conocida son las plantas de tratamiento, que reutilizan el agua para actividades donde no se requiere agua potable. El tratamiento de aguas residuales es esencial para lograr aguas libres de contaminación.

Debido a que las aguas residuales pueden contener diferentes sustancias contaminantes y en diferente concentración, se debe tener mayor atención con aquellas sustancias que a concentraciones inferiores a la concentración traza (menor de 100 partes por millón) causan serios problemas a la salud. Se considera que una elevada concentración de colorantes en los

efluentes, principalmente de la industria textil, conllevan a una fuerte coloración de los cuerpos de descarga, llegando a suprimir los procesos fotosintéticos, por lo que su presencia debe ser controlada de acuerdo a las normas establecidas (Chacón, et al., 2002).

1.1.4 Los colorantes.

Un colorante generalmente se describe como una sustancia coloreada que tiene una afinidad por el sustrato al que se aplica (Banerjee, et al., 1997), es una sustancia natural o sintética usada para agregar color o cambiar el color de algo, la presencia de estos en el agua, incluso a baja concentración es altamente visible e indeseable. Según la FDA (Food and Drug Administration), colorante o pigmento, es cualquier sustancia química obtenida por síntesis o artefacto similar, extraída o derivada, a partir de un vegetal, animal, mineral u otra fuente que imparte color a la comida, medicamentos o cosméticos, es decir, es capaz de impartir color por sí misma. En la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica el uso de varios tintes para colorear los productos es una práctica común (Chen, et al., 1999).

La presencia de colorantes en aguas residuales data de tiempos inmemorables, han sido utilizados principalmente en la industria del teñido de telas empleadas en prendas de vestir, tiendas, manteles, etc., Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente. Una gran proporción de estos colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables (GUPTA & SUHAS, 2009).

La industria textil en México se ha caracterizado por concentrar empresas dedicadas a la producción de fibras sintéticas, prendas de vestir, calzado, artículos para baño y telas, lo que conlleva al uso excesivo de materias primas (algodón, colorantes, agua) para poder generar un producto final.

La industria textil consume grandes volúmenes de agua, las cantidades reportadas del consumo de agua difieren de acuerdo al proceso de teñido y al material que se tiñe por ejemplo:

Sivaraj y colaboradores en el 2001, mencionan que se emplea de 30 – 60 L de agua por kg de tela teñida, por otro lado Gilabert, en el 2002, señaló que por kilogramo de producto textil se llegan a consumir 200 L de agua. La cantidad de agua empleada varía en forma considerable, dependiendo del proceso específico y del equipamiento utilizado por la planta. En general, las corrientes de agua de descarga provienen principalmente del desengomado (15 %), descruce (lavado de la lana cruda) y mercerizado proceso empleado para dar un acabado brillante a los hilos y tejidos de algodón empleando una solución de álcali (20 %) y del blanqueo, teñido y lavado (65 %) (Esmeralda & García-Alamilla, 2017). Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente, y los métodos de eliminación clásicos no son útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Mansilla, et al., 2001).

La descarga de efluentes de color es disidente incluso por el público en general sobre la presunción de que el color es indicativo de la contaminación, su descarga además de impartir color a las aguas receptoras, también las vuelve inadecuadas para un destino de uso beneficioso (Tahir, et al., 2008). Los efluentes contaminados con colorantes afectan la calidad y cantidad del rendimiento en la agricultura por lo que la eliminación de los colorantes del efluente es ecológicamente necesaria.

Los colorantes son contaminantes recalcitrantes que interfieren en la penetración de la luz, afectando el proceso de la fotosíntesis y la eliminación biológica de impurezas en el agua; además, son estables a la exposición de agentes oxidantes y resistentes a la digestión aeróbica. Estas propiedades complejas hacen que el colorante no sea degradable, lo que conduce a la aplicación de diversos tratamientos con el fin de disminuir su impacto en el entorno (Visa, et al., 2010; Banerjee & Chattopadhyaya, 2017).

Además, informes recientes sugieren que la naturaleza tóxica de algunos colorantes se potencializa al formar complejos de tipo quelatos con la mayoría de metales pesados (plomo, cadmio, fierro, cromo, etc). El reconocimiento de los niveles de color junto con la conciencia pública requiere un enfoque integral y esfuerzos de investigación para resolver el problema de la contaminación y el control del color (Popuri, et al., 2016).

A diferencia de los colorantes naturales, los artificiales requieren de una certificación en la cual se estipulan especificaciones que se deben cumplir para poder utilizarlos. Dichas certificaciones son generadas por diversas autoridades sanitarias y expertos. Antes de aprobar cualquier aditivo, se analizan los datos que existen sobre los efectos en el consumo del colorante, de esta forma es posible definir una Ingesta Diaria Admisible (IDA) con un amplio margen de seguridad. Las autoridades que marcan la línea en normativas de uso de aditivos alimentarios, son la FDA (Food and Drug Administration) en EE.UU y la EFSA (European Food Safety Authority) en la Unión Europea. Sin embargo, existen países que difieren con respecto a lo sugerido por estas organizaciones y al final cada país decide que aprobar o prohibir (Carmona, 2013).

La normatividad vigente para la descarga de efluentes industriales no contempla el color como un parámetro a considerar, sin embargo, la NOM-065-ECOL-1994 en la cual se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes, como resultado del proceso de fabricación de colorantes sintéticos (ácidos, básicos, directos, dispersos, reactivos, sulfúricos, etc.) y naturales (pigmentos orgánicos e inorgánicos), así como mezclas o preparaciones a base de los mismos, fija condiciones particulares para la descarga de aguas provenientes de dicha industria.

En las Tablas 1 y 2 se muestran las especificaciones para la descarga de aguas residuales provenientes de la industria de pigmentos inorgánicos y orgánicos respectivamente. El tratamiento de las aguas residuales, o la remoción de la mayor cantidad posible de las sustancias ajenas al agua, es sumamente importante tanto para beneficio del ecosistema como para la salud humana. El uso de tecnologías más o menos sofisticadas para la depuración de aguas residuales industriales se extiende progresivamente, debido a la fijación de límites cada vez más restrictivos para la concentración de contaminantes.

Tabla 1 Límites máximos permisibles para la industria de pigmentos inorgánicos.

PARÁMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio Diario	Instantáneo
pH (unidades de pH)	6 – 9	6 – 9
Demanda química de oxígeno (mg/l)	100	150
Grasas y aceites (mg/l)	40	50
Sólidos sedimentables (mg/l)	1.0	2.0
Sólidos suspendidos (mg/l)	200	250

(Fuente: Diario Oficial de la Federación, 1995)

Tabla 2 Límites máximos permisibles para la industria de pigmentos orgánicos.

PARÁMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	Promedio Diario	Instantáneo
pH (unidades de pH)	6-9	6 – 9
Demanda química de oxígeno (mg/l)	300	360
Grasas y aceites (mg/l)	40	50
Sólidos sedimentables (mg/l)	1.0	2.0
Sólidos suspendidos (mg/l)	200	250

(Fuente: Diario Oficial de la Federación, 1995).

La descarga de efluentes altamente coloreados en cuerpos de agua naturales no solo es estéticamente desagradable sino que también retarda la penetración de la luz reduciendo así el contenido de oxígeno disuelto lo cual inhibe el crecimiento de la biota acuática necesaria para la auto-purificación y provoca la reducción de la actividad fotosintética, además pueden causar irritación de la piel, dermatitis alérgica, cáncer y mutación en seres humanos (Jeyajothi, 2014).

Hasta mediados del siglo XIX, se usaba exclusivamente tintes naturales, procedentes de plantas y animales, cuya extracción se llevaba a cabo mediante técnicas que involucraban procesos de fermentación. Básicamente, el material se impregnaba en el extracto natural y se secaba. Los colorantes de origen natural abarcaban un rango muy limitado de tonos y su solidez al lavado y a la luz solar era muy pobre (Broadbent, 2001).

Los colorantes naturales (los cuales se extraen de fuentes primarias de la naturaleza) se presentan en menor proporción a los sintéticos. Generalmente son polímeros con una amplia variedad de grupos funcionales y estructuras químicas orgánicas complejas (como ciclos y

grupos aromáticos) que pueden afectar también los ecosistemas acuáticos y la salud humana (Han, et al., 2009).

La mayor parte de los colorantes empleados actualmente son sintéticos y su producción mundial supera el millón de toneladas por año, de los cuales 50% son colorantes textiles (Pelaez, 2013); (Christie, 2009). Los principales centros geográficos de producción se encuentran en Europa y Asia. Países como Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón, Korea Taiwán, China, India, Brasil y México son productores de colorantes textiles (Hunger, 2007). Se producen más de 100,000 colorantes para su comercialización. La producción anual es superior a 7×10^8 kg (Pelaez, 2013).

Los colorantes textiles presentan mayor resistencia a diversos factores ambientales y de uso; resistencia al lavado, resistencia al frote, a la luz solar, etc, y tienen bajo costo de producción. Sin embargo, estas características de estabilidad se debe a que los colorantes sintéticos tienen estructuras químicas complejas que los hacen resistentes a los tratamientos eliminación y biodegradación de los efluentes residuales.

Para cada uno de los diferentes colores se tiene una longitud de onda específica y una zona del espectro (380 a 750 nm), que al ojo humano se observa desde una tonalidad opaca hasta un color intenso (Figura 2).

Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe, ya que, este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco (Arroyo, et al., 2011).

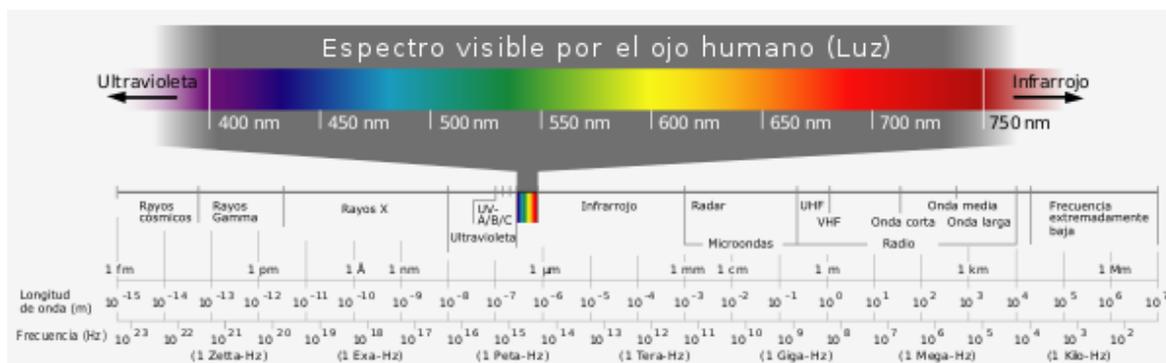


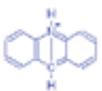
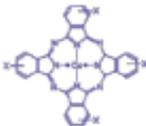
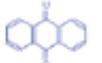
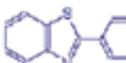
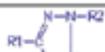
Figura 2 Espectro de luz visible.
(Fundación Wikimedia, 2019)

Los colorantes pueden ser clasificados de diferente forma por el tono o color, de acuerdo a su estructura química o a su uso o método de aplicación. Contienen dos grupos:

- Cromóforo responsable de las propiedades de coloración y están usualmente compuestos por cadenas dobles o triples, anillos aromáticos y heteroaromáticos (que contienen oxígeno, nitrógeno o sulfuros). Los dobles enlaces (carbono-carbono) pueden encontrarse en sistemas aromáticos, grupo carbonilo ($-C=O$), imino ($C=N$), diazo ($N=N$), nitro ($-N=O$) y enlaces C-Y, donde Y es un átomo con pares libres.
- Auxocromóforo responsable de las propiedades de teñido, son aquellos grupos de átomos con carga positiva, que intensifican la acción de un grupo cromóforo dentro de la misma molécula de una sustancia. Son auxocromos los grupos metilo, halógenos, hidroxilo, alcoxi, amino (Le, et al., 2012) (Fernandez, 2015).

La clasificación por estructura química es utilizada por quienes desarrollan colorantes, pues identifica fácilmente a los colorantes que mantienen en su estructura un grupo funcional característico que les confiere propiedades y características definidas; como ejemplo se puede mencionar a los colorantes azoicos (Figura 3), que son de coloración fuerte y bajo costo, o bien los colorantes antraquinónicos (Figura 4) que son de débil coloración y alto costo.

Tabla 3 Clasificación de los tintes de acuerdo al cromóforo (Quintero, 2010).

Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general	Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general	Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general	Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general
Acridina		Phthalocyanine		Xanthene		Diazonium	
Antraquinona		Quinone Imine		Thiazole		Azo	
Arilmetano		Tetrazolium		Nitro			

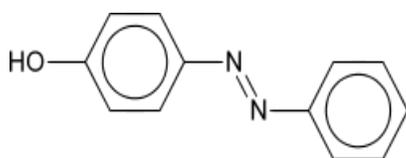


Figura 3 Colorante azoico amarillo

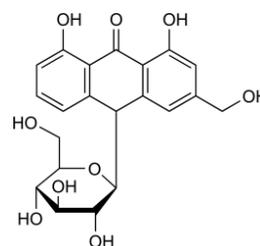
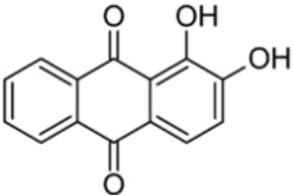
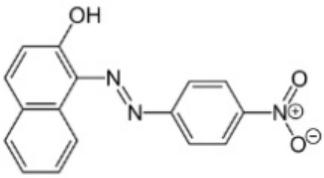
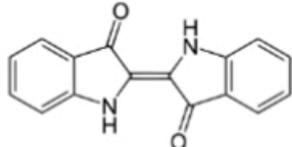
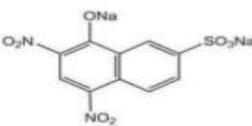
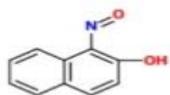
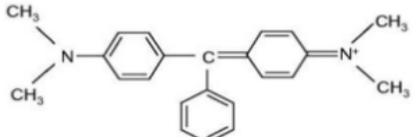


Figura 4 Colorante antraquinónico Aloína.

Según la clasificación de Color Index Internacional en función de su estructura química los colorantes sintéticos pueden clasificarse como:

Tabla 4 Clasificación de los colorantes sintéticos en función de su estructura química.

Antraquinona	AZO	Indigoide
Alizarina	<i>p</i> -Rojo	Índigo
		
Nitro y Nitroso		Tri-aril metano
Nitrofenol amarillo 5	Mordente verde 4	Verde malaquita
		

(Fuente: Elaboración propia.)

El grupo de colorantes sintéticos más utilizados en el mundo, el tipo azo (-N=N-), grupo funcional cromóforo responsable de la absorción, representa el 70% de los colorantes encontrados en las aguas residuales municipales; la presencia de estas sustancias se atribuye a la capacidad que posee el grupo -N=N- de ser sustituido por una variedad de estructuras orgánicas e inorgánicas que le otorgan propiedades químicas específicas a cada molécula, por esta razón existen más de 3000 variedades de colorantes azo (Saratale, et al., 2011).

La clasificación de colorantes y pigmentos puede realizarse considerando las propiedades fisicoquímicas de los grupos funcionales constitutivos. Estas propiedades de acuerdo con muchos autores, son claves en la selección de una tecnología o grupo de tecnologías aplicables para la decoloración de aguas residuales contaminadas. Tomando como referencia el diccionario de química de la Universidad de Oxford, es posible establecer diferencias entre los grupos de colorantes en función de la forma de aplicación del tinte o del soporte sobre el sustrato utilizado, de esta manera se presentan diferentes compuestos generadores de color como:

- **Ácidos:** Cuyo cromóforo es parte de un ión negativo, utilizados para teñir fibras proteicas (lana y seda) o poliamidas y fibras sintéticas. Aplicados en las industrias de alimentos, imprenta, cuero, madera y nylon. Solubles en agua.
- **Básicos:** Los cuales poseen un cromóforo que forma parte de un ión positivo (generalmente una sal de amina o un grupo imino ionizado), utilizados para teñir fibras acrílicas, en la síntesis de nylon modificado, poliéster modificado y muchos medicamentos. Solubles en agua.
- **Dispersos:** Tintes insolubles que se aplican formando una dispersión muy fina en el agua. Se usan para teñir acetato de celulosa y otras fibras sintéticas (poliéster y fibras de acrílico).
- **Directos:** Presentan una gran afinidad por materiales de algodón, rayón y otras fibras de celulosa, generalmente son sales de ácidos sulfónicos. Solubles en agua.
- **Reactivos:** Presentan grupos de compuestos capaces de reaccionar con el sustrato formando enlaces covalentes, usados para teñir fibras de celulosa y algodón, en general.
- **A la tina:** Sustancias insolubles usadas para teñir algodón. Suelen presentar grupos cetónicos (C=O). Este grupo de colorantes es oxidado por acción del aire y precipitado en forma de

pigmento sobre las fibras; el índigo y la antraquinona son ejemplos de este grupo. Se aplican sobre algodón y fibras de celulosa.

- **Sulfurosos:** Son colorantes insolubles en agua, de estructura química desconocida. Se aplican sobre algodón de forma similar a los colorantes a la cuba. Numéricamente, son muy pocos; y no son colorantes que presenten brillantez. Son de bajo costo, no obstante, se usan cada vez menos debido a implicaciones ambientales, pues en su aplicación se emplea sulfuro de sodio como agente reductor.

1.1.5 Características del color Índigo.

El color índigo (2,2'-bis-índigo), (CI Vat Blue I) o índigo tina, con fórmula química $C_{12}H_{10}O_2N_2$, (Figura 5) es un polvo cristalino azul oscuro (Quintero, 2010). Su principal aplicación es en la industria de los jeans y otros productos de la mezclilla azul. Tiene un alto punto de fusión (390-392 °C), es insoluble en agua, alcohol o éter debido a las fuerzas intermoleculares fuertes causadas por los puentes de hidrógeno, soluble en cloroformo, nitrobenzeno, o ácido sulfúrico concentrado.

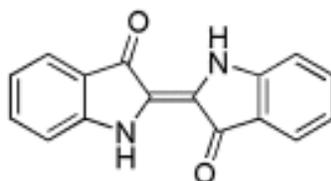


Figura 5 Estructura química del Azul Índigo (Zollinger, 2003).

En el estado sólido el índigo forma un polímero en el cual cada molécula de índigo se ha unido a cuatro moléculas a su alrededor. En los solventes no polares, el índigo es presentado como un monómero, mientras en solventes polares la asociación intermolecular ocurre y la solución es azul (Zollinger, 2003).

El color índigo puede ser de origen natural o sintético. La primera síntesis de índigo fue a partir de o-nitrobenzaldehído acetona en una mezcla de hidróxido de sodio, hidróxido de bario

y amonio (Figura 6). La hidrólisis produce glucosa e indoxil. Por exposición al aire el indoxil se oxida a índigo. En este proceso, N-fenilglicina se trata con una mezcla alcalina de sodio y potasio que contiene hidróxidos de sodamida (Quintero, 2010).

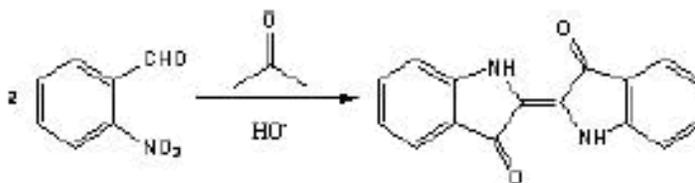


Figura 6 Ruta de Índigo sintético (Quintero, 2010)

Los colorantes del índigo, son compuestos de clase tintórea índigo derivados del indol (indigoides) y del tianafteno (tioindigoides). Son una importante familia de colorantes con una producción aproximada de 120.000 toneladas anuales. En el año 2002 se produjeron 17.000 toneladas de índigo sintético (Ferreira, et al., 2004), siendo en gran parte utilizado en el tintado de textiles vaqueros. Además, los colorantes de tina (índigo) representan el 7% del mercado mundial del tintado de fibras de celulosa.

Cada tinte requiere de un procedimiento individual debido a las diferentes estructuras moleculares, número de grupos reducibles, masa molecular relativa, contenido de tinte puro, concentración de agente reductor, alcalinidad, agitación, temperatura, área superficial específica del licor del tinte y cantidad de aire. Los métodos para fijar color índigo son mecanismos de óxido reducción complejos debido a la insolubilidad del índigo en agua y a la no afinidad con las fibras celulósicas. El índigo puede ser reducido por agentes reductores fuertes como el ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), hidroxiacetona, hidrógeno o por métodos electroquímicos. La reducción se da en presencia de un medio alcalino alto (pH 11-14) por hidróxido de sodio, sales metálicas, solución de potasio.

El agente reductor es donador de hidrógenos para sustraer el oxígeno o adiciona electrones a otros químicos. Durante el proceso de reducción el agente reductor es oxidado. El índigo reducido (forma anión leuco enolato) llega con menos color y es soluble en agua, tiene una alta afinidad por las fibras celulósicas y entra a los espacios abiertos de las fibras. Las fibras teñidas se exponen al aire y la molécula de tinte se oxida retornando a su forma insoluble. Las

partículas de tinte insoluble son atrapadas dentro de la fibra, coloreando entonces permanentemente la prenda de azul. Contrario a muchos tintes, el índigo forma enlaces mecánicos y no químicos (Quintero, 2010).

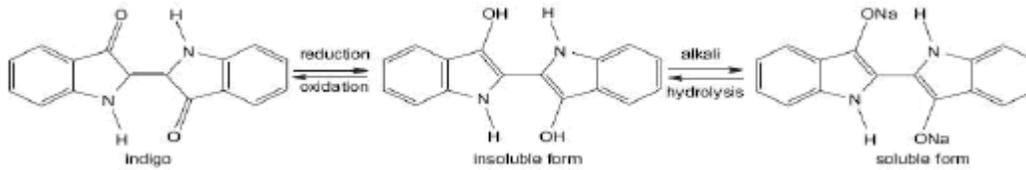


Figura 7 Mecanismo de reducción-oxidación del teñido de índigo (Quintero, 2010).

Los agentes oxidantes y el oxígeno sustraen el hidrógeno o toman electrones del tinte y otros compuestos químicos. El tinte pierde dos electrones del anión y se convierte en el pigmento original con el doble enlace de oxígeno. El pigmento producido se desprende mecánicamente de la fibra y es insoluble en la mezcla. Después de la oxidación los tintes tina son sujetos a tratamiento térmico en una solución alcalina proporcionada por detergentes para obtener el textil final. Los procesos durante el lavado son desconocidos (Quintero, 2010).

1.1.6 Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales.

Durante el proceso de teñido, cierta cantidad del colorante no es capaz de interaccionar con el sustrato textil, permaneciendo en el baño de tintura. El tratamiento del agua residual textil es uno de los más complejos, sin un adecuado tratamiento los tintes son estables y pueden permanecer en el ambiente por largos períodos de tiempo (Hao & Chang, 2000).

La alteración de sus estructuras químicas pueden resultar en la formación de compuestos xenobióticos los cuales pueden ser más o menos tóxicos que los compuestos potenciales (Erickson & Widmer, 1968); a esto se suman las fluctuaciones en parámetros como demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color, salinidad y las composiciones de las aguas residuales que dependen de los compuestos de base orgánica y tintes usados en las etapas de la industria textil.

Al analizar el comportamiento de las sustancias que producen la coloración de las aguas residuales, se pueden definir cuatro tipos de tecnologías para el tratamiento de los efluentes contaminados, las cuales se agrupan dentro de las categorías físicas, químicas, biológicas y combinadas.

En las tecnologías combinadas se encuentran: coagulación química, tratamiento biológico, fenton, oxidación electroquímica, ozonización, adsorción con carbón activado, ultrafiltración y electrocoagulación (Cañizares, et al., 2006). Algunas de esas nuevas tecnologías son prometedoras en cuanto a su costo y presentación, y de entre estos, la adsorción es la más popular ya que es una técnica muy simple debido a su comodidad, facilidad de operación y versatilidad. Este proceso puede minimizar o eliminar diferentes tipos de contaminantes y, por lo tanto, tiene una amplia gama de aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales (Robinson, et al., 2002); (Mittal, et al., 2007).

En la Tabla 5 se muestran las ventajas y desventajas de algunos otros procesos de decoloración aplicados a agua residual textil.

Tabla 5 Ventajas y desventajas de algunos procesos de decoloración aplicados a agua residual textil (Olea-Mejia, et al., 2016).

Tipo de método	Método	Ventajas	Desventajas
Físico	Adsorción	Remueve eficientemente varios colorantes. Como alternativas se ha usado sílica y recientemente materiales celulósicos obtenidos de residuos agroindustriales.	Algunos de los materiales utilizados, como el carbón activado, tienen costos elevados y pérdidas en la regeneración. Los materiales menos costosos requieren más tiempo de contacto y generan residuos.
	Filtración por membrana	Se utiliza para remover colorantes que se encuentran en bajas concentraciones. Es un sistema resistente a temperatura y ataques microbianos.	Tiene altos costos. Es ineficiente para la remoción de sólidos disueltos, por lo que son necesarios los tratamientos adicionales.
	Intercambio iónico	Método muy efectivo para remover colorantes catiónicos y aniónicos. No hay mucha pérdida en la regeneración de los solventes.	Los solventes orgánicos utilizados son caros. Sólo tiene aplicaciones específicas.
Químico	Electroquímico	Es un proceso relativamente nuevo que tiene una eficiente remoción de colorantes y la degradación de contaminantes sin generar subproductos tóxicos o lodos.	Los costos de la electricidad son altos.
	Oxidación	Involucra el rompimiento de los anillos aromáticos. La oxidación con el reactivo de Fenton es un método adecuado para el tratamiento de aguas residuales resistentes a un tratamiento biológico, sin embargo se forman lodos. El hipoclorito de sodio (NaOCl) al igual que el ozono, son efectivos en el rompimiento de enlaces azo.	El reactivo de Fenton tiene como desventaja la formación de lodos. El uso de hipoclorito de sodio (NaOCl) genera subproductos tóxicos y carcinógenos. El ozono no resulta tan eficiente en oxidación de colorantes dispersos.
	Fotoquímico	Se puede utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO ₂ y agua, ya sea en lote o en un sistema continuo con cortos tiempos de exposición. No se generan lodos.	Se pueden generar subproductos como halogenuros, metales, ácidos y aldehídos. Sólo es efectivo si las concentraciones de colorantes son bajas. Presenta altos costos.
	Coagulación	Presenta buena eficiencia de remoción, se realiza en un periodo corto de tiempo y tiene bajos costos de inversión.	Se obtienen resultados pobres con colorantes ácidos y hay un alto costo de disposición por los volúmenes de lodos que resultan de este método.
Biológico	Bio adsorción	La biomasa microbiana puede usarse para absorber y remover colorantes de las aguas residuales. El proceso de adsorción puede ir acompañado de una biodegradación.	Este método aún está en etapa de investigación, por lo que no se ha utilizado para tratar grandes volúmenes de agua. También ocasiona problemas en cuanto a la disposición de la biomasa con los colorantes adsorbidos.
	Bio degradación	Se han aislado microorganismos con la capacidad de degradar diversos colorantes. Se han utilizado consorcios mixtos en sistemas combinados aeróbicos/anaeróbicos para remover colorantes, así como sistemas con células inmovilizadas.	Es necesaria más información fisiológica y genética. Se requiere una larga fase de aclimatación y se presenta resistencia a compuestos recalcitrantes.
	Enzimático	Las preparaciones de lacasas y peroxidasas ofrecen un método para la decoloración de aguas residuales. Requiere tiempos cortos de contacto. Es muy eficiente para ciertos compuestos.	Es necesario un mayor análisis sobre los subproductos que se generan, estudios de escalamiento y una evaluación económica para poder aplicarse comercialmente. El aislamiento y purificación de las enzimas es difícil. Las enzimas se ven afectadas por un gran número de variables presentes en el agua residual.

Los procedimientos que utilizan sustancias que basan su funcionamiento en procesos de intercambio iónico y adsorción presentan alta eficacia en la remoción de contaminantes ya que pueden combinar los procesos específicos de intercambio de iones con los menos específicos de adsorción física y tamizado molecular. El uso de arcillas naturales como intercambiadores

ha sido ampliamente explorado en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificados mediante diferentes tratamientos, lo que permite aumentar sus capacidades de adsorción y su selectividad, para aumentar la eficiencia de los procesos industriales de remoción de contaminantes. Una de las mayores ventajas que presentan es su relativamente bajo costo, lo que permite que las aplicaciones a nivel industrial sean factibles (Bravo, 2004).

El uso de carbón activado ha sido considerado durante mucho tiempo como un medio efectivo para la remoción de sustancias químicas sintéticas presentes en aguas naturales (superficiales y subterráneas) pero, debido a la presencia de una importante cantidad de materia orgánica disuelta en aguas naturales, se presentan dificultades metodológicas ya que la sustancia orgánica disuelta compite con las sustancias químicas sintéticas por los sitios normales de adsorción. Por otra parte, la interacción entre moléculas orgánicas disueltas y sustancias químicas sintéticas puede aumentar la solubilidad de estos últimos y reducir la afinidad para la adsorción a partir de la solución.

Es posible clasificar los procesos de depuración en dos categorías generales, dependiendo de su interacción con los contaminantes; la remoción es el primer tipo y lo más importante a evaluar es la capacidad de remoción, que determina los usos potenciales de la sustancia utilizada: una alta capacidad y un bajo costo del material son requerimientos para que los procesos desarrollados sean aplicables industrialmente. El segundo tipo de proceso se basa en la destrucción del contaminante, tal que los productos sean inocuos desde el punto de vista de la contaminación ambiental (Bravo, 2004).

Con esto se evidencia la utilidad del estudio de sustancias adsorbentes para la remoción de contaminantes, un tema que está siendo explorado ampliamente por la comunidad científica y en el que hay aún un gran campo por explorar.

El agua residual con tinte es tratada por procesos químicos, físicos o combinados como la floculación con flotación, electroflotación, floculación, filtración por membranas, coagulación electrocinética, destrucción electroquímica, intercambio de iones, irradiación, precipitación, ozonación y método Katox que envuelve el uso de carbón activado y aire. En la Tabla 6 se presenta la aplicación de tratamientos a los diferentes tipos de tintes (Quintero, 2010).

Tabla 6 Resumen de los tratamientos más eficientes para varios tintes (*Quintero, 2010*).

Clase de tinte	Coagulación con aluminio	Carbón activado	Biológico convencional	Físico-químico y biológico	Ozono	Lodo
Azoico	0	+	0	+	+	
Reactivo	0	+	0	+	+(S)	0(+)
Ácido	0	+	0	+	+	0
Básico	0	+(S)	+	+	+	+
Disperso	+	0	0	+	0	0
Tina	+	0	0	+	+	
Azufre	+	0	0	+	+	
Directo				+		+
a. Remoción de color: 0-insatisfactorio; +-Bueno; S-adeecuado especialmente.						

Para el tratamiento de agua residual industrial con tintes tipo vat o tina la coagulación química es el método más utilizado. Los tintes tina insolubles en el agua han sido evaluados en un pretratamiento usando floculantes y coagulantes como cal, alumbre, sulfato ferroso y polielectrolitos (compuestos orgánicos polímeros), seguido de un proceso de lodos activados para eliminar los otros contaminantes (Marco, 1997).

La utilización de un polímero natural mucílago obtenido de *Plantago psyllium* se ha implementado por Mishra y Bajpai en el 2005 a través de la floculación para la remoción de los tintes C.I. Vat Yellow 4 y C.I. Reactive Black 5 (Mishra & Bajpai, 2005). Los resultados experimentales muestran que el mucílago es más efectivo para remoción del tinte tina (71.4%) que para el tinte reactivo (35%). La tecnología se muestra como simple, eficiente, no tóxica y de bajos costos de capital y operación, aunque Marmagne y Coste reportaron los métodos de coagulación-floculación de baja capacidad para los tintes ácido, directos, reactivos y tina (Marmagne & Coste, 1996).

Sin embargo, esto genera un volumen elevado de lodos contaminados (Ma, et al., 2007), que deben ser tratados posteriormente (Robinson, et al., 2001); otro inconveniente es el consumo de reactivos químicos (Yasar, et al., 2007); (Mollah, et al., 2001).

1.1.7 Método de Adsorción.

En el tratamiento de aguas residuales es conveniente usar los diferentes métodos de tratamiento en forma combinada, para eliminar eficientemente los contaminantes presentes en estas aguas. La adsorción, que es un método físico de remoción, es una alternativa eficaz para eliminar el color de las aguas residuales, por lo que su aplicación es adecuada para el tratamiento de efluentes textiles contaminados.

La adsorción es un fenómeno de transferencia de fase, este se puede definir como “el enriquecimiento de especies químicas de una fase fluida en la superficie de un líquido o un sólido” esto crea una fase intermedia la cual se suele llamar interfase, esta fase es el lugar en el que se produce la adsorción entre la fase líquida que tiene el componente que deseamos eliminar y el adsorbente.

Es necesario que exista una fase fluida donde debe de estar el componente a adsorber, este se debe de encontrar disuelto en el líquido. Estos procesos de adsorción necesitan 2 fases: la fase sólida o adsorbente y la fase líquida que es donde se encuentra el adsorbato, como se muestra en la Figura 8 (Ureña Gómez, 2018).

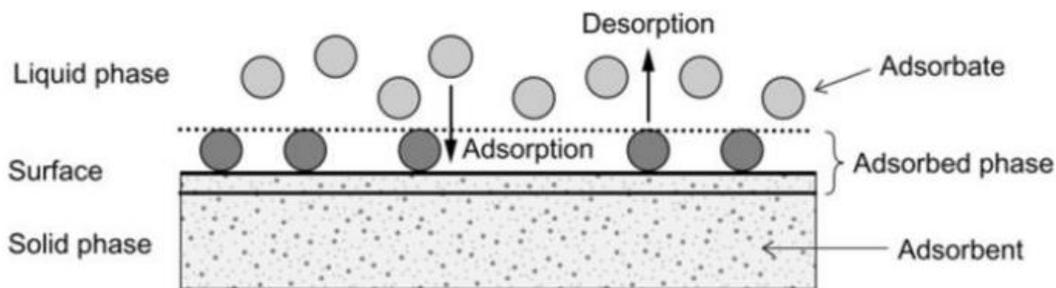


Figura 8 Ejemplo del mecanismo de adsorción (Ureña Gómez, 2018).

La adsorción se puede clasificar en dos tipos: adsorción química y adsorción física.

- La adsorción química o quimisorción es la formación de asociaciones químicas fuertes entre las moléculas o iones de adsorbato a la superficie del adsorbente, generalmente debida al intercambio de electrones y así la adsorción química es generalmente irreversible.

- La adsorción física o fisisorción se caracteriza por contar con fuerzas de Van der Waals entre partículas, las cuales son débiles entre adsorbato y el adsorbente y de este modo ser reversible en la mayoría de los casos (Olea-Mejia, et al., 2016).

Para los efectos de este proyecto, nos interesa el primer tipo de adsorción, es decir la adsorción por la atracción de fuerzas intermoleculares ya que lo que queremos es que el coriandro adsorba al componente que contamina el agua (colorante Azul Índigo) llegando a eliminarlo totalmente o eliminarlo en una gran cantidad.

La principal característica de la adsorción es la capacidad que tiene de retener al adsorbato en sus paredes, es decir, en la superficie por lo que los adsorbentes imperativamente deben presentar una alta superficie por unidad de masa por este hecho se utiliza el carbón activo que presenta una alta superficie por unidad (Ureña Gómez, 2018).

La adsorción puede remover eficientemente varios colorantes al mismo tiempo, porque los iones o moléculas son retenidos en la superficie del sólido. Una superficie porosa es aquella que presenta cavidades (o vacíos) de acuerdo al tamaño y dimensiones del absorbente. La porosidad es una medida de la fracción vacía en un material. Los vacíos pueden ser "cerrados", e inaccesibles o "abiertos" y conectados a otros vacíos y de allí al exterior del material (Figura 9).

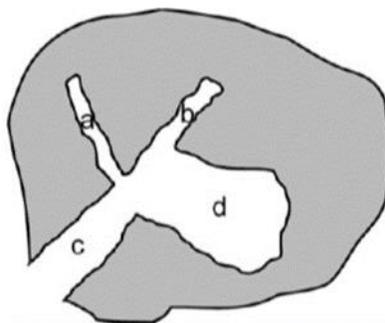


Figura 9 Representación de una partícula mostrando los poros que pueden existir en su interior. Poros pequeños (a, b), intermedio (c) y grande (d). (Elaboración propia).

En base al tamaño los poros también se pueden clasificar en: microporos, mesoporos y/o macroporos.

- Microporo, puede tener un diámetro de poro de 0.5 a 8 nm, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) lo define como un poro $< 2\text{nm}$. Los métodos analíticos radiantes a través de los cuales se pueden estudiar son TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión) o SANS.
- Mesoporo, se consideran a los poros con diámetros entre 0.8 nm a 0.8 μm , la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los define como poros 2-50 nm. Son analizados a través de métodos analíticos como SEM (Microscopio Electrónico de Barrido), AFM (Microscopio de Fuerza Atómica) y TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión).
- Macroporo, son los poros comprendidos con diámetros entre 0.8 a 100 μm , la IUPAC los define como $> 50\text{ nm}$. Pueden ser analizados físicamente con microscopía óptica, SEM, AFM y TEM.

Cada volumen de poro y el diámetro de poro determinan el grado o extensión de la difusión de las moléculas contaminantes en los poros. Haciendo que la eficiencia de adsorción sea directamente proporcional al área disponible total del adsorbente (Castro, et al., 2011).

La adsorción ocurre a través de diferentes mecanismos o etapas (Figura 10): migración del contaminante desde el seno del fluido a la superficie del adsorbente; difusión del contaminante sobre la superficie del adsorbente formando una capa que lo rodea, con la intención de formar una película; transporte del contaminante desde la superficie al interior del adsorbente para ocupar las cavidades (poros) a través de un proceso llamado ‘difusión en poros’ o ‘difusión interpartículas’; y adsorción del contaminante en los sitios activos de la superficie a través del intercambio iónico, complejación y/o quelación (Crini & Badot, 2008).

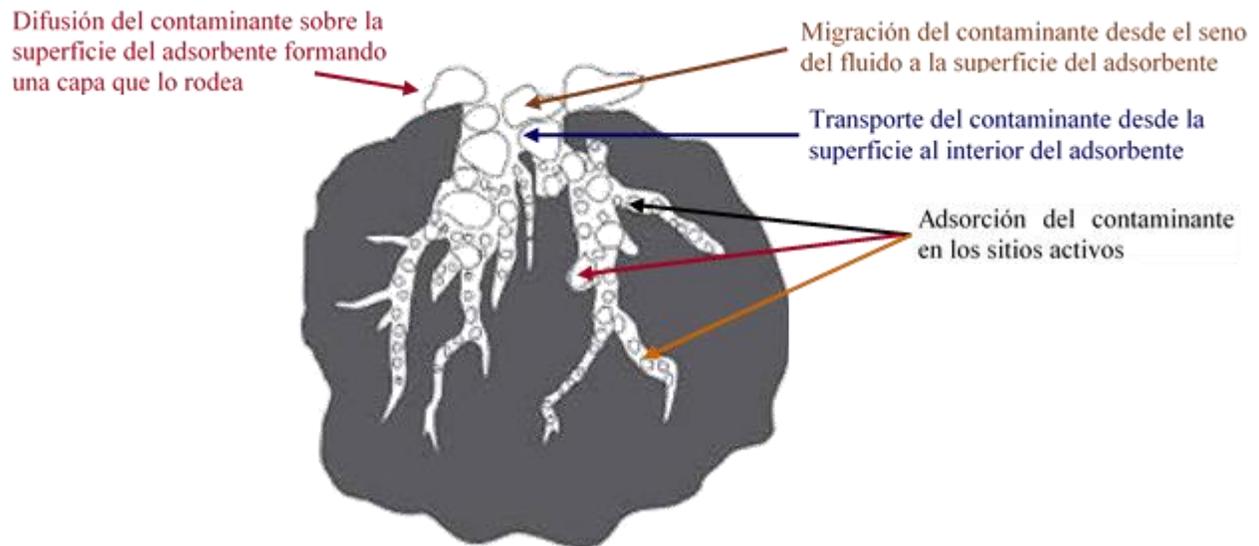


Figura 10 Representación de una partícula de adsorbente mostrando los sitios de interacción del adsorbato.

El proceso de adsorción depende de diferentes factores, entre los principales se encuentran (Marín, et al., 2009):

1. *Dosis del adsorbente*; la cantidad de adsorbente determina la extensión de los sitios de unión a la superficie disponible para la adsorción. Por lo tanto, la eliminación porcentual de adsorbato aumenta con la dosificación de adsorbente. Después de alcanzar el equilibrio, no puede producirse ningún cambio adicional en la eliminación porcentual del adsorbato. Esto indica que cuando se utiliza la relación óptima sólido / líquido, la cantidad de adsorbente es suficiente para la máxima eliminación de iones adsorbato de la solución a una concentración dada. Incluso si se utiliza más adsorbente, no afecta a la eliminación.
2. *Tamaño de partícula del adsorbente*; el área superficial aumenta con una disminución en el tamaño de partícula. Un área superficial más alta da un mayor número de sitios de unión para la adsorción. El tamaño de partícula pequeño disminuye la fuerza motriz de transferencia de masa por unidad de área de partículas adsorbentes, lo que aumenta la capacidad de captación/ saturación por unidad de masa de adsorbente.
3. *Concentración y composición química del adsorbato*; son factores que debe estudiarse y establecerse para una adecuada adsorción de este por el adsorbente.

4. *Tiempo de contacto*; es el tiempo requerido para que el sistema alcance el equilibrio. Este sistema heterogéneo sólido / líquido frecuentemente experimenta diferentes etapas de transferencia de masa, algunas de las cuales podrían ser comparativamente lentas. Por lo tanto, es necesario determinar el tiempo de contacto para asegurarse de que se alcanza el equilibrio.
5. *pH de la solución*; es el parámetro más importante en el proceso de adsorción. Afecta la actividad de adsorción de grupos funcionales sobre la superficie del adsorbente y a la composición del adsorbato. Como el pH varía de ácido a básico, mejora la eliminación de adsorción de colorantes básicos o metales catiónicos.
6. *Temperatura*; la adsorción aumenta con la temperatura, ya que a mayor temperatura se favorece la cinética de los iones para ser adsorbidos y disminuye la viscosidad de la solución. Un estudio de temperatura ayuda a comprender los parámetros termodinámicos como entalpía, entropía y energía libre involucrados en el proceso de adsorción.
7. *Velocidad de agitación*; la velocidad de agitación permite que el adsorbato supere la resistencia de transferencia de masa de la capa límite. Algunos estudios demuestran que a mayor velocidad de agitación se incrementa la velocidad de adsorción.

Otros factores como cargas parciales sobre la superficie del adsorbato, tipo de grupos funcionales (estereoquímica y la existencia de pares de electrones libres), solubilidad del adsorbato, relación entre hidrofobicidad/hidrofilicidad, reactividad, afinidad relativa entre la solución y el adsorbente, termodinámica de la solución y, en el caso de contaminantes orgánicos, la disociación también afectan la adsorción (Fomina & Gadd, 2014).

La adsorción será realmente eficiente si se trata de adsorber componentes orgánicos, por lo tanto, cuanto más se parezca el adsorbente a un compuesto orgánico mejor adsorción tendrá. La solubilidad del componente o contaminante es un factor importante que se debe también de considerar, si un componente no tiene afinidad de adsorberse por el solvente este tendrá una tendencia a ser totalmente adsorbido por no poder retenerlo el solvente (Ureña Gómez, 2018).

1.1.8 Materiales adsorbentes.

La necesidad de remover o eliminar el color de efluentes residuales favorece la reducción la carga de materia orgánica y mejora la eficiencia de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Una ventaja que transforma en versátil acoplar el proceso de adsorción en las plantas de tratamiento es que el adsorbente puede ser de origen mineral, orgánico o biológico, por lo que se han desarrollado varios sistemas exitosos basados en la técnica de adsorción, aunque algunos de los cuales elevan el costo de tratamiento, tal es el caso del uso de resinas naturales y/o sintéticas (Crini, et al., 2018).

El carbón activado ha sido uno de los materiales adsorbentes con mayor capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medios acuosos, o de entorno gaseoso, pero es de un costo elevado. Las fuentes más baratas de preparación de adsorbentes que han sido estudiadas incluyen biosólidos de plantas de tratamiento de aguas residuales (lodo), levadura de cerveza modificada magnéticamente, carbón activado de cáscara de yuca, carbón activado de cáscara de tapioca, tierra, carbón activado de cascara de yaca, carbón activado de cáscara de cacahuete activado con solución de cloruro de zinc, polvo de hoja de neem, caolinita, montmorillonita, bagazo, arcilla natural, mazorca de maíz, carbón activado de avellanas, carbón activado a base de salvado de arroz, semillas de guayaba activadas con solución de cloruro de zinc seguida de pirólisis etc. (Sivamani & Leena Grace, 2009).

El costo es un factor importante para comparar la viabilidad de adsorbentes en el tratamiento de efluentes de aguas coloreadas. Sin embargo, en cualquier informe, el análisis de costos no se indica, y el costo de los adsorbentes varía dependiendo del método de procesamiento y la disponibilidad de materiales de origen, en general, se dice que un adsorbente es de bajo costo si requiere poco procesamiento, y es de naturaleza abundante con alta capacidad de adsorción (Sivamani & Leena Grace, 2009).

Los adsorbentes no convencionales se clasifican en cinco categorías diferentes (Sharma & Bhattacharyya, 2005):

- Materiales de desecho de la agricultura e industria,
- Desechos de fruta,

- Desechos vegetales,
- Materiales inorgánicos naturales y
- Bioadsorbentes (biomasa viva y no viva).

Las propiedades y características de la superficie del material natural empleado como adsorbente dependen de varios aspectos como son: (a) procedencia o tipo de fuente; (b) temporada de adquisición o cosecha; (c) estado de la fuente (maduración); (d) calidad, y (e) tratamiento previo que se haga o no al material (Valladares-Cisneros, et al., 2018).

Hasta ahora el establecimiento de un mecanismo exacto del sistema de adsorción para adsorbentes no convencionales ha sido complicado y complejo en muchas de las investigaciones. Solo unos pocos estudios han comentado y propuesto el mecanismo de adsorción que les resulta el más probable, por lo que el mecanismo de adsorción para adsorbentes no convencionales continúa siendo un reto que se debe investigar.

Diferentes autores han estudiado materiales inorgánicos, desechos de origen agrícola y materiales naturales de bajo costo como adsorbentes, algunos ejemplo son: materiales silíceos, arcilla, zeolita, quitina, quitosano, carbón activado producido a partir de desechos sólidos, biomasa y subproductos y materiales industriales (Ahmaruzzaman, 2008). Estos materiales tienden a ser una opción viable en los procesos de tratamiento por ser ecológicos y presentar alta disponibilidad y potencialidad en el medio, además de que cuentan con una extensa estructura de poro interno y área superficial.

Los desechos de cáscaras de fruta son abundantes y son ampliamente disponibles por la industria agrícola y de procesamiento de alimentos y muchos han sido analizados y publicados como adsorbentes (Pathak, et al., 2015). En México se generan anualmente cerca de 76 millones de toneladas de residuos orgánicos de frutas y vegetales. Este tipo de materiales constituyen una opción innovadora de bioadsorbentes debido a su alta disponibilidad, mínimo valor económico e impacto ambiental favorable al aprovechar material de desecho (García-Peña, et al., 2011).

En la Tabla 7 se muestran otros de los trabajos realizados por diversos autores enlistando el adsorbente utilizado y el porcentaje de remoción para los colorantes seleccionados.

Observando estos resultados es evidente que hay un alto potencial en los materiales de origen natural para ser explorados como adsorbentes de origen natural y de bajo costo para remover eficientemente colorantes en efluentes industriales, contribuyendo a la generación de tecnologías sustentables.

Tabla 7 Algunos estudios de adsorción de colorantes empleando adsorbentes no convencionales.

Adsorbente	% Remoción	Colorante	Fuente
Carbón activado de bambú	91.84%	Agua residual textil real	(Ahmad & Hameed, 2009)
Biosólidos de plantas de tratamiento de aguas residuales (lodo)	90.10%	Negro básico 9	(Alam, 2004)
	86.70%	Rojo básico 22	
	83.40%	Azul básico 3	
Cáscara de yuca modificada (H ₃ PO ₄)	99.98%	Azul metileno	(Arrieta, et al., 2017)
Carbón activado de avellanas	81.40%	Rojo ácido 183	(Aydın & Yavuz, 2004)
Montmorillonita	72.30%	Rojo ácido 183	(Aydın & Yavuz, 2004)
Caolinita	65.20%	Rojo ácido 183	(Aydın & Yavuz, 2004)
Aserrín	97.00%	Tartrazina	(Banerjee & Chattopadhyaya, 2017)
Cáscara de huevo	59.00%	Azul de metileno	(Hormaza & Suárez García, 2009)
Cáscara de naranja	94.80%	Amarillo ácido	(Jeyajothi, 2014)
Cáscara de Naranja	61.16%	Rodamina	(Merino, 2017)
Cáscara de Pitahaya	64.00%	Azul de metileno	(Priyantha, et al., 2015)
Guayaba (Carbón activado, semillas)	76.30%	Azul de metileno	(Rahman & Saad, 2003)
Moringa Oleifera (Carbón activado, semillas)	95.00%	Tartrazina	(Reck, et al., 2018)
Levadura de cerveza modificada	95.20%	Rojo congo	(Šafaříková, et al., 2005)
	91.20%	Anilina azul	
	83.40%	Violeta cristal	
Cáscara de Limonia ácida (madera de manzana)	98.87%	Verde malaquita	(Sartape, et al., 2017)
Hojas de Neem	93.40%	Verde brillante	(Sharma & Bhattacharyya, 2005)
	91.50%	Azul de metileno	
	87.40%	Rojo congo	
Semillas de mango	96.00%	Verde malaquita	(Singh, et al., 2018)
Polvo de hoja de mango	85.00%	Azul de metileno	(Uddin, et al., 2017)

(Fuente: Elaboración propia)

La cáscara de arroz es un residuo agrícola y un subproducto de la industria de la molinería de arroz que supera los 100 millones de toneladas, de los cuales el 96% se genera en los países en desarrollo. La utilización de esta fuente de residuos agrícolas resolvería tanto un problema de eliminación como el acceso a un material más barato para la adsorción en sistemas de control de contaminantes del agua (Williams & Nugranad, 2000); (Mohanty, et al., 2006). Las cenizas de cáscara de arroz han sido utilizadas como absorbentes para la eliminación de colorantes ácidos, como el Violeta Ácido 54, Violeta Ácido 17, Azul Ácido 15, Violeta Ácido 49 y Rojo Ácido 119 y su DQO de soluciones acuosas, y se encontró que la capacidad de adsorción variaba de 99.4 a 155 mg/g, haciendo de la ceniza de cáscara de arroz un buen material. Además, se encontró que un período de tiempo de 30-120 min era óptimo para alcanzar el equilibrio (Sumanjit, 2001).

El polvo de obtenido de la molienda de las hojas de Neem, previamente activadas por un tratamiento químico, se propusieron estudiar como un adsorbente de bajo costo para remover al Rojo de Metilo; Pandhare, et al., 2013 mostraron el potencial del Neem como adsorbente del color del efluente industrial presenta una eficiencia de eliminación máxima de hasta un 80%. En 2016 un grupo de investigadores de la India emplearon cáscara de naranja para la remoción de colorantes de aguas residuales, intentando escalar el proceso al tratamiento de aguas de la industria de teñido textil (Popuri, et al., 2016).

1.1.9 *Coriandrum sativum*.

En México uno de los cultivos de amplio uso culinario es el cilantro, pues constantemente es usado en diversos platillos, en especial, como sazónador. A nivel Nacional los principales estados productores son Puebla con 27,109.62 ton, Baja California con 5,841.46 ton, Sonora con 5,071.31 ton, Zacatecas con 2,718.00 ton, Aguascalientes con 2,502.80 ton y Jalisco con 2,020.80 ton (SENASICA, 2014). El cilantro debido a su alta disponibilidad durante todo el año y la capacidad para remover metales pesados podría considerarse como un posible adsorbente natural de colorantes en agua.

• Cilantro	
• Taxonomía	
• Reino:	Plantae
• División:	Magnoliophyta
• Clase:	Magnoliopsida
• Orden:	Apiales
• Familia:	Apiaceae
• Subfamilia:	Apioideae
• Tribu:	Coriandreae
• Género:	Coriandrum
• Especie:	Coriandrum sativum



Producción del cultivo Tn o Kg/ha
8 tn
Rendimiento a nivel nacional
1,962 Kg/ ha
Centro de Origen: Norte de Africa
Órgano de consumo. Hojas, semillas

Figura 11 Taxonomía del Coriandro.
Fuente especificada no válida.

El coriandro, *C. sativum* L., es una especie aromática perteneciente a la familia de las Apiaceae, es una planta de uso antiguo, nativa de la región Mediterránea. Su nombre genérico *Coriandrum* del griego koriannon, una combinación de *koris* (insecto maloliente) y *annon* (fragante anís) alude al olor desagradable que producen sus frutos aún verdes, el cual se vuelve agradable al madurarse (Uchibayashi, 2001); y su nombre específico *sativum*, indica que es una planta cultivada.

En la medicina tradicional, el *C. sativum* se nombra cilantro y se emplea en el tratamiento de afecciones gastrointestinales y se le indica como antibiótico, antiespasmódico, antipirético, analgésico, eupéptico y carminativo (Lozoya, et al., 1994); (Argueta & Cano, 1994). Diversos reportes señalan que esta planta presenta actividad hipotensora, diurética, hipolipidémica, antibacterial, antioxidante, hipoglicémica y antimutagénica (Argueta & Cano, 1994); (Chithra & Leelamma, 1997); (Kubo, et al., 2004); (Bajpai, et al., 2005); (Parthasarathy & Zachariah, 2008).

En la actualidad, *C. sativum* se cultiva en todo el mundo y se usa en alimentos como agente saborizante en la elaboración de bebidas y perfumes, en cosméticos y en la industria del tabaco (Parthasarathy & Zachariah, 2008).

En cuanto la aplicación del *C. sativum* en investigación científica la literatura más reciente nos reporta que el extracto de semillas *C. sativum* fue estudiado como novedoso inhibidor de corrosión verde para acero en soluciones clorhídricas de 1,0 M y sulfúreas de 0,5 M, los resultados reportan que se logró suprimir la corrosión en ambos medios (93.7% en HCl 1.0 M, 96.7% en H₂SO₄ 0.5 M) (Kadiri, et al., 2018).

En otro estudio realizado por Winarti y colaboradores probar el potencial del extracto de hojas de cilantro para reducir la contaminación por metales pesados de plomo (Pb), mercurio (Hg) y cobre (Cu) en mariscos de barra (Winarti, et al., 2018) resultando un método adecuado.

En el 2015 en la Universidad Central de Ecuador se realizó un estudio de las propiedades biosortivas del cilantro utilizando la raíz y tallo para la remoción de zinc a partir de soluciones acuosas mediante procesos discontinuos y continuos, en el que se concluye que en el proceso discontinuo, el biosorbente es capaz de remover más del 37% de zinc en concentraciones menores a 500 ppm, con una relación en peso solución/biosorbente 50/1. El biosorbente en lecho fijo es capaz de reducir la concentración de zinc a valores cercanos a cero desde una concentración cercana a 50 ppm (Boada Sánchez, 2015).

Una alternativa para la remoción de colorantes textiles con estructuras químicas a base de compuestos aromáticos, es la adsorción empleando materiales naturales de alta disponibilidad, facilidad de obtención y procesamiento de bajo costo (Rafatullah, et al., 2010).

C. sativum, es una especie vegetal inocua, para el hombre ya que todas sus partes son comestibles, y se ha probado la capacidad como bioadsorbente en la remoción de metales pesados, sin embargo, no se han realizado estudios de esta especie en la remoción de uno de los colorantes más comerciales el colorante Azul Índigo, de ahí el interés en realizar este proyecto de investigación.

1.1.10 Isotermas: Equilibrio de adsorción.

La isoterma de adsorción es la ecuación o curva que, en condición de equilibrio, relaciona la concentración de contaminante adsorbida en la fase sólida con la concentración de contaminante en solución para una temperatura específica, lo anterior se conoce como el

equilibrio de adsorción y es uno de los aspectos más importantes a analizar en la adsorción, pues permite predecir la eficiencia del proceso y optimizar el uso del adsorbente. La cantidad de contaminante adsorbido en el adsorbente dependerá de la concentración en equilibrio del contaminante, pH de la solución en equilibrio, y temperatura (Carbonel, 2018).

Una descripción matemática precisa para describir la isoterma de adsorción permitirá diseñar sistemas de adsorción eficientes. Los modelos de equilibrio pueden clasificarse en modelos empíricos y mecánicos; así, los modelos empíricos, a pesar de no poder representar los mecanismos de adsorción, se pueden usar para predecir resultados experimentales, estos modelos se basan en relaciones matemáticas simples entre la fase líquida en concentración de equilibrio y la fase sólida en concentración de equilibrio (Carbonel, 2018).

Para la mayoría de casos las isotermas de Langmuir y Freundlich son las que mejor se ajustan a los datos experimentales, este alto nivel de correlación podría significar que durante el proceso de adsorción se forman monocapas y multicapas en la superficie del adsorbente. La mayoría de estudios han usado modelos de dos parámetros dada la complejidad de usar los modelos de tres parámetros (Carbonel, 2018).

La isoterma de Freundlich (1906) se utiliza ampliamente para describir la adsorción de soluciones acuosas, en concreto sobre carbón activo. Ésta no puede definir el intervalo lineal en concentraciones muy bajas o el efecto de saturación a concentraciones muy altas, por ello se debe emplear en concentraciones intermedias.

La influencia de los parámetros característicos de la ecuación de Freundlich la podemos observar en la Figura 12 mostrada a continuación. En ella se variará primero el valor de K y posteriormente el valor de n (Ureña Gómez, 2018).

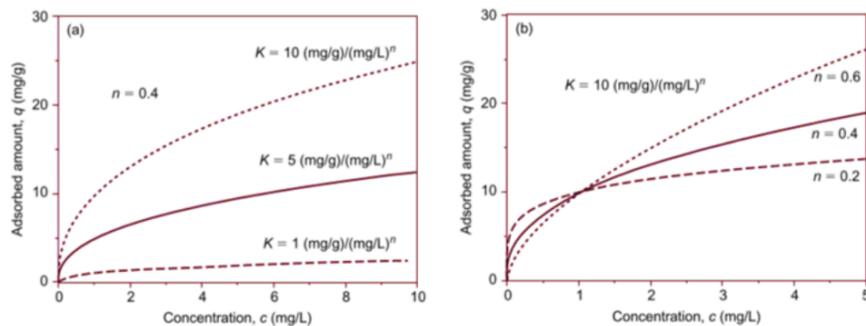


Figura 12 Influencia de los parámetros de Freundlich variar el valor de K y el valor de n respectivamente.
(Ureña Gómez, 2018)

La ecuación de esta isoterma es:

$$q_{eq} = K \cdot C_{eq}^n$$

Donde:

q_{eq} = La carga del adsorbente en el equilibrio, que corresponde a la concentración del soluto en el adsorbente, es decir, la masa de soluto adherido en la fase sólida y la concentración del soluto en el solvente (C).

C_{eq} = Concentración en el equilibrio del soluto en el solvente

K = El coeficiente de adsorción. Caracteriza la fuerza de adsorción, cuanto mayor es el valor de K , mayor es la carga adsorbente que se puede lograr.

n = Se encuentra relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie adsorbente y forma isotérmica y si la $n = 1$, la gráfica se vuelve lineal, las isotermas con $n < 1$ se consideran desfavorables.

La isoterma de Langmuir (1918) no suele ser el método adecuado para describir los datos de isotermas experimentales para soluciones acuosas. Este hecho se debe a que la derivación teórica de esta isoterma se basa en suposiciones que a menudo no se cumplen, como la cobertura de la monocapa de la superficie del adsorbente y la homogeneidad energética de los sitios donde tienen lugar la adsorción. La ecuación de Langmuir viene dada por:

$$q_{eq} = \frac{q_m * b * C_{eq}}{1 + b * C_{eq}}$$

Donde:

q_m = Es el valor máximo al que puede tender q_{eq} . Representa la concentración del adsorbato sobre el adsorbente cuando se completa una capa monomolecular en la superficie del mismo.

b = Parámetro de la ecuación (Ureña Gómez, 2018).

1.1.11 Cinética de adsorción.

Uno de los factores más importantes para el diseño de un sistema de adsorción es predecir la tasa a la cual ocurrirá la adsorción, el tiempo de residencia del adsorbato y las dimensiones del reactor que dependerán de la cinética del sistema de adsorción. La cinética de adsorción se expresa como la velocidad de remoción de soluto que controla el tiempo de residencia del soluto en la interfase sólido-solución. En los estudios de adsorción es importante identificar los mecanismos involucrados que pueden incluir difusión externa, difusión interna y reacciones químicas, para ellos existen modelos cinéticos que se basan en la superficie de reacción como el paso cinético que controla la tasa de adsorción. Estos modelos incluyen el cinético de pseudoprimer orden (también llamado el modelo Lagergren), el cinético de pseudosegundo orden, la ecuación de Elovich y de difusión intraparticular (Carbonel, 2018).

Isoterma	Ecuación	Parámetros del modelo
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t))$	q_e, k_1
Pseudo-segundo orden	$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t)$	q_e, k_2
Elovich	$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t$	α, β
Difusión intraparticular	$q_t = k_i t^{1/2} + C$	k_i

q_t : concentración de metal en la fase sólida a un tiempo t (mg/g)
 t : tiempo en minutos
 C : intercepto

Figura 13 Modelos de cinética de Adsorción (Carbonel, 2018).

La cinética de adsorción es uno de los aspectos más importantes que explican la eficacia de un adsorbente. La cinética de adsorción es controlada por diferentes procesos independientes que actúan en serie o en paralelo. Estos procesos son la difusión en masa, la transferencia de masa externa (difusión de película), la difusión entre partículas y la quimisorción (reacción química) (Behnamfard & Salarirad, 2009).

CAPÍTULO 2

2.1 JUSTIFICACIÓN

En México las disposiciones legales en material de contaminación acuosa por colorantes son mínimas, siendo necesario implementar nuevas estrategias que permitan la adecuada disposición y el tratamiento de aguas coloridas.

La Ingeniería Ambiental se distingue como una rama de la Ingeniería que busca generar alternativas ecológicamente amigables que den solución a los problemas ambientales, aplicando conocimientos científicos y tecnológicos para el diseño de métodos y programas que permitan dar tratamiento a la generación de residuos, control de contaminación, etc.

Estudios previos demuestran el potencial de aplicación que los adsorbentes de origen natural presentan en la remoción de colorantes de aguas residuales, resultando una tecnología de adecuada implementación y manejo, por la versatilidad de los adsorbentes naturales, la disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, es necesario continuar estudiándolos para conocer sus comportamientos y proponer diseños adecuados de los mismos en los tratamientos de aguas residuales.

Partiendo de este análisis, haciendo conciencia del deterioro ambiental y comprometidos con la sustentabilidad, en el presente proyecto de investigación se pretende realizar un estudio termodinámico de adsorción del *C. sativum* como adsorbente de origen natural para la remoción del colorante Azul Índigo en condiciones estáticas y a temperatura ambiente, con el propósito de generar alternativas de solución y direccionar a futuros estudios que permitan identificar y describir los mecanismos de adsorción entre el colorante y el bioadsorbente.

En México las disposiciones legales en material de contaminación acuosa por colorantes son mínimas, siendo necesario implementar nuevas estrategias que permitan la adecuada disposición y el tratamiento de aguas coloridas.

La Ingeniería Ambiental se distingue como una rama de la Ingeniería que busca generar alternativas ecológicamente amigables que den solución a los problemas ambientales, aplicando conocimientos científicos y tecnológicos para el diseño de métodos y programas que permitan dar tratamiento a la generación de residuos, control de contaminación, etc.

Estudios previos demuestran el potencial de aplicación que los adsorbentes de origen natural presentan en la remoción de colorantes de aguas residuales, resultando una tecnología de adecuada implementación y manejo, por la versatilidad de los adsorbentes naturales, la disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, es necesario continuar estudiándolos para conocer sus comportamientos y proponer diseños adecuados de los mismos en los tratamientos de aguas residuales.

Partiendo de este análisis, haciendo conciencia del deterioro ambiental y comprometidos con la sustentabilidad, en el presente proyecto de investigación se pretende realizar un estudio termodinámico de adsorción del *C. sativum* como adsorbente de origen natural para la remoción del colorante Azul Índigo en condiciones estáticas y a temperatura ambiente, con el propósito de generar alternativas de solución y direccionar a futuros estudios que permitan identificar y describir los mecanismos de adsorción entre el colorante y el bioadsorbente.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la capacidad de adsorción del *C. sativum* en la remoción del colorante Azul Índigo en medio líquido a pH ácido (5.9), básico (7.9) y neutro (6.9), a temperatura ambiente y en condiciones estáticas.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Determinar empleando condiciones estáticas el porcentaje de adsorción y el tipo de adsorción del *C. sativum* para el colorante Azul Índigo.
- 2) Probar diferentes concentraciones de colorante (0.25, 0.50 y 1.0 g/L), diferentes cantidades de adsorbente (5, 10 y 20 g/L), y valores de pH ácido (5.9), básico (7.9) y neutro (6.9) para establecer las mejores condiciones experimentales en base al mayor porcentaje de remoción alcanzado.
- 3) Realizar un estudio termodinámico de la adsorción y calcular las isothermas de adsorción para describir el tipo de adsorción del *C. sativum* en el equilibrio.
- 4) Establecer conclusiones en base a los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 3

3.1 METODOLOGÍA

El procedimiento general consistió en:

1. Materiales y reactivos
2. Diseño experimental
3. Preparación del adsorbente natural
4. Preparación de las soluciones de colorante
5. Curvas de calibración del Azul Índigo.
6. Estudio de adsorción
7. Cinética de adsorción del *C. sativum*

3.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Las etapas principales para el desarrollo de la experimentación del proyecto de investigación, se resumen en la Figura 14.

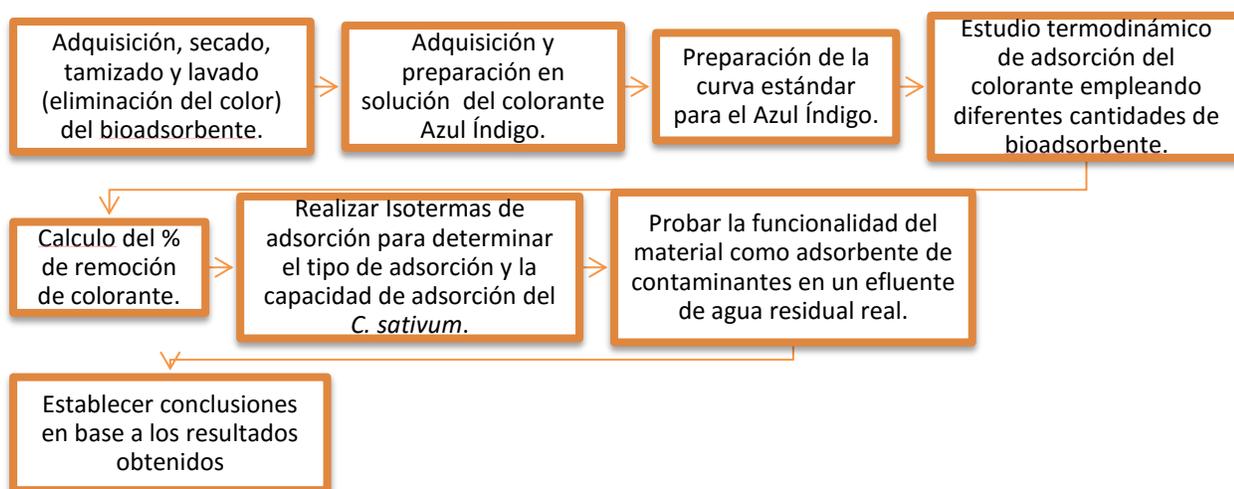


Figura 14 Estrategia experimental. (Elaboración propia).

3.3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.3.1 Preparación del material adsorbente natural.

El cilantro (*C. sativum*) se adquirió en mercados locales se dejó secar al aire libre por tres semanas hasta presentar consistencia quebradiza, posteriormente se molió en un molino Pulvex modelo 100 mini y tamizó a un tamaño de partícula de 0.2 a 0.8 mm. Una vez pulverizado se realizaron lavados con agua destilada hirviendo hasta remover la mayor cantidad de color. El cilantro lavado se colocó en una charola de aluminio y se puso a secar en un horno de secado RIOSSA (de 41x35x30 cm) a una temperatura de 50° durante 24 horas. Finalmente, una vez lavado y seco el cilantro se trituro por 5 minutos en un mortero para eliminar los grumos que pudieran quedar después del lavado.

El la Figura 15 se muestra el resultado del proceso de preparación del *C. sativum*, se observa el máximo de color que fue posible eliminar en el lavado del cilantro, y la apariencia final del cilantro en polvo fino.



Figura 15 Preparación del *C. sativum* en polvo. (Elaboración propia).

3.3.2 Preparación del colorante Azul Índigo.

Se adquirió el colorante comercial Azul Índigo conocido por ser un colorante textil empleado para teñir telas en el hogar. Se prepararon soluciones individuales del colorante a pH 5.9, 6.9 y 7.9.

3.3.2.1 Determinación de la absorbancia máxima.

Mediante un barrido de absorción se determinó la longitud máxima de onda para el colorante Azul Índigo (550 nm) como se muestra en la Figura 16, empleando el espectrofotómetro UV-Vis HACH modelo DR. 3900, y posteriormente se construyó una curva de calibración para cada una de las soluciones de colorante (a pH 5.9, 6.9 y 7.9) en un rango de concentración de 0.1 a 1.0 g/L. Las gráficas de las curvas estándar se muestran en la sección de resultados.

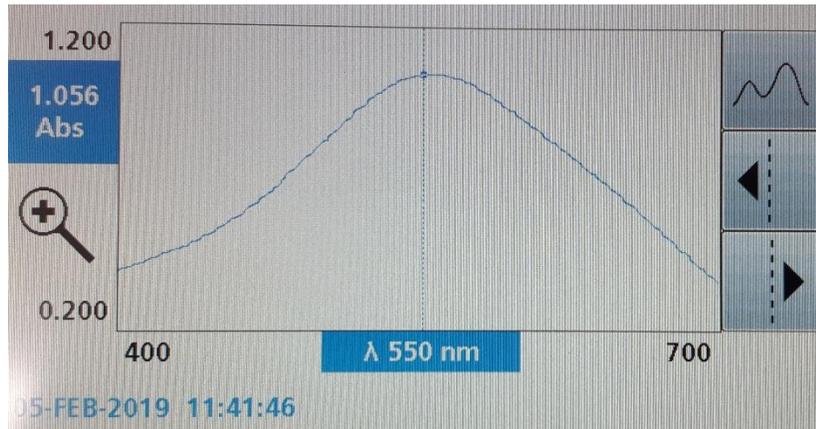


Figura 16 Barrido de absorción del Azul índigo de 400 a 700 nm. Captura de pantalla, máxima longitud de onda del Azul Índigo a 550 nm. (Elaboración propia).

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL.

En virtud de que cada material adsorbente de origen natural actúa y se comporta en forma diferente, es necesario explorar inicialmente su comportamiento. Por lo que en la Tabla 8 se muestran los resultados a los que han llegado diversos autores a través de los estudios de adsorción de adsorbentes de origen natural en la remoción de contaminantes.

Como es posible darse cuenta en la Tabla 8, no es posible apreciar una relación entre la cantidad y el tipo de material empleado como adsorbente; por lo que no existen en la literatura datos que puedan correlacionarse o marcarse como tendencias. Por lo que se decidió emplear tres cantidades de adsorbente de *C. sativum*, una mínima (5 g/L), media (10 g/L) y alta (20 g/L).

Tabla 8 Adsorbentes naturales en la remoción de colorantes. (Sharma & Bhattacharyya, 2005) (Boada Sánchez, 2015).

Material Adsorbente	Cantidad de Adsorbente	Contaminante	Concentración de Contaminante	% Remoción
Hojas de Neem en polvo.	670	Verde Brillante	10	98%
	1000	Rojo Congo	20	95%
	2000 mg/L	Azul de Metileno	25 mg/L	98%
Raíz y tallo de Cilantro.	10 g	Zinc	50-494 ppm	37% 99%

Los límites de las variables independientes, concentración de colorante, cantidad de adsorbente y pH, para el estudio de la remoción amigable de Azul Índigo en solución empleando *C. sativum* como adsorbente, se fijaron con los niveles que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9 Rangos y niveles de las variables independientes. (Elaboración propia).

Factores	Rangos y niveles		
	-1	0	+1
A: Concentración de colorante (g/L)	0.25	0.5	1.0
B: Cantidad de adsorbente (g/L)	5.0	10.0	20.0
C: pH	5.9	6.9	7.9

Resultando una matriz experimental de tres factores con tres niveles (3×3^3) como a continuación se describe:

Tabla 10 Matriz experimental 3X3. (Elaboración propia).

Exp	Colorante (variable A)			Adsorbente (variable B)			pH (variable C)			COMBINACIÓN
	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1	
1	✓			✓			✓			A-1, B-1, C-1
2	✓			✓				✓		A-1, B-1, C 0
3	✓			✓					✓	A-1, B-1, C+1
4	✓				✓		✓			A-1, B 0, C-1
5	✓				✓			✓		A-1, B 0, C 0
6	✓				✓				✓	A-1, B 0, C+1
7	✓					✓	✓			A-1, B+1, C-1
8	✓					✓		✓		A-1, B+1, C 0
9	✓					✓			✓	A-1, B+1, C+1
10		✓		✓			✓			A 0, B-1, C-1
11		✓		✓				✓		A 0, B-1, C 0
12		✓		✓					✓	A 0, B-1, C+1
13		✓			✓		✓			A 0, B 0, C-1
14		✓			✓			✓		A 0, B 0, C 0
15		✓			✓				✓	A 0, B 0, C+1
16		✓				✓	✓			A 0, B+1, C-1
17		✓				✓		✓		A 0, B+1, C 0
18		✓				✓			✓	A 0, B+1, C+1
19			✓	✓			✓			A+1, B-1, C-1
20			✓	✓				✓		A+1, B-1, C 0
21			✓	✓					✓	A+1, B-1, C+1
22			✓		✓		✓			A+1, B 0, C-1
23			✓		✓			✓		A+1, B 0, C0
24			✓		✓				✓	A+1, B 0, C+1
25			✓			✓	✓			A+1, B+1, C-1
26			✓			✓		✓		A+1, B+1, C 0
27			✓			✓			✓	A+1, B+1, C+1

A partir de soluciones individuales de cada solución de colorante se elaborará la curva de calibración respectiva a cada bloque de experimentos a pH 5.9, 6.9, y 7.9. Las cinéticas de adsorción se realizaron en mínireactores tipo Batch empleando un volumen de trabajo de 20 mL, en condiciones estáticas y a temperatura ambiente (25±2°C).

El muestreo se realizó por duplicado cada hora para proceder a la lectura de la absorbancia y calcular la cantidad de colorante removido por adsorción.

A partir de los resultados de los experimentos realizados a pH 6.9 se establecerá la mejor concentración de colorante para el resto de los experimentos. Resultando la matriz experimental que se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11 Matriz generada a partir de las mejores condiciones experimentales. (Elaboración propia).

Colorante (variable A)			Adsorbente (variable B)			pH (variable C)			COMBINACIÓN
-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1	
		✓	✓			✓			A+1, B-1, C-1
		✓	✓				✓		A+1, B-1, C 0
		✓	✓					✓	A+1, B-1, C+1
		✓		✓		✓			A+1, B 0, C-1
		✓		✓			✓		A+1, B 0, C 0
		✓		✓				✓	A+1, B 0, C+1
		✓			✓	✓			A+1, B+1, C-1
		✓			✓		✓		A+1, B+1, C 0
		✓			✓			✓	A+1, B+1, C+1

A partir de soluciones individuales de cada solución de colorante se elaborará la curva de calibración respectiva. Las cinéticas de adsorción se realizarán en mínireactores tipo Batch empleando un volumen de trabajo de 20 mL, en condiciones estáticas y a temperatura ambiente. Se realizara la toma de muestra por duplicado cada hora para proceder a la lectura de la absorbancia y calcular la cantidad de colorante removido por adsorción.

3.4.1 Estudio de adsorción.

Empleando cada una de las soluciones de colorante Azul Índigo a pH 6.9, 5.9 y 7.9, se prepararon 2 matraces (A y B) para cada experimento (Bco, T0c, T0ads, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15), todos etiquetados para su identificación.

En cada matraz se pesó la cantidad de adsorbente correspondiente según las condiciones experimentales. Así mismo, se vertió en cada matraz el volumen de la solución de 1g/L de colorante según la concentración requerida por el experimento, llevando todo a un volumen de trabajo de 20 mL. Los matraces fueron dejados a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) y en

condiciones estáticas. El pH requerido fue ajustado con soluciones de NaOH 0.1N y HCl 0.1N, según fue requerido.

En las cinéticas de remoción el muestreo se realizó por duplicado tomando 1.0 mL, cada hora durante 8 h como tiempo final. El muestreo se realizó con ayuda de una pipeta automática, las muestras fueron depositadas en tubos de ensayo. Cada muestra fue aforada a 5 mL con agua destilada, antes de medir la absorbancia.

La lectura de las absorbancias de cada muestra se realizó por triplicado a través de espectrofotometría UV-Vis. Con ayuda de los datos de la curva estándar y el procesador Excel® se estimó la concentración de Azul Índigo y posteriormente se calculó el porcentaje de remoción del Azul Índigo por *C. sativum* de cuerdo al tiempo de contacto. El porcentaje de remoción (% Remoción) fue determinado por la ecuación 1:

$$\% \text{ Remoción} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde

C_i es la concentración inicial, y

C_f es la concentración final

3.4.2 Cinética de adsorción del *C. sativum*.

La capacidad de adsorción (q) del *C. sativum* para la remoción del colorante Azul Índigo en solución acuosa está definida con base en las isotermas de adsorción, que son la relación de dependencia, a temperatura constante, entre la cantidad de colorante adsorbido por peso unitario de *C. sativum* (adsorbente) con respecto a la concentración del colorante (adsorbato) en el equilibrio. Se determinó q para cada valor de concentración inicial, con los datos experimentales de concentración de equilibrio y concentración inicial, utilizando la ecuación 2.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{W} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

Q_e es la capacidad de adsorción (mg/g);

C_i es la concentración inicial de soluto (adsorbato) en la solución (mg/L);

C_e es la concentración de soluto en el de equilibrio (mg/L);

V el volumen de solución (L) y

W la masa de adsorbente (g).

Posteriormente se determinó el tipo de isoterma que más se ajustó al sistema en base a los modelos de Freundlich y Langmuir. La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre las concentraciones que se alcanzan en la fase fluida y en las partículas de adsorbente, a una temperatura determinada. En la adsorción de un soluto (adsorbato) contenido en un líquido, la concentración del soluto en la fase líquida se expresa habitualmente en unidades de masa (partes por millón, mg de soluto/L) o en unidades molares (mmol/L).

La concentración de soluto en el sólido se expresa como masa adsorbida de soluto por unidad de masa de adsorbente (mg de soluto/g de adsorbente) o moles adsorbidos por unidad de masa de adsorbente (mmol de soluto/g de adsorbente) (Penedo-Medina, et al., 2015).

Para obtener las isotermas de adsorción en este trabajo, se realizaron experimentos batch con un volumen de trabajo de 20 ml, a concentraciones iniciales de 1.0 g/L de colorante Azul Índigo. Las condiciones experimentales fueron: tiempo de contacto 8 horas, temperatura ambiente 25 ± 2 °C y condiciones estáticas. Las dosis de adsorbente *C. sativum* fueron 5, 10 y 20 g/L.

Para evaluar las características del equilibrio de adsorción de Azul Índigo, los datos experimentales fueron ajustados a dos modelos de isotermas de adsorción: modelo de Langmuir y de Freundlich. La evaluación de los parámetros de los modelos permite interpretar aspectos

tales como mecanismo de adsorción, propiedades de la superficie y afinidad entre adsorbato y adsorbente (Penedo-Medina, et al., 2015).

3.4.3 Isoterma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir se basa en la presunción de que todos los puntos de adsorción en un adsorbente estructuralmente homogéneo son idénticos y energéticamente equivalentes. La adsorción se realiza en una capa monomolecular sin interacciones laterales entre moléculas de adsorbato sobre una superficie energéticamente homogénea. El modelo de Langmuir está representando por la ecuación (3):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde b es la constante de afinidad (L/mg), Q_m es la capacidad de adsorción máxima (mg/g).

La forma lineal de la ecuación (3) es:

$$\frac{1}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m \cdot b} \right] \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

Gráficamente, $1/Q_e$ vs $1/C_e$ da lugar a una línea recta si los datos de adsorción se adaptan al modelo Langmuir, siendo Q_m y b la pendiente y el intercepto. La capacidad de adsorción máxima, Q_m , es una constante relacionada con el área ocupada por una capa mono molecular de adsorbato. La constante de afinidad (b) es una medida directa de la intensidad de adsorción. Conocida la constante de afinidad se determina el parámetro de equilibrio o factor de separación, R_L (Dada, et al., 2012; Parab, et al., 2006):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde C_i es la mayor concentración inicial del colorante Azul Índigo (para cada uno de los estudios de equilibrio).

El valor del parámetro de equilibrio indica el tipo de isoterma de adsorción, ya sea favorable ($0 < RL < 1$), lineal ($RL=1$), desfavorable ($RL > 1$) o irreversible ($RL=0$) (Shah, et al., 2013; Taffarel & Rubio, 2009).

3.4.4. Isoterma de Freundlich.

Esta ecuación es empírica y se aplica en el equilibrio de adsorción de gases sobre sólidos y en la adsorción de sustancias en disolución sobre adsorbentes sólidos. La isoterma de Freundlich describe la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; en el modelo propuesto aparecen constantes que relacionan la capacidad de adsorción multicapas y la intensidad de la adsorción. Una de las expresiones más utilizadas para la ecuación de Freundlich es la siguiente:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde K_f y $1/n$ son constantes empíricas, parámetros de la isoterma de Freundlich. La constante K_f (mg/g), es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción.

La magnitud $1/n$ es una medida de la intensidad de adsorción, directamente asociada a la eficiencia de la adsorción, denominado también factor de heterogeneidad (Dada, et al., 2012) (Parab, et al., 2006) valores de $0 < 1/n < 1$ indican una adsorción favorable (Penedo-Medina, et al., 2015).

3.4.5. Análisis FESEM a *C. sativum*.



Figura 17 Retenciones *C. sativum* a pH 7.9, 5.9 y 6.9, respectivamente.

Al final de cada cinética de adsorción a los diferentes pHs (ácido 5.9, básico 7.9 y neutro 6.9) las retenciones de *C. sativum* con el colorante adherido fueron filtradas y se dejaron secar por 24 horas al aire libre. Posteriormente, fueron analizadas por un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) el modelo del equipo es SU5000 de Hitachi como el mostrado en la Figura 18, que cuenta con dos detectores de electrones secundarios, los cuales tienen poca energía y sólo pueden escapar de la muestra aquellos que se encuentran más cerca de la superficie, por lo que dan información acerca de la topografía superficial; además cuenta con otro detector de electrones retrodispersados, estos electrones poseen mayor energía y penetran más profundo dentro de la muestra antes de ser deflectados.



Figura 18 FESEM- SU5000 de Hitachi

Dependiendo del número atómico de los elementos que componen la muestra, es posible obtener información acerca de la composición química del interior del material. Otro aspecto interesante de este microscopio es que se pueden realizar análisis elementales de la muestra por medio de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, el cual proporciona información cualitativa de la composición de elementos de una región de interés en la cual se aplique. Las imágenes y análisis de la composición química de las muestras analizadas se muestran en la sección de resultados.

CAPÍTULO 4

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1 Preparación del bioadsorbente a partir de *C. sativum*.

Debido a que el *C. sativum* (cilantro) se comercializa para consumo humano, éste fue adquirido en el mercado Adolfo López Mateos. El proceso de preparación y tratamiento del biomaterial involucró desde la adquisición comercial, limpieza y selección del tejido vegetal, secado, molienda, tamizado, lavado, secado y triturado; todo lo anterior involucró un periodo de tiempo aproximado de 45 a 60 días.

En la Figura 19 se resume con ayuda de imágenes el proceso de preparación del biomaterial, las etapas relevantes del proceso fueron el secado a temperatura ambiente y a la sombra, para evitar la oxidación de los metabolitos secundarios del *C. sativum*, y asimismo el lavado del biomaterial, posterior al triturado y tamizado, con agua caliente, para eliminar el contenido químico hidrosoluble (taninos y/o polifenoles), para evitar la posible interferencia de estos componentes en las lecturas de absorbancia durante las cinéticas de absorción.



Figura 19 Preparación del *C. Sativum*

Es posible observar que el agua fue decolorando el cilantro durante el lavado (Figura 19b). En ésta misma Figura 19 se muestra la apariencia física el bioadsorbente (Figura 19e) el cual resulto como un polvo fino y de color café oscuro y que empleado como material adsorbente en las cinéticas de adsorción del colorante.

4.1.2 Longitud de onda de máxima adsorción para el Azul Índigo.

Tras aplicar un barrido de absorción en un rango de 280 a 700 nm a una dilución de Azul Índigo comercial marca “El caballito” en una concentración de 1×10^{-2} M, en un espectrofotómetro UV-Vis HACH DR.3900. Se observó la formación de un hombro de máxima adsorción a 550 nm (Figura 20). Que correspondió al Indirrubin (3), que es un isómero del Azul Índigo (Seixas de Melo, et al., 2004).

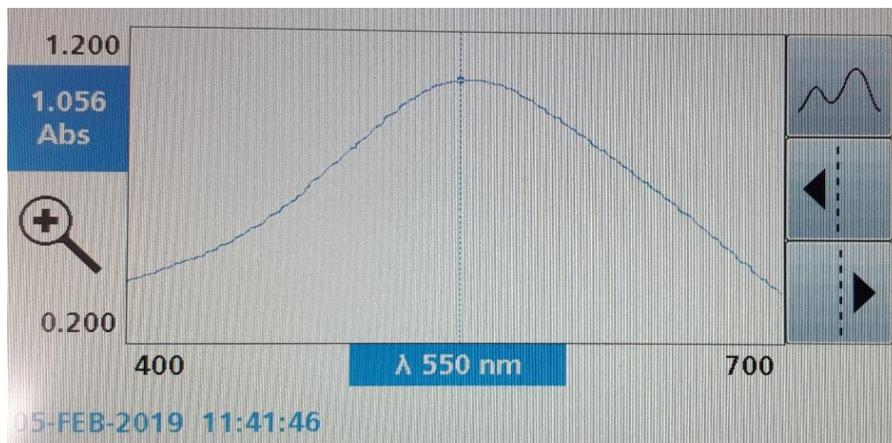


Figura 20 Máxima Longitud de onda para el Azul índigo. Captura de pantalla del barrido de absorción de máxima longitud de onda detectada.

4.1.3 Curvas de calibración para el colorante Azul Índigo comercial en solución a pH 5.9, 6.9, y 7.9.

A partir de considerar el valle de máxima adsorción que mostró el colorante Azul Índigo comercial, se realizaron las respectivas curvas de calibración en tres diferentes pH's 5.9, 6.9 y 7.9; en la Tabla 12 se muestran las diferentes concentraciones empleadas y el promedio de las lecturas de las absorbancias realizadas a cada concentración al menos por triplicado. En la

Figura 22 se muestran las tendencias lineales en cada pH y se incluye el coeficiente de correlación cuyos valores fueron superiores a 0.98, lo que mostró confiabilidad en las mediciones.

Tabla 12 Absorbancias de Azul Índigo en solución para elaboración de curvas estándar.

Azul Índigo [g/L]	Absorbancia		
	pH 5.9	pH 6.9	pH 7.9
0.1	0.028	0.047	0.033
0.2	0.034	0.074	0.033
0.3	0.056	0.121	0.061
0.4	0.088	0.16	0.088
0.5	0.116	0.217	0.117
0.6	0.147	0.269	0.147
0.7	0.175	0.326	0.178
0.8	0.205	0.373	0.209
0.9	0.231	0.428	0.234
1.0	0.259	0.482	0.257

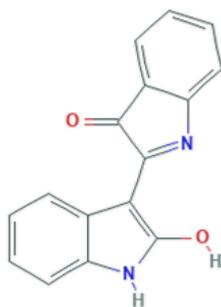


Figura 21 Indirubin

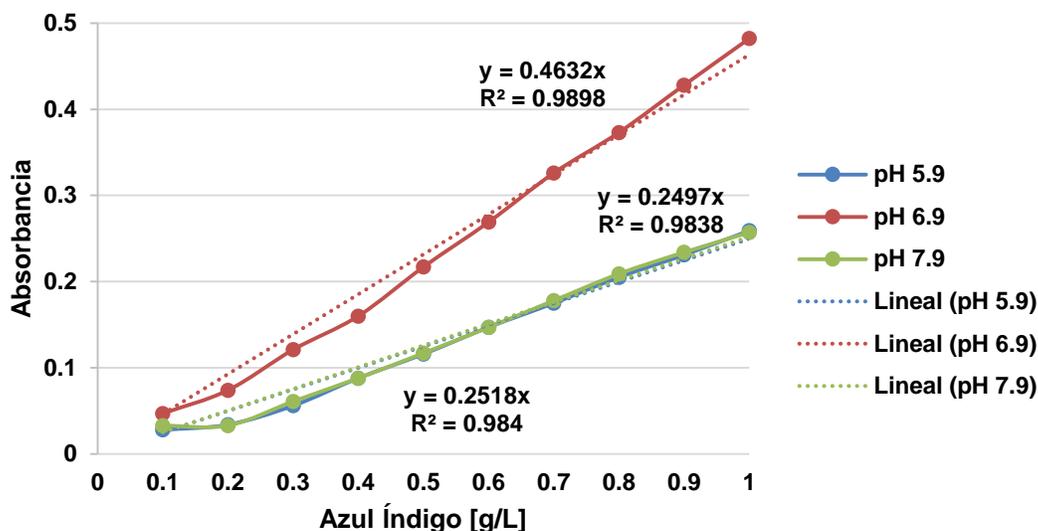


Figura 22 Curvas estándar de Azul Índigo “El caballito” en solución.

4.1.4 Cinéticas de remoción del colorante Azul Índigo comercial en solución.

Los experimentos de remoción fueron inicialmente realizados a pH neutro (6.9), con la finalidad de establecer las mejores condiciones para el resto de los experimentos y condiciones a los pH's ácido y básico.

4.1.5 Efecto de la concentración inicial de Azul Índigo comercial en el porcentaje de remoción.

La determinación del efecto de la concentración del colorante Azul Índigo comercial en el rendimiento de la remoción empleando *C. sativum*, se realizó estableciendo las siguientes condiciones experimentales; colorante 5, 10 y 20 g/L; tiempo de contacto hasta 8 horas; y pH 6.9, temperatura ambiente (25 ± 2 °C), y en condiciones estáticas. En la Figura 23, se muestran los porcentajes de remoción obtenidos a través de las cinéticas de adsorción que se llevaron a cabo empleando concentraciones de colorante comercial de 0.25, 0.50 y 1g/L.

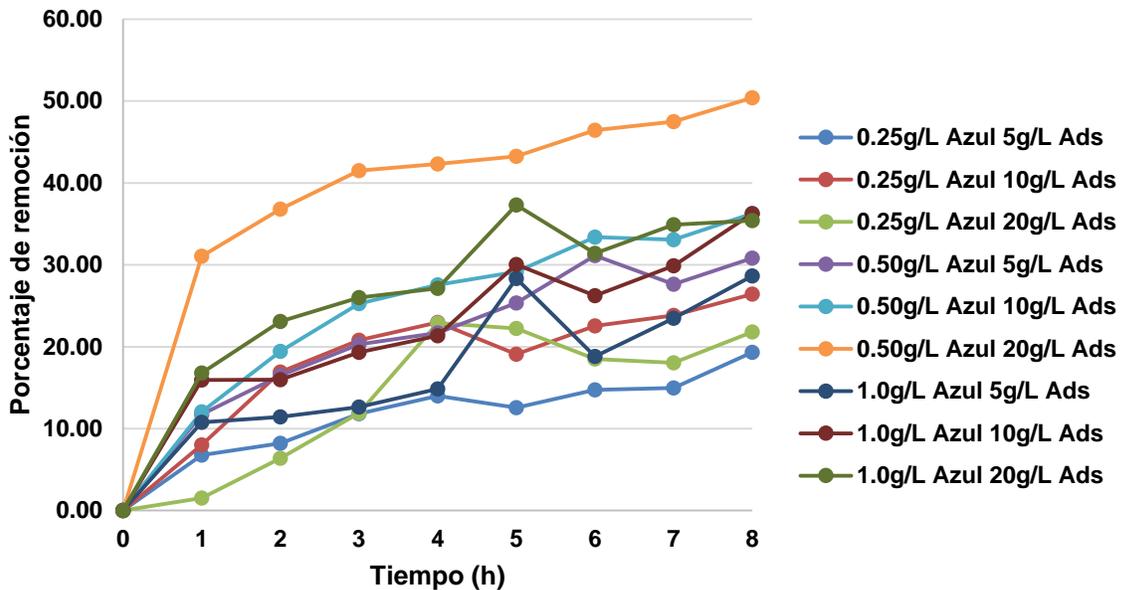


Figura 23 Influencia de la concentración de Azul Índigo en el rendimiento de la adsorción empleando *C. Sativum* a pH 6.9.

Se puede observar en la gráfica que la capacidad de adsorción del *C. sativum* se favorece con la concentración de 0.50 g/L de Azul Índigo y al emplear la mayor cantidad de adsorbente 20 g/L (Figura 23, línea verde), obteniendo un porcentaje de remoción superior al 40% a partir de las 3 horas de contacto, el cual siguió aumentando con el tiempo de contacto hasta alcanzar a las 8 h una remoción máxima del 50%.

Al emplear la menor concentración (0.25 g/L) de colorante comercial se alcanzaron valores de remoción inferiores al 30% con cualquiera de las tres cantidades de bioadsorbente, desde el tiempo inicial hasta las 8 h de tiempo de contacto.

Cuando se empleó una concentración de 1 g/L de colorante comercial, fue posible remover hasta un 37.2% del mismo cuando se emplearon 20 g/L del bioadsorbente a las 5 h de tiempo de contacto (Figura 23, línea gris). Empleando la misma concentración de colorante comercial pero cantidades menores de bioadsorbente (5 y 10 g/L) los porcentajes de remoción fueron menores a 35 %.

En la Figura 24 se muestran a manera de gráfico de barras los porcentajes de remoción de Azul Índigo comercial alcanzados empleando como material bioadsorbente *C. sativum*.

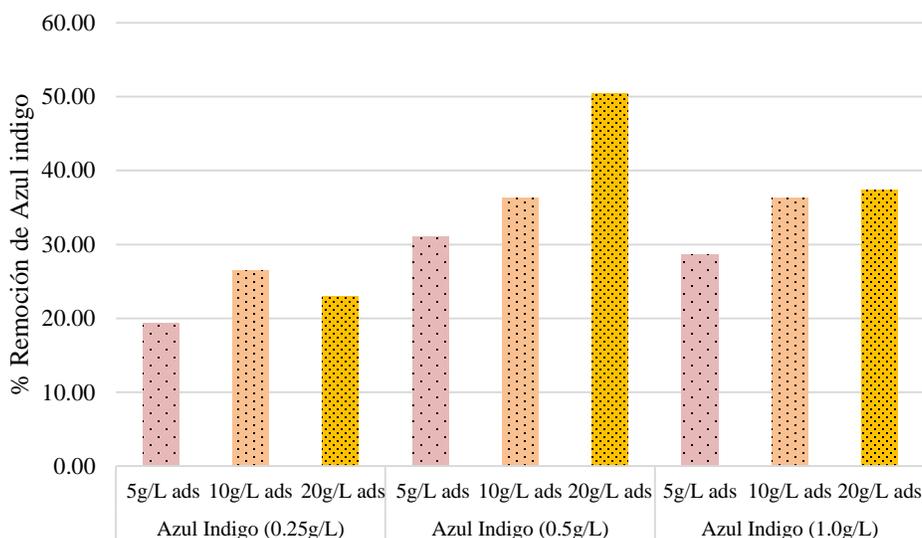


Figura 24 Porcentajes de remoción máxima de Azul Índigo empleando *C. sativum*.

A partir de los resultados obtenidos de los experimentos realizados a pH 6.9 en donde el mayor porcentaje de remoción de 50.40% a una concentración de 0.50 g/L de colorante Azul Índigo y empleando 20 g/L de material adsorbente. Estas condiciones experimentales se evaluaron a dos pH's diferentes, uno a nivel inferior (pH 5.9) y el otro a nivel superior (pH 7.9).

A pesar de que a nivel mundial empleo de colorantes textiles es amplio y continuo y las descargas y liberación de los mismos es frecuente, son escasos los reportes de estudios de remoción de colorantes textiles bajo el empleo de bioadsorbentes. Así mismo, estudios reportados sobre la remoción de colorantes de tina son limitados, aunque la producción de blue jeans es alta y se incrementa año con año. La información de la industria textil y de teñido es limitada en fuentes confiables y si se encuentra algún reporte éste se encuentra con desfase de una a dos décadas de antigüedad respecto del tiempo actual. Sin embargo se estima que el setenta por ciento de los ríos y lagos de Asia están contaminados por los 2.5 billones de galones de agua contaminada dispuesta como desechos industriales textiles (Webber, 2018). Por lo que la calidad de agua disminuye día a día y los riesgos tóxicos de

incrementan para el uso de ésta en actividades de agrícolas ((Evans, et al., 2012); (Khalid, et al., 2018).

Los trabajos de investigación relacionados a tecnologías sustentables para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, particularmente en el uso de materiales vegetales para remover colorantes de tina o Azul Índigo no existen. En la Tabla 13 se muestran algunos de los materiales naturales que se han estudiado en la remoción colorantes tipo azul.

Tabla 13 Materiales naturales estudiados en la remoción de diferentes colorantes tipo azul

Bioadsorbente*	Dosis [g/L]	Colorante	[mg/L]*	Condiciones			q_e (mg/g)*	Referencia
				pH	T (°C)	t (h)		
Cáscara de plátano	1.00	Azul básico 9	10-120	7.2	30	24	20.800	(Annadurai, et al., 2002)
Bagazo de caña	---	Azul ácido 25 (CIN 25,055)	---	6.9	---	120	673.600	(Juang, et al., 2001)
Fruta pasión amarilla	10.0	Azul básico 9	---	8.0	25	0.08-48	44.670	(Pavan, et al., 2008)
Cáscara de naranja	1.00	Azul básico 9	10-120	7.2	30	24	18.600	(Annadurai, et al., 2002)
Cascajo de harina de soya	0.60	Azul ácido 92	50-150	2.0	20	24	114.940	(Arami, et al., 2006)
Tallo de girasol	1.60	Azul directo 79	50-1000	---	21	120	26.840	(Sun & Xu, 1997)
Tallo de girasol	1.60	Azul básico 9	100-2000	---	21	120	245.610	(Sun & Xu, 1997)

* El biomaterial fue secado, triturado, tamizado, lavado o sin lavar.

Como es posible apreciar en la Tabla 13, de los biomateriales reportados el que mostró el mejor q_e a las 24 h fue el cascajo de harina de soya ($q_e = 114.94$ mg/g) para remover el Azul ácido 92. Posteriormente para mismo tiempo de residencia se encontraron la cáscara de plátano ($q_e = 20.8$ mg/g; 24 h) y la cáscara de naranja ($q_e = 18.6$ mg/g), ambos empleados para remover al Azul básico 9. Aunado a esto se ha reportado que la parte interior de las cáscaras de frutas es rica en pectina (McKEE & Latner, 2000), por ello logran altas adsorciones y posible aplicabilidad como bioadsorbentes (Laufenberg, et al., 2003).

Si bien los demás q_e parecen altos, estos ocurren hasta las 120 h, por ejemplo los tallos de girasol alcanzan un q_e de 245.61 mg/g para remover al Azul básico 9.

Incluyendo los resultados obtenidos en este trabajo a través del q_e para realizar el respectivo análisis con la literatura se construyó la Tabla 14 y en la cual se incluyen los valores de q_e a los tiempos de máxima remoción que fueron 5 y 8 h respectivamente.

Tabla 14 Materiales naturales estudiados en la remoción de diferentes colorantes tipo azul.

<i>Coriandrum sativum</i> [g/L]	Azul Índigo [mg/L]	Tiempo de contacto	
		5 h	8h
		q_e (mg/g)*	
5.0	250	6.275	9.655
10.0		4.768	6.610
20.0		2.779	2.724
5.0	500	28.320	30.830
10.0		14.160	17.690
20.0		10.81	12.600
5.0	1000	56.640	57.260
10.0		30.050	35.380
20.0		18.660	17.690

* Cantidad de colorante adsorbido (mg) por gramo de bioadsorbente empleado.

El empleo de *C. sativum* permite obtener valores de q_e competitivos con valores reportados en la literatura relacionados al tipo del biomaterial empleado, como es el caso de las partes aéreas o tallos. Si bien existen diferencias físicas estructurales entre el tallo del girasol cultivado con respecto al tallo del cilantro, este último aunque es más delgado y menos fibroso (Figura 25) realiza una adecuada adsorción de colorante. Es notorio (Tabla 14) que el empleo de 5 gr de *C. sativum* conduce a un q_e con valor de 60 mg/g para tratar un efluente contaminado con Azul Índigo en concentración de 1 g/L.



Girasol (cultivado)



Cilantro

Figura 25 Partes aéreas de especies vegetales. En el círculo se destaca el tallo

Con base en los resultados del efecto de la concentración del bioadsorbente, se estableció que la concentración de colorante a evaluar en la remoción sería de 1 g/L de Azul Índigo, lo cual permitió acercar el estudio a las concentraciones “reales” de colorantes en efluentes naturales contaminados con aguas residuales textiles. Por lo tanto se procedió a realizar los estudios y cinéticas de adsorción en medio ácido (pH 5.9) y básico (pH 7.9). Empleando tres cantidades de adsorbente 5, 10 y 20 g/L, utilizadas en los experimentos anteriores a pH 6.9.

A continuación se muestran los resultados de las cinéticas de adsorción para los experimentos realizados con la solución de colorante a una concentración de 1 g/L de Azul Índigo a pH 5.9 (Figura 26), pH 6.9 (Figura 27) y pH 7.9 (Figura 28).

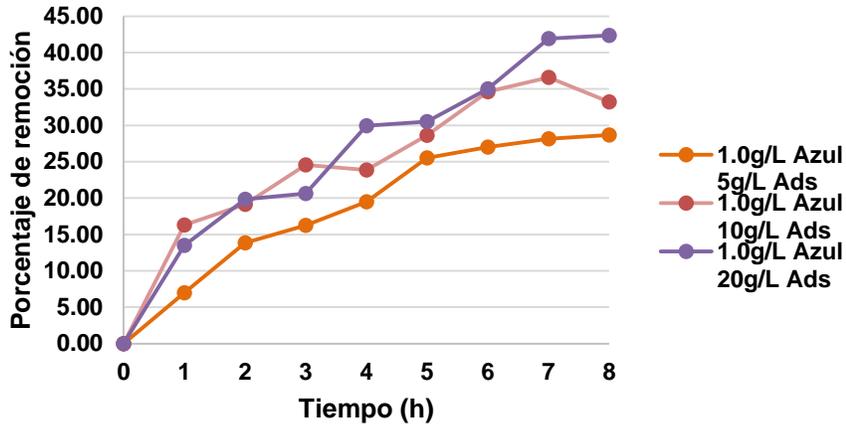


Figura 26 Porcentajes de remoción de las cinéticas de adsorción a pH 5.9.

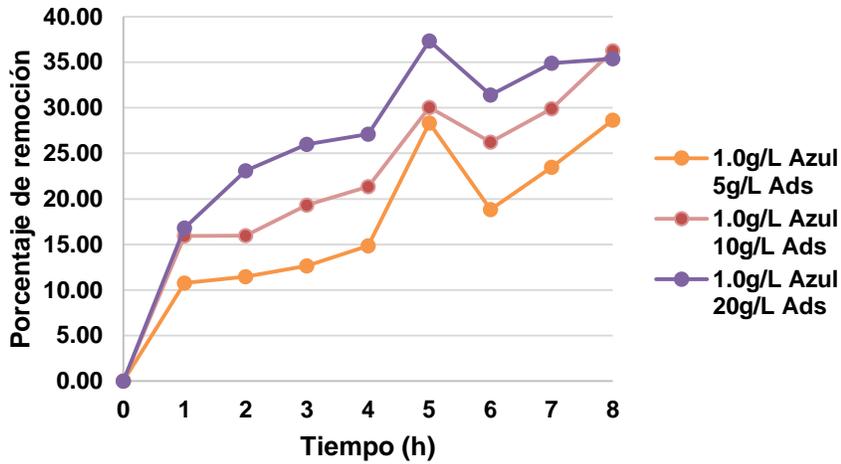


Figura 27 Porcentajes de remoción de las cinéticas de adsorción a pH 6.9.

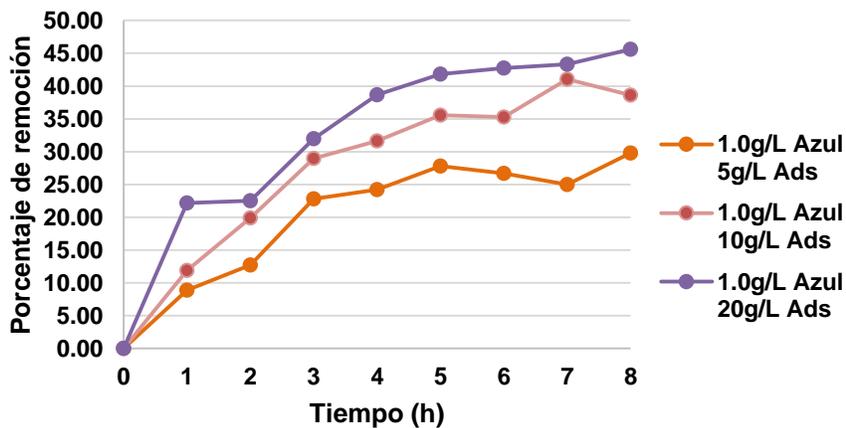


Figura 28 Porcentajes de remoción de las cinéticas de adsorción a pH 7.9.

Si bien al emplear mayor cantidad de adsorbente es posible remover mayor cantidad de colorante (Figura 29), marcando una tendencia proporcional de la cantidad de adsorbente empleado con la cantidad de colorante adsorbido. Sin embargo, analizando los valores de q_e presentados en la Tabla 15, observamos que la mejor capacidad de adsorción se obtiene a pH 7.9 y cuando se emplean 5 g/L de bioadsorbente para una solución de Azul Índigo 1.0 g/L.

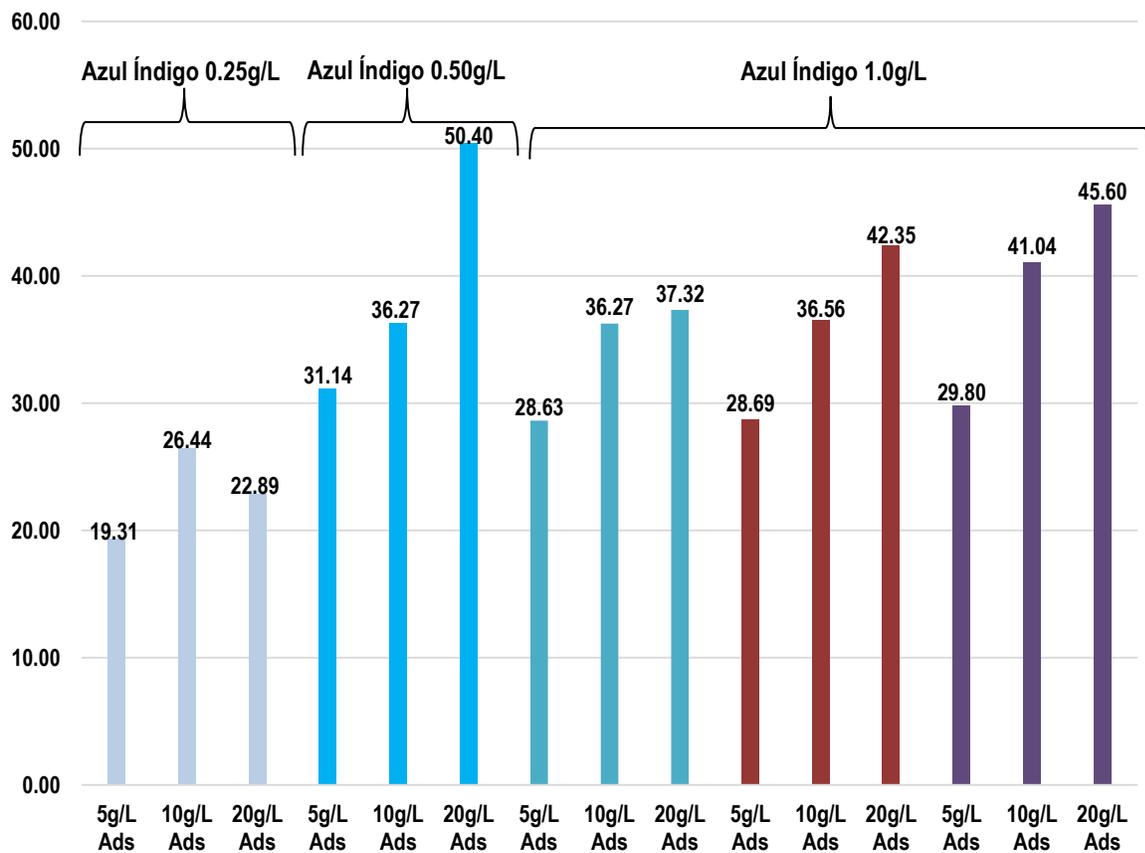


Figura 29 Remoción de Azul Índigo empleando *C. sativum* a diferentes pH's.



De acuerdo con los resultados de la Figura 29 se observa que la mayor remoción a pH 6.9 ocurre cuando se emplean 20 g/L de bioadsorbente para una solución de Azul Índigo a una concentración de 0.500 g/L, sin embargo el q_e es de 12.600 mg/g (Tabla 15), lo que indica que es bajo con respecto al q_e que se obtiene cuando se emplean 5 g/L de *C. sativum* con una solución de Azul Índigo a una concentración de 1.000 g/L, el q_e es igual a 57.260 mg/g (Tabla 15); a las 8 h de tiempo de contacto. Con lo cual se establece que la mejor adsorción ocurre en estas últimas condiciones.

Tabla 15 Capacidad de remoción de *C. sativum* para el Azul Índigo [1 g/L] a diferente pH.

<i>Coriandrum sativum</i> [g/L]	pH	Tiempo de contacto	
		5 h	8h
		q_e (mg/g)*	
5.0	5.9	51.060	57.380
10.0		28.630	33.220
20.0		15.250	21.175
5.0	6.9	56.640	57.260
10.0		30.050	36.270
20.0		18.660	17.690
5.0	7.9	55.640	59.600
10.0		35.550	38.630
20.0		20.915	22.800

* Cantidad de colorante adsorbido (mg) por gramo de bioadsorbente empleado.

Es interesante observar que el valor de q_e , el cual refiere la capacidad máxima de adsorción o la cantidad máxima adsorbida de colorante sobre el biomaterial permite distinguir que el *C. sativum* se puede aplicar a un proceso acoplado de tratamiento de aguas residuales en un intervalo de pH de 5.9 a 7.9, adicionando 5 g/L del biomaterial cada 8 h para remover eficientemente el colorante de interés, tal como se aprecia en la Tabla 15.

4.1.6 Influencia del pH en el porcentaje de remoción.

Para observar la influencia del pH en el porcentaje de remoción de Azul Índigo empleando *C. sativum*, considerando 20 g/L de material adsorbente y 1.0 g/L de colorante (a temperatura ambiente $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ y condiciones estáticas), se muestra la siguiente gráfica de resultados (Figura 30):

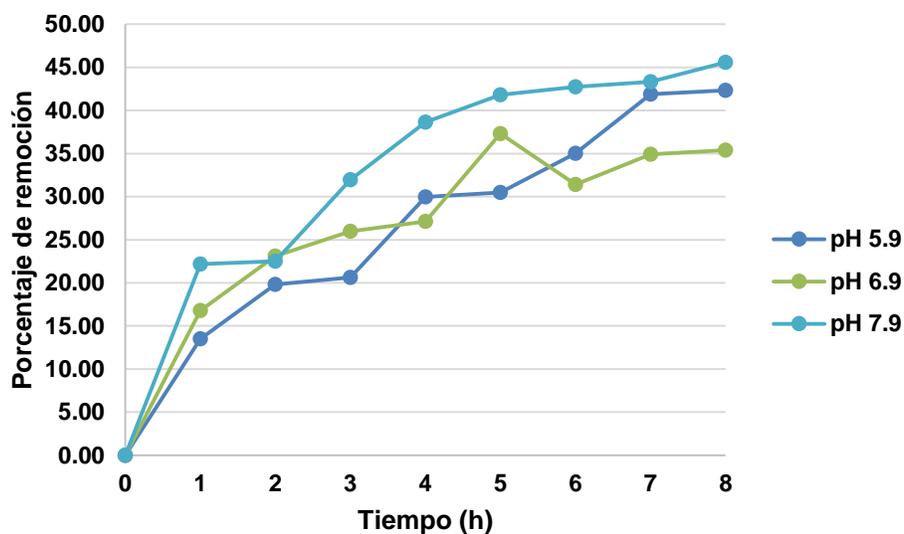


Figura 30 Influencia del pH en el porcentaje de remoción.

La remoción del Azul Índigo con *C. sativum* como biomaterial, se favoreció a pH 7.9, alcanzando un máximo de remoción del 45.6% a las 8 horas como tiempo de contacto. Cuando el pH de la solución colorida es ácido (5.9) el porcentaje máximo de remoción que se alcanza, tiene un valor cercano al 45%, sin embargo de acuerdo al modelo cinético la adsorción del colorante ocurre como un proceso escalonado (Figura 30).

Cuando el pH de la solución es neutro (6.9) el máximo de remoción (37 %) se alcanzó a las 5 horas de contacto, después de este tiempo el sistema se estabilizó.

4.1.7 Isotermas de adsorción.

Para analizar los resultados del equilibrio de adsorción y las propiedades superficiales del *C. sativum* y su afinidad en la adsorción del Azul Índigo, a continuación se describen las isotermas de Langmuir y Freundlich.

4.1.7.1 Isotermas de Langmuir.

El modelo de isoterma de Langmuir supone que la cantidad de adsorción alcanzó el máximo cuando se formó una monocapa saturada en la superficie del adsorbente, también la energía de adsorción es constante y no hay migración de moléculas en la superficie del adsorbente. La forma lineal se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Ec. 6}$$

C_e (ppm) es el valor de concentración de equilibrio del colorante, Q_e (mg/g) es la cantidad de equilibrio de adsorción, Q_m (mg/g) es la cantidad inicial de adsorción y K_L (L/g) es la constante de Langmuir que está relacionada con la afinidad de los sitios de unión. En las siguientes graficas se representan los modelos de isotermas de Langmuir para los experimentos realizados con 1 g/L de Azul Índigo en solución acuosa a pH 5.9, 6.9 y 7.9.

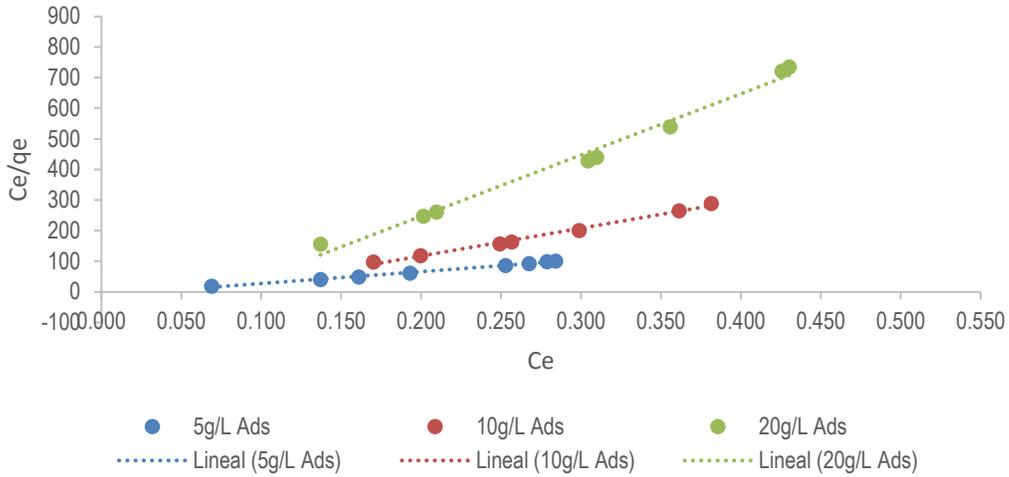


Figura 31 Isotermas de Langmuir para las cinéticas a pH 5.9.

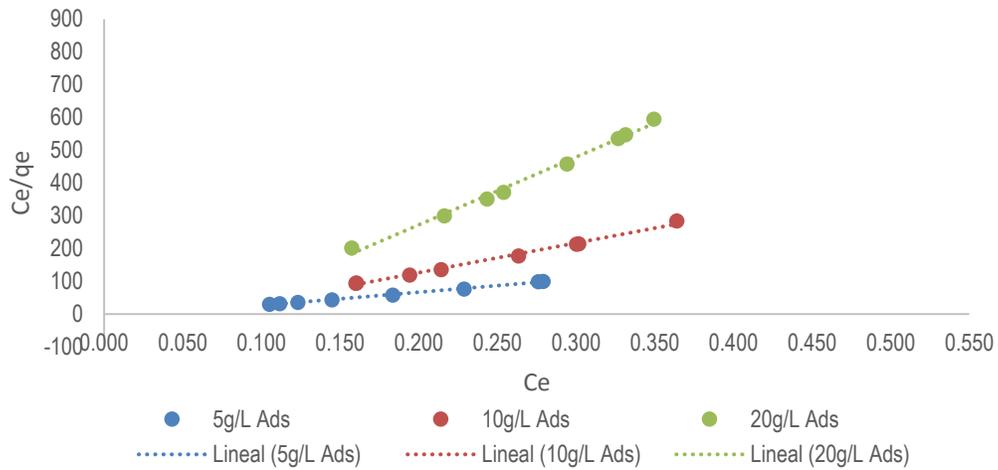


Figura 32 Isoterma de Langmuir para las cinéticas de adsorción a pH 6.9.

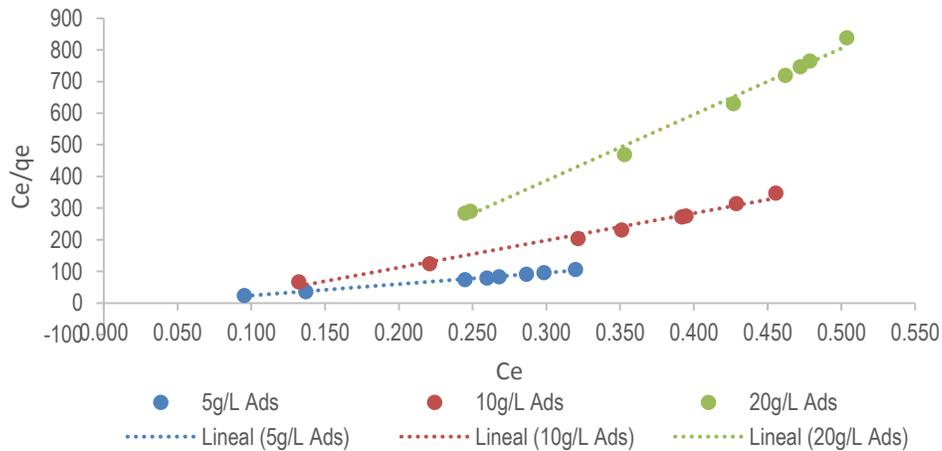


Figura 33 Isotermas de Langmuir para las cinéticas a pH 7.9.

Tabla 16 Parámetros isotérmicos de Langmuir de las cinéticas de remoción del Azul Índigo [1 g/L] a diferentes pH's con *C. sativum*.

pH	<i>Coriandrum sativum</i> [g/L]	Parámetros Isoterma de Langmuir	
		Ce/ q_e	R^2
5.9	5.0	100.586	0.9948
	10.0	248.681	0.9938
	20.0	734.694	0.9948
6.9	5.0	100.296	0.9931
	10.0	284.502	0.9934
	20.0	547.615	0.9971
7.9	5.0	106.109	0.9955
	10.0	314.704	0.9869
	20.0	838.204	0.9931

4.1.7.2 Isotermas de Freundlich.

La forma lineal de la ecuación del modelo de Freundlich que es una ecuación empírica que se puede aplicar a los procesos de adsorción en superficies heterogéneas, así como a la adsorción de múltiples capas, se expresa mediante la ecuación:

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Ec. 7}$$

Q_e (mg/g) es la cantidad de equilibrio de la adsorción, K_F (L/g) es la constante de Freundlich y C_e (ppm) es el valor de concentración de equilibrio del colorante. La magnitud del exponente, $1/n$, da una indicación de la favorabilidad de la adsorción, $n \leq 1$ representa una condición de adsorción favorable. Los valores de K_F y n se calculan a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de isotermas de Freundlich que se representan a continuación:

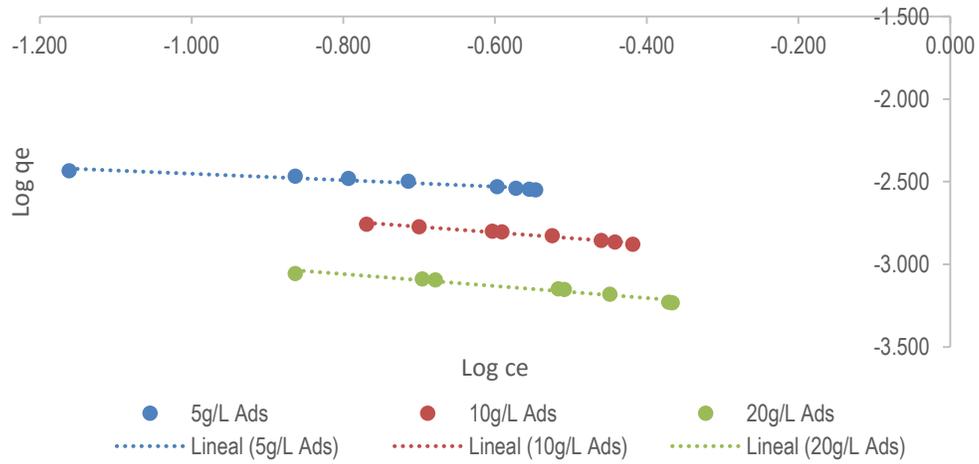


Figura 34 Isothermas de Freundlich para las cinéticas a pH 5.9.

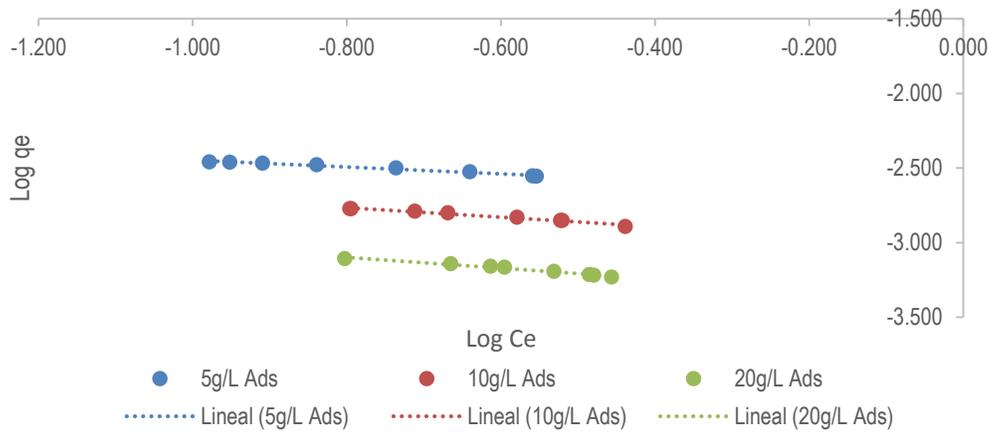


Figura 35 Isothermas de Freundlich para las cinéticas a pH 6.9.

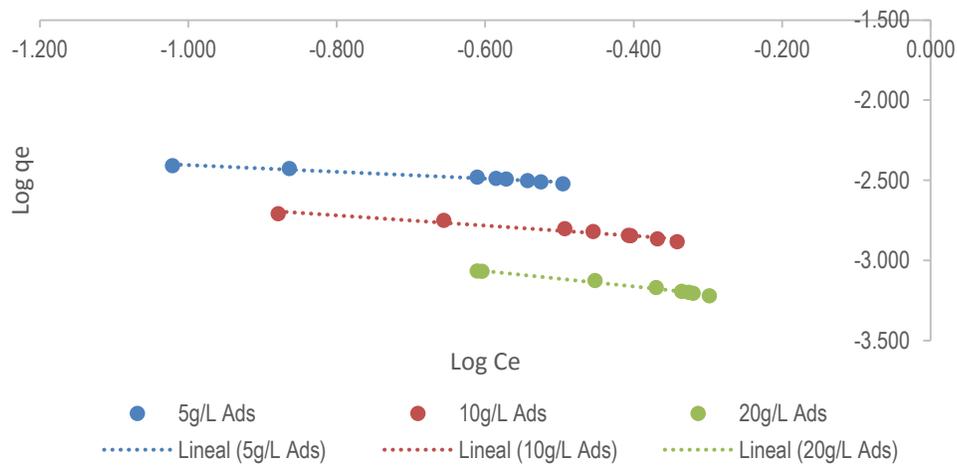


Figura 36 Isothermas de Freundlich para las cinéticas a pH 7.9.

Tabla 17 Parámetros isotérmicos de Freundlich de las cinéticas de remoción del Azul Índigo [1 g/L] a diferentes pH's con *C. sativum*.

pH	<i>Coriandrum sativum</i> [g/L]	Parámetros Isoterma de Freundlich	
		C_e/q_e	R^2
5.9	5.0	0.214	0.9416
	10.0	0.161	0.9519
	20.0	0.113	0.9777
6.9	5.0	0.217	0.9775
	10.0	0.152	0.9776
	20.0	0.149	0.9732
7.9	5.0	0.196	0.9741
	10.0	0.128	0.9523
	20.0	0.093	0.9859

De acuerdo a las gráficas mostradas de Los modelos de Isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Azul Índigo empleando *C. sativum* como material adsorbente a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$) y en condiciones estáticas, los valores del coeficiente de determinación es cercano a 1, sin embargo, los valores en los modelos de Freundlich son negativos, por lo tanto, el modelo que mejor describe el sistema es el modelo de Langmuir, la adsorción se realiza en monocapa sobre la superficie del adsorbente.

A partir de estos datos podemos deducir que los experimentos se ajustan más al modelo de Langmuir dado que el coeficiente de correlación R^2 tiene valores superiores a 0.99 para todos los experimentos realizados. Todas las isotermas de Langmuir exhiben la misma forma, con tendencia lineal, por la tanto, se evidencia que hay un comportamiento de quimisorción. En la Tabla 18 se resumen los resultados de las cinéticas realizadas.

Tabla 18 Resumen de resultados.

Azul Índigo [g/L]	<i>C. sativum</i> [g/L]	pH	% Remoción	Tiempo (h)	q_e	Coeficiente R ²	
						Langmuir	Freundlich
0.25	5	6.9	19.3	8	9.655	0.9975	0.9641
	10		26.4	8	6.610	0.9948	0.9588
	20		22.9	4	2.724	0.9962	0.8794
0.50	5		31.1	6	30.830	0.9945	0.9662
	10		36.3	8	17.690	0.9904	0.9569
	20		50.4	8	12.600	0.9886	0.9832
1.00	5		28.6	8	57.260	0.9971	0.9795
	10		36.3	8	35.380	0.9934	0.9766
	20		37.3	5	17.690	0.9931	0.9732
	5	5.9	28.7	8	51.060	0.9948	0.9416
	10		36.6	7	28.630	0.9938	0.9777
	20		42.4	8	15.250	0.9863	0.9519
	5	7.9	29.8	8	55.640	0.9959	0.9741
	10		41	7	35.550	0.9869	0.9523
	20		45.6	8	20.915	0.9931	0.9859

4.1.8 Análisis FESEM a muestras de *C. sativum*.

Las muestras de remoción de Azul Índigo empleando *C. sativum* que fueron obtenidas a través de la cinética de adsorción (Figura 37) fueron analizadas, a través de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) el modelo del equipo es SU5000 de Hitachi. La técnica de FESEM es ampliamente empleada para investigar e identificar factores morfológicos de microfibrillas o micropartículas. Micrografías de muestras selectivas de cada cinética realizada a diferente pH y analizada, se presentan en la Figura 38. De acuerdo con la discusión las partículas de *C. sativum* en estado cero o testigo o antes de la cinética (Figura 38a) exhiben capas y superficies homogéneas, sin alteraciones significativas, exhibe fibrillas, cavidades y huecos, que favorecerían la adsorción del colorante.

Por lo que el polvo del *C. sativum* es un material heterogéneo que consiste en partículas de formas irregulares que tienen capas considerables con poros de diferentes tamaños y proporciona una posibilidad justa para que el colorante Azul Índigo se adsorba.



Figura 37 *C. sativum* filtrado posterior a las cinéticas de remoción. Izquierda: cinética a pH 5.9; en medio: cinética a pH 6.9; derecha: cinética a pH 7.9.

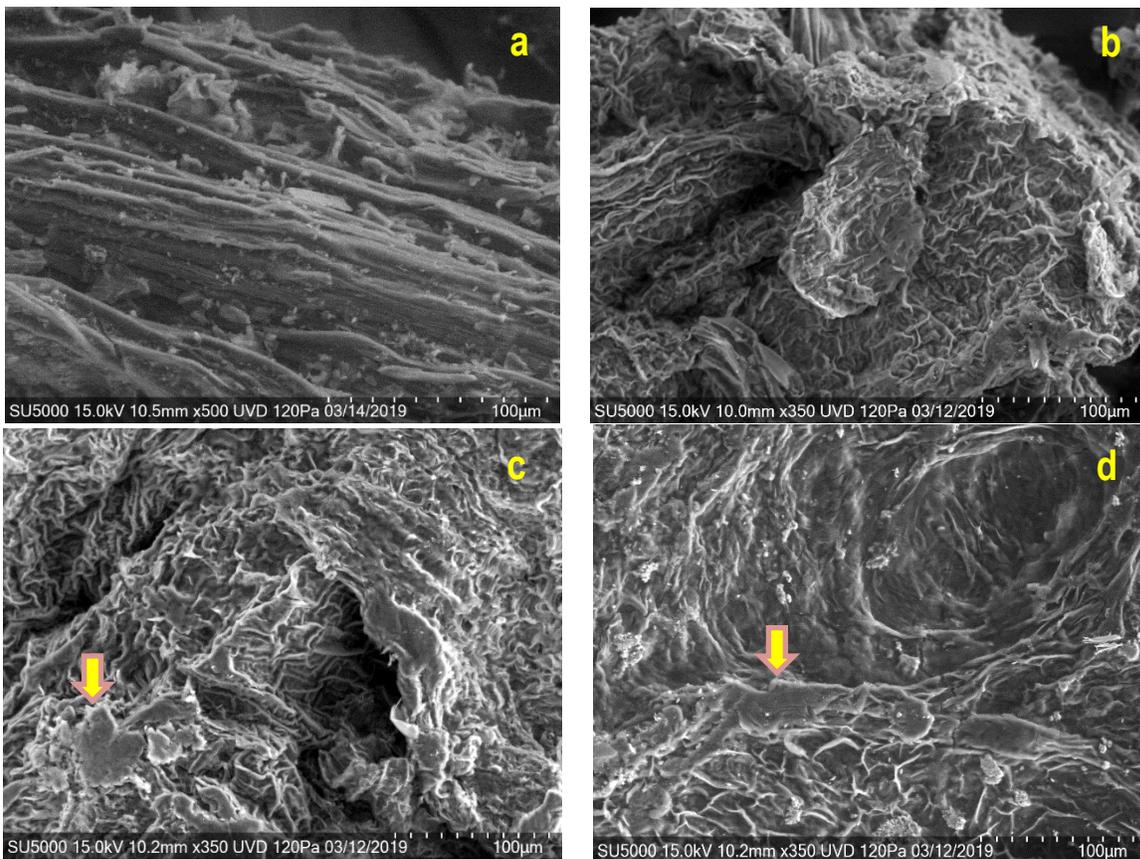


Figura 38 Imágenes de FESEM de la superficie de *C. sativum* en la cinética de adsorción de Azul Índigo a diferente pH. a) Testigo; b) pH 5.9, c) pH 6.9 y d) pH 7.9

En la Figura 38b correspondiente a la micrografía FESEM de la muestra de la cinética realizada a pH 5.9, tomada en 100 μm de aumentos, se aprecia que el material natural presenta una superficie con filamentos ligeramente más delgados en comparación a la muestra testigo. En esta imagen se puede observar que la superficie es rugosa y altamente corrugada, sin embargo no se aprecian alteraciones significativas en el material, el cual soporto el tratamiento de un pH ácido.

La Figura 38c correspondiente a la micrografía de la muestra de la cinética realizada a pH 6.9. Se aprecia una superficie homogénea con filamentos ligeramente marcados, debido a que las cavidades han sido ocupadas por el colorante, como se indica con la flecha en color naranja.

La Figura 38d correspondiente a la micrografía de la muestra de la cinética realizada a pH básico (7.9), se aprecia sobre la superficie del *C. sativum*, fibras suaves y ligeramente más delgada a las apreciadas en el testigo. Sin embargo, no se aprecian alteraciones significativas en el biomaterial.

Se ha reportado que un biomaterial con una estructura superficial homogénea en la distribución de los poros o cavidades abiertas, respalda una alta porosidad en el biomaterial. Observaciones estructurales similares en otros adsorbentes naturales, antes y después, del proceso de adsorción, han sido reportados por Zhang y colaboradores (Zhang, et al., 2011). Recientemente, Sartape et al., 2017; en el estudio de la cáscara de *Limonia acidissima*, reportaron que el biomaterial mostró una superficie rugosa antes de la adsorción del tinte verde de malaquita. Sin embargo, después de la adsorción de colorante, se observó a través de la microscopia electrónica una superficie de *L. aidissima* cubierta con el colorante y que se aprecia más lisa que el material natural antes del tratamiento.

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSIONES

Con base en los objetivos planteados para éste proyecto de investigación sobre el estudio termodinámico de la remoción amigable de Azul Índigo en solución empleando *C. sativum* a temperatura ambiente y en condiciones estáticas, se han establecido las siguientes conclusiones:

- 1) El mayor porcentaje de remoción empleando *C. sativum* como material adsorbente alcanza el 50% al emplear una concentración de 0.50 g/L de Azul Índigo, sin embargo, en este trabajo se consideró una concentración más alta (1 g/L) dado que en los cuerpos de aguas residuales la concentración de contaminantes sobrepasa esos niveles.
- 2) Al emplear la mayor cantidad de adsorbente 20 g/L se favorece la remoción del colorante.
- 3) La remoción del Azul Índigo empleando 1 g/L se favorece cuando la solución está a pH 7.9, se observa un máximo de remoción de 45.6% a las 8 horas de contacto, sin embargo, cuando el colorante se encuentra en una solución ácida a pH 5.9 el máximo porcentaje de remoción alcanzado es muy cercano al 45%, a pesar de que, según la cinética, la adsorción del colorante ocurrió ligeramente más lento. Cuando se tiene un valor de pH de 6.9 el máximo de remoción es menor.
- 4) El modelo que mejor describe el sistema es el modelo de Langmuir, Lo que nos indica que la adsorción se realiza en monocapa sobre la superficie del adsorbente, y el coeficiente de correlación R^2 tiene valores superiores a 0.90. Todas las isotermas de Langmuir exhiben la misma forma, con tendencia lineal, por la tanto, se evidencia que hay un comportamiento de quimisorción.

Comparando los resultados obtenidos con los mostrados en el trabajo realizado por Boada Sánchez en el 2015 en el que emplean la raíz y tallo del cilantro para la remoción de Zinc en un rango de concentración de 50 a 500 ppm aproximadamente, para obtener porcentajes de remoción del 37% al 99% (Boada Sánchez, 2015), y los resultados mostrados en este proyecto es evidente que el *Coriandrum sativum* ha resultado un buen material adsorbente de origen natural en la remoción de metales pesados como el Zinc y colorantes a la tina como el Azul

Índigo; aun al aumentar la concentración del contaminante, en este caso, Azul Índigo a 1000 ppm con porcentajes de remoción del 25 al 50%.

Con lo anterior se demostró que el cilantro puede ser empleado como un material adsorbente natural y amigable para la remoción sustentable de colorantes en agua residuales.

5.2 PERSPECTIVAS

A partir de los estudios y discusión de resultados mostrados en la presente tesis de maestría, las perspectivas de trabajos futuros se orientan en los siguientes puntos:

- 1.- Usar 5 g/L de *C. sativum* como adsorbente en un efluente de agua residual real que contenga algún colorante base azul, debido a que no se encuentran estudios realizados empleando Azul Índigo a pesar de ser un colorante altamente utilizado en la industria de los Jeans.
- 2.- Ensayar una cinética de adsorción del colorante Azul Índigo con un tiempo de contacto de 3 horas y realizar muestreos cada 10 minutos para distinguir como se realiza la adsorción y el número de capas que se forman.
- 3.- Evaluar 5 g/L de material adsorbente con otras variedades de colorante base azul.
- 4.- Estudiar otros materiales de origen natural con alta disponibilidad en el estado de Morelos (por ejemplo el bagazo de caña, cascara de arroz, etc.) que puedan ser utilizados como adsorbentes de colorantes del tipo azul.
- 5.- Acoplar el tratamiento al proceso de una planta de tratamiento de aguas residuales, modelando 5 g/L de *C. sativum* adicionados cada 8 horas para reducir al menos en un 50 % la carga de colorantes y/o carbono orgánico total presentes en el efluente.

5.3 REFERENCIAS

- Ahmad, A. A. & Hameed, B. H., 2009. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textil emill by adsorption onto bamboo-based activatedcarbon,. *Mater.*172, p. 1538–1543.
- Ahmaruzzaman, M., 2008. Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Advances in colloid and interface science*, 143(1-2), pp. 48-67.
- Alam, M. Z., 2004. Biosorption of basic dyes using sewage treatment plant biosolids.. *Biotechnology*, 3(2), pp. 200-204.
- 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*, 92(3), pp. 263-274.
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M. & Tabrizi, N. S., 2006. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), pp. 171-179.
- Argueta, V. & Cano, A., 1994. Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana.. *Instituto Nacional Indigenista. México*, pp. 443-444.
- Arrieta, A. R. A., Rangel, A. J. L. & Romero, M., 2017. Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva*, 15(2), pp. 60-73.
- Arroyo, Y., Sanz-Tejedor, M. A., Alonso, I. & García-Ruano, J. L., 2011. Synthesis of optically pure vic-sulfanyl amines mediated by a remote sulfinyl group. *Organic letters*, 13(17), pp. 4534-4537.
- Aydın, A. H. & Yavuz, Ö., 2004. Removal of acid red 183 from aqueous solution using clay and activated carbón. *IJCT*, 11(1), pp. 89-94.

Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S. & Duman, I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and mesoporous materials*, 66(2-3), pp. 189-195.

Bajpai, M., Mishra, A. & Prakash, D., 2005. Antioxidant and free radical scavenging activities of some leafy vegetables. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 56, pp. 473-481..

Banerjee, K., Cheremisinoff, P. & Cheng, S., 1997. Adsorption kinetics of o-xylene by flyash. *Water Research*, 31(12), pp. 249-261.

Banerjee, S. & Chattopadhyaya, M. C., 2017. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, Issue 10, pp. S1629-S1638.

Barceló, D. & López, M. J., 2008. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla.*

Behnamfard, A. & Salarirad, M. M., 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 170(1), p. 127–133.

Boada Sánchez, P. J., 2015. Estudio del proceso de biosorción de contaminantes en efluentes acuáticos mediante cilantro (*Coriandrum sativum*). *Tesis de licenciatura (Bachelor's thesis, Quito: UCE).*

Bravo, N. P., 2004. Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. *Doctoral dissertation, Universidad de Belgrano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.*

Broadbent, A., 2001. Basic Principles of Textile Coloration. En: *Basic principles of textile coloration*. England.: Society of Dyers and Colourists, pp. 332-357.

Cañizares, P., Martínez, F. & Jiménez, C., 2006. Coagulation and Electrocoagulation of Waste Polluted with Dyes. *Environ. Sci. Technol.*, Volumen 20, pp. 6418-6424.

Carbonel, D., 2018. Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics. *Ingeniería*, 23(3), pp. 252-273.

Carmona, I., 2013. REPORTE N°5. *Agrimundo*.

Castro, R. y otros, 2011. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(6), pp. 3446-3451.

Chacón, J. M., Leal, M. T., Sánchez, M. & Bandala, E. R., 2002. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar. *In xxviii Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México..*

Chen, K., Huang, W., Wu, J. & Houng, J. Y., 1999. Microbial decolourisation of azo-dyes by *Proteus mirabilis*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 23(1), pp. 686-690.

Chithra, V. & Leelamma, S., 1997. Hypolipidemic effect of coriander seeds (*Coriandrum sativum*): mechanism of action. *Plant Foods Hum. Nutr.* 51, pp. 167-172.

Christie, R., 2009. Environmental aspects of textile dyeing.

CONAGUA, 2011. *Estadística del Agua en México*. [En línea] Available at: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.PDF>

[Último acceso: 10 04 2019].

Crini, G. & Badot, P.-M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci*, Issue 33, p. 399 – 447..

Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D. & Morin-Crini, N., 2018. Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. *Green Adsorbents for Pollutant Removal*. Springer, Cham, 18(1), pp. 23-71.

Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M. & Dada, O., 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), pp. 38-45.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Volumen 6, pp. 442-448.

Erickson, J. & Widmer, B., 1968. The vasopressor effect of indigo carmine.. *Anesthesiology*, pp. 188-189.

Eriksson, E., Christensen, N., Schmidt, E. & Ledin, J. A., 2007. Potential priority pollutants in sewage sludge. *Desalination*, 226(1-3), pp. 371-388.

Esmeralda, C. & García-Alamilla, R., 2017. Evaluación fotocatalítica del TiO_2 impregnado con B en la degradación de colorantes: Maxilon Blue y Rojo Congo. *Revista de operaciones tecnologicas*, 1(2), pp. 21-26.

Evans, A. E. y otros, 2012. Water quality: assessment of the current situation in Asia. *International Journal of Water Resources Development*, 28(2), pp. 195-216.

Fernandez, G., 2015. *Espectroscopía visible-Ultravioleta: Grupos cromóforos y auxocromos*. [En línea] Available at: <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultravioleta/735-grupos-cromoforos-y-auxocromos.html> [Último acceso: 10 Noviembre 2018].

Ferreira, E. S., Hulme, A. N., McNab, H. & Quye, A., 2004. The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews*, 33(6), pp. 329-336.

Fomina, M. & Gadd, G., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, 160(1), p. 3–14.

Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A., 2017. *Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental*, A. C. [En línea] Available at: <https://agua.org.mx/biblioteca/fondo-para-la-comunicacion-y-la-educacion->

ambiental-ac/

[Último acceso: 2018 Noviembre 2018].

Fundación Wikimedia, I., 2019. *wikipedia*. [En línea] Available at: <https://es.wikipedia.org/wiki/A%C3%B1il>

[Último acceso: 10 04 2019].

Gandhi, N., Sirisha, D., Chandra Shekar, K. B. & Asthana, S., 2012. Removal of Fluoride from water and waste water by using low cost adsorbents. *International Journal of ChemTech Research*, 4(4), pp. 1646-1653.

Garcia-Peña, E. I. y otros, 2011. Anaerobic digestion and co-digestion processes of vegetable and fruit residues: process and microbial ecology. *Bioresource Technology*, 102(20), pp. 9447-9455.

GUPTA, V. & SUHAS, S., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal. A review. *Journal of environmental Management*, Volumen 90, pp. 2313-2342.

Han, F. y otros, 2009. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2), pp. 25-40.

Hao, O. K. H. & Chang, P., 2000. Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), pp. 449-505.

Hormaza, A. & Suárez García, E., 2009. Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(3), pp. 329-338.

Hunger, K., 2007. *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Application*. Germany: John Wiley & Sons.

Jeyajothi, K., 2014. Removal of dyes from textile wastewater using orange peel as adsorbent. *J. Chem. Pharm. Sci.*, 4(4), pp. 161-163.

Juang, R. S., Tseng, R. L. & Wu, F. C., 2001. Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes. *Adsorption*, 7(1), pp. 65-72.

Juang, R. S., Wu, F. C. & Tseng, R. L., 2002. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201(1-3), pp. 191-199.

Kadiri, L. y otros, 2018. *Coriandrum sativum*. L Seeds Extract as a Novel Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1.0 M Hydrochloric and 0.5 M Sulfuric Solutions. *ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY*, 10(2), pp. 249-268.

Khalid, S. y otros, 2018. A review of environmental contamination and health risk assessment of wastewater use for crop irrigation with a focus on low and high-income countries. *International journal of environmental research and public health*, 15(5), p. 895.

Kubo, I. y otros, 2004. Antibacterial activity of coriander volatile compounds against *Salmonella choleraesuis*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(11), pp. 3329-3332.

Laufenberg, G., Kunz, B. & Nystroem, M., 2003. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource technology*, 87(2), pp. 167-198.

Le, M. y otros, 2012. Textile finishing industry as an important source of organic pollutants. En: *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update*. Slovenia: In Tech, pp. 31-42.

LGEEPA, 2015. *Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente*. [En línea] Available at: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFs/148.pdf> [Último acceso: 03 04 2019].

López-Serna, R. y otros, 2018. *Tratamiento de contaminantes emergentes en sistemas de tratamiento de aguas residuales y lodos*. ESPAÑA: s.n.

Lozoya, X., Velázquez, D. & Flores, A., 1994. Two decades of Mexican ethnobotany and research in plant drugs. *Ciba Found Symp*, Volumen 185, pp. 130-140.

Ma, H., Wang, B. & Luo, X., 2007. Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), pp. 492-498.

Mandujano, E. M., 2018. Evaluación del proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de un efluente de la industria textil. *JEEOS*, 1(3), pp. 43-54.

Mansilla, H., Lizama, C., Gutarra, A. & Rodríguez, J., 2001. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. *CYTED VII-G. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata, Argentina*, pp. 60-84.

Marco, A. E. S. S. G., 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 35(4), pp. 321-327.

Marín, A. P. y otros, 2009. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), pp. 199-206.

Marmagne, O. & Coste, C., 1996. Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*, 85(4), p. 6.

McKEE, L. & Latner, T. A., 2000. Underutilized sources of dietary fiber: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 55(4), pp. 285-304.

Merino, A. M. M., 2017. Evaluación del proceso de biosorción del colorante rodamina contenida en las aguas residuales de la Cooperativa Textil Manufacturas del Centro Ltda con cáscara de naranja modificada. *Prospectiva Universitaria*, 10(1), pp. 13-16.

Mishra, A. & Bajpai, M., 2005. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 118, pp. 213-217.

Mittal, A., Kurup, L. & Mittal, J., 2007. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), p. 243–248.

Mohanty, K., Naidu, J., Meikap, B. & Biswas, M., 2006. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(14), p. 5165–5171.

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. & Cocke, D., 2001. Electrocoagulation (EC) science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), pp. 29-41.

Olea-Mejia, O., Alanuza, G. & Manuel, J., 2016. *Síntesis, caracterización y evaluación de un material carbonoso con nanopartículas de Fe-Cu para la adsorción de índigo carmín en solución*. Toluca, Edo. Mex.: TESIS.

Pandhare, G. G., Trivedi, N. & Dawande, S. D., 2013. Adsorption of color from a stock solution using neem leaves powder as a low-cost adsorbent. *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies*, 5(2), pp. 97-103.

Parab, H. y otros, 2006. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co (II), Cr (III) and Ni (II) onto coir pith. *Process Biochemistry*, 41(3), pp. 609-615.

Parthasarathy, V. & Zachariah, T., 2008. Coriander. *Chemistry of Spices. Indian Institute of Spices Research*, pp. 190-210.

Pathak, P. D., Mandavgane, S. A. & Kulkarni, B. D., 2015. Fruit peel waste as a novel low-cost bio adsorbent. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(4), p. 361–381.

Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. & Mazzocato, A. C., 2008. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of hazardous materials*, 150(3), pp. 703-712.

Pelaez, A., 2013. *Alternativas de solución para el tratamiento de efluentes textiles*. Puebla, México: Colección AI.

Penedo-Medina, M., Manals-Cutiño, E. M., Vendrell-Calzadilla, F. & Salas-Tort, D., 2015. Nickel and cobalt adsorption on activated coal of coconut shell. *Tecnología Química*, 35(1), pp. 110-124.

Popuri, A. K., Mandapati, R. N., Pagala, B. & Guttikonda, P., 2016. Color Removal from Dye Wastewater Using Adsorption. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 39(1), pp. 115-118.

Priyantha, N., Lim, L. B. L. & Dahri, M. K., 2015. Dragon fruit skin as a potential biosorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *International Food Research Journal*, 22(5), pp. 2141-2148.

Quintero, L., 2010. Indigo e indigo carmin: Technologies for the decolorization of dyes. *Dyna*, Issue 162, pp. 371-386.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. & Ahmad, A., 2010. Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents. *J. Hazard*, vol. 177, pp. 70-80.

Rahman, I. A. & Saad, B., 2003. Utilization of guava seeds as a source of activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution. *Malaysian Journal of Chemistry*, 5(1), pp. 8-14.

Reck, I. M. y otros, 2018. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleífera* sedes. *Journal of Cleaner Production*, Volumen 171, pp. 85-97.

Robinson, T., Chandran, B. & Nigam, P., 2002. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues. *Environ.Int.*, p. 28-33.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, pp. 247-255.

Roessler, A. y otros, 2002. Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochimica Acta*, 47(12), pp. 1989-1995.

Šafaříková, M., Ptáčková, L., Kibrikova, I. & Šafařík, I., 2005. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* Subsp. Uvarum cells. *Chemosphere*, 59(6), pp. 831-835.

Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S. & Govindwar, S. P., 2011. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, pp. 138-157.

Sarmiento Silva, S., 1997. *Morelos: sociedad, economía, política y cultura*, México: Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades-UNAM.

Sartape, A. S. y otros, 2017. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent.. *Arabian Journal of Chemistry*, Issue 10, pp. S3229-S3238.

Seixas de Melo, J., Moura, A. P. & Melo, M. J., 2004. Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(34), pp. 6975-6981.

SEMARNAT, 2008. <https://apps1.semarnat.gob.mx>. [En línea] Available at: https://apps1.semarnat.gob.mx:445/dgeia/informe_2008_ing/pdf/cap_6_agua.pdf [Último acceso: 03 04 2019].

SENASICA, S. N. d. I. y. C. A., 2014. *PLAN DE ACCIÓN PREVENTIVO CILANTRO*. [En línea]

Available at: http://www.facmed.unam.mx/deptos/microbiologia/pdf/plan_accion_cilantro_senasica_2014.pdf

[Último acceso: 10 11 2018].

Shah, B. A., Mistry, C. B. & Shah, A. V., 2013. Sequestration of Cu (II) and Ni (II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetics and column dynamics. *Chemical engineering journal*, 220(1), pp. 172-184.

Sharma, A. & Bhattacharyya, K. G., 2005. Utilization of a biosorbent based on *Azadirachta indica* Neem leaves for removal of water-soluble dyes. *Indian Journal of Chemical Technology*, p. 285 – 295.

Singh, D., Sowmya, V., Abinandan, S. & Shanthakumar, S., 2018. Removal of Malachite Green Dye by *Mangifera indica* Seed Kernel Powder. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, 99(1), pp. 103-111.

Sivamani, S. & Leena, G. B., 2009. Removal of dyes from wastewater using adsorption - a review. *Int. J. Biosci. Technol.*, 2(4), pp. 47-51.

- Sumanjit, N. P., 2001. Adsorption of dyes on ricehusk ash. *Indian J.Chem. Sect.A: Inorg. Bioinorg. Phys. Theor. Anal. Chem.*, Issue 40, p. 388–391.
- Sun, G. & Xu, X., 1997. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), pp. 808-812.
- Taffarel, S. R. & Rubio, J., 2009. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22(4), pp. 336-343.
- Tahir, H., Hammed, U., Jahanzeb, Q. & Sultan, M., 2008. Removal of fast green dye (C.I. 42053) from an aqueous solution using *Azadirachta indica* leaf powder as a low cost adsorbent. *African Journal of Biotechnology*, Issue 21, pp. 3906-3911..
- Tseng, R. L., Wu, F. C. & Juang, R. S., 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, 41(3), pp. 487-495.
- Uchibayashi, M., 2001. The coriander story. *Yakushigaku Zasshi*, Volumen 36, pp. 56-70.
- Uddin, M. T., Rahman, M. A., Rukanuzzaman, M. & Islam, M. A., 2017. A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 7(6), pp. 2831-2842.
- Ureña Gómez, D., 2018. Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en disolución acuosa. Tesis Doctoral.
- Valix, M., Cheung, W. H. & McKay, G., 2004. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 56(5), pp. 493-501.
- Valladares-Cisneros, M. G., Cárdenas, C. V., de la Cruz Burelo, P. & Alemán, R. M. M., 2018. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), pp. 55-73.
- Visa, M., Bogatu, C. & Duta, A., 2010. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Applied Surface Science*, 256(17), pp. 5486-5491.

Webber, K., 2018. *The environmental and human cost of making a pair of jeans*. *EcoWatch web page*. [En línea]

Available at: <https://www.ecowatch.com/environmental-cost-jeans-2544519658.html>
[Último acceso: 08 Septiembre 2019].

Williams, P. & Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy* 25, p. 493–513..

Winarti, S. y otros, 2018. Beneficial of Coriander Leaves (*Coriandrum sativum L.*) to Reduce Heavy Metals Contamination in Rod Shellfish. In *Journal of Physics: Conference Series* , 953(1), p. 012237.

Yasar, A., Ugur, K. & Talha, G., 2007. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148, pp. 230-245.

Yıldız, N., Gonulsena, R., Koyuncu, H. & A., C., 2005. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids Surf A*, Issue 260, p. 87–94.

Zhang, Z., Moghaddam, L., O’Hara, I. M. & Doherty, W. O., 2011. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 178, pp. 122-128.

Zollinger, H., 2003. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigment*. s.l.. John Wiley & Sons.