UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA BIOLÓGICO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES PIGMENTADOS

Por:

LAURA IVONE PUENTE LUNA

Como requisito parcial para obtener el Grado en

Doctor en Ciencias con Orientación en Biotecnología

2025

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA BIOLÓGICO

PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES PIGMENTADOS

Comité de Tesis

Dra. Verónica Almaguer Cantú

Presidente

Dra. Katiushka Arévalo Niño

Secretario

Dra. María Elizabeth Alemán Huerta

Vocal

Dra. Isela Quintero Zapata

Vocal

Dra. Myriam Elías Santos

Vocal

SUBDIRECCIÓN DE POSGRADO

Dra. Katiushka Arévalo Niño

Subdirector de Posgrado

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA BIOLÓGICO

PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES PIGMENTADOS

Dirección de Tesis

Dra. Verónica Almaguer Cantú

Director

Dra. Aura Ontiveros Valencia

Asesor externo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a mi compañera y asesora la Dra. Verónica Almaguer Cantú que me dio la oportunidad de trabajar en este proyecto, por su confianza y su paciencia en todo este proceso.

Agradezco a los profesores que formaron parte de este comité y que estuvieron al pendiente en las revisiones, presentaciones y evaluaciones, como lo hizo la Dra. Isela Quintero desde que me impartió clase y aportó para mi trabajo brindando la ayuda necesaria.

Agradezco al Instituto de Biotecnología por prestar sus instalaciones para que este trabajo pudiera concluir y por todos los servicios que ahí se brindaron.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCyT-México) por el apoyo brindado como beca de doctorado. También agradezco al proyecto PAICYT 2021 que apoyó esta investigación.

DEDICATORIA

A Luis Guillermo Hernández Araujo mi esposo, quién estuvo conmigo desde el principio de mi posgrado y me apoyó siempre. Sin él no hubiera podido, sin su apoyo no hubiera llegado hasta aquí. Eres la parte que me impulsa a seguir en cada parte de mi vida, eres el que inyecta vida a mi vida, a mis proyectos, a mis metas.

Agradezco también a mis padres, a mi familia por confiar en mí siempre, por estar siempre para mí en cada etapa de mi vida.

Agradezco a Dios porque me permitió vivir este proceso, y porque casi un año antes de haber concluido mis materias, me casé y pude continuar trabajando y estudiando, apoyada de la mano de mi esposo en todo momento quién se desvelaba junto conmigo para escribir la tesis y para escribir el artículo.

Agradezco a Dios porque me permitió ser mamá y ahora mi hija Elizabeth tiene 2 años, y es mi motor para seguir adelante, para levantarme cada mañana y para salir adelante en cada dificultad.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO I 14
INTRODUCCIÓN 14
CAPITULO II 16
ANTECEDENTES 16
2.1 Contaminación por colorantes 16
CAPITULO III 30
JUSTIFICACIÓN 30
CAPITULO IV 31
HIPÓTESIS 31
OBJETIVOS 31
4.1 Objetivo general 31
4.2 Objetivos específicos 31
CAPITULO V 32
MATERIALES Y MÉTODOS 32
5.1 Lugar de trabajo 32
5.2 Preparación del material adsorbente 32
5.3 Caracterización del material biosorbente 32
5.4 Experimentos de adsorción por lotes 35
CAPITULO VI 41
MATERIALES Y MÉTODOS DE LA ESTANCIA 41
CAPITULO VII 45
RESULTADOS Y DISCUSIONES 45
7.1 Caracterización del biosorbente 45
7.2 Evaluación del proceso de adsorción por lotes 53
7.3 Cinética de biosorción 62
7.4 Isotermas de adsorción 70
CAPITULO VIII. 76

RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA ESTANCIA 76
CAPITULO 10. CONCLUSIONES 82
CAPITULO 10. CONCLUSIONES DE ESTANCIA 83
CAPÍTULO 11. RECOMENDACIONES 84
CAPÍTULO 12. BIBLIOGRAFIA 85

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Propiedades físicas de los colorantes	18
2.	Capacidades de adsorción para diferentes materiales absorbentes en colorantes	27
3.	Condiciones para la curva de calibración en el espectrómetro UV-Vis	27
4.	Condiciones experimentales preliminares de adsorción por lotes	38
5.	Condiciones optimizadas de adsorción	39
6.	Condiciones experimentales para la operación de BRMp durante el tratamiento de AM	44
7.	Representación de algunos materiales adsorbentes y su pHpcc	49
8.	Condiciones de eliminación y eficiencia de la remoción del AM	55
9.	Condiciones de eliminación y eficiencia de la remoción del VM	56
10.	Niveles de los factores influyentes en la eficiencia de adsorción de AM y VM en CN	58
11.	Materiales biosorbentes utilizados para la remoción de diferentes colorantes tóxicos de importancia	69
12.	Parámetros de modelos cinéticos para los dos colorantes a 20 °C, pH 7 concentración inicial de 50 mg L^{-1} y 50 rpm	70
13.	Parámetros de modelos cinéticos para los dos colorantes a mayor escala, partiendo de una concentración inicial de 50 mg/L y 50 rpm a 20 °C y pH 7	71
14.	Parámetros de modelos de adsorción isotérmico para AM	73
15.	Parámetros de modelos de adsorción isotérmico para VM	74
16.	Parámetros termodinámicos para la adsorción de AM y VM con CN	76
17.	Características espectrales de muestras de AM por FT-IR en las diferentes fases de operación del BRMp	82

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Esquema del sistema BRMp a escala de laboratorio, que consta de: 1. Medio sintético AM del Influente; 2. bomba de alimentación analítica; 3. válvula de entrada del influente; 4. paquete de cupones con 10 fibras de PP; 5. Cupón principal con 50 fibras PP; 6. bomba de recirculación; 7. reguladores de presión de gas; 8. tanque de gas y 9. válvula de salida del efluente	43
2.	Punto de carga cero (pHpcc) del material biosorbente	48
3.	Determinación del punto isoeléctrico del material adsorbente CN cuando se realizó titulación potenciométrica con a) NaOH 0.1M y b) con HCl 0.1 M	51
4.	Espectro FTIR del material adsorbente. A) Cáscara de nuez antes del proceso de remoción. B) Cáscara de nuez con AM después del proceso de remoción. C) Cáscara de nuez con VM después del proceso de remoción	53
5.	Micrografías de SEM a 30 µm y 300X de ampliación	54
6.	Condiciones experimentales de optimización. A) A una temperatura de 20 °C b) A una temperatura de 40 °C. El eje “y” de la izquierda, representa el porcentaje de eliminación del colorante (barras) y el de la derecha representa la capacidad de remoción (línea). El eje “x” muestra los tratamientos aplicados (dosis del adsorbente y agitación)	57
7.	Interacción del factor B (dosis de adsorbente) y factor C (agitación) para la respuesta de eficiencia de remoción del AM con CN	59
8.	Efecto de la dosis del biosorbente sobre el porcentaje de remoción del AM a) 20 °C y b) 40 °C y c) 20° C y d) 40 °C para el VM. (pH=7 Co= 50 mg/L, tiempo de contacto 2 h)	61
9.	Efecto de la velocidad de agitación sobre el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción a) 20 °C para AM y VM y b) 40 °C. (pH 7 Co = 50 mg/L, tiempo de contacto 2 h)	64

10. Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de a) AM y b) VM ajustados al modelo cinético de pseudo-segundo orden. (Co= 50 mg/L a 20 °C) 67

11. Efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción, *qe* mg g^{-1} para ambos colorantes (Co= 50 mg/L) 68

12. Rendimiento de BRMp para las etapas A, B, C. Donde A: representa el estado estacionario 1 con gas N2. B: alimentación de gas N2 y menor concentración del influente de AM y C: alimentación de gas H2. Arriba: Flujo de solución de AM con respecto al tiempo. Medio: Concentraciones de AM influente (círculo gris relleno) y efluente (círculo vacío). Abajo: porcentajes de eliminación de AM (línea continua) en el eje "y" izquierdo. Carga superficial de AM (círculo relleno) y flujo de reducción de AM (círculo vacío) en el eje "y" derecho 80

13. FTIR de muestras de AM donde: (a) blanco de AM (b) muestra tomada en el momento de la decoloración de AM con gas N2 (c) muestra tomada durante el tratamiento del colorante de AM con gas H2 82

14. Vía de degradación propuesta para el AM en presencia de enzimas oxidorreductoras 83

Lista de símbolos y abreviaturas

AM: Azul de metileno

VM: Verde de malaquita

CN: Cáscara de nuez

CA: Carbón activado

PAC: Polvo de carbón activado

GAC: Carbón activado glandular

ACF: Filtro de carbón activado

MEB: Microscopía electrónica de barrido

BRMp: Biorreactor de membrana de película

Pcc: Punto de carga cero

CN: cascara de nuez

RN5: Reactivo Negro 5

RC: Rojo Congo

mV: Milivoltios

PIE: Punto isoeléctrico

SEM: Microscopio electrónico de barrido

Q: Capacidad de adsorción

Ce: Concentración de la solución

KL: energía de adsorción

Kf: Constante de adsorción

PP: Polipropileno

HRT: Retención hidráulica

FT-IR: Infrarrojo por Transformadas de Fourier

M: aceptor de electrones

$\Delta H°$: Entalpía

$\Delta S°$: Entropía

$\Delta G°$: Energía libre de Gibbs

RESUMEN

Se utilizó cáscara de nuez (CN) como material adsorbente agrícola para eliminar el azul de metileno (AM) y verde malaquita (VM) de soluciones acuosas y se evaluó en un proceso discontinuo. CN se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) e infrarrojo por transformadas de Fourier (IR-TF). Los experimentos se realizaron dependiendo del tiempo de contacto, la dosis de adsorbente (0,5 y 0,1 g), la agitación (50 y 100 rpm) y la temperatura (293 K y 313 K), concentración inicial del adsorbato (50 mg/L). Los datos cinéticos se analizaron utilizando ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden. Los datos isotérmicos se modelaron con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Los datos de la isoterma de adsorción encajan bien con la isoterma de Langmuir y se encontró que la capacidad de adsorción de la monocapa era de 80,65 mg/g para AM y 24.69 mg/g para VM. La adsorción de AM y VM en CN se confirma mediante IRTF y MEB. El estudio termodinámico revela que la adsorción de AM en CN se realiza mediante una reacción endotérmica (ΔH^0 = 1.097 kJ/mol), factible y espontánea (ΔG^0 = -21,157.32 kJ/mol a 293 K; -23,363.13 kJ/mol a 303 K; y -17,333.87 kJ/mol a 313 K) y disminuye el desorden de las moléculas en el proceso de adsorción (ΔS^0 = -2,63 kJ/mol K). Mientras que, para el VM, los parámetros termodinámicos indican que la reacción es exotérmica (ΔH = -886.47 kJ/mol), es factible y espontánea (ΔG^0 = -37,843.47 kJ/mol a 293 K), pero el valor de entropía indica un aumento en el desorden (ΔS^0 = 4,881 kJ/mol K). La eficiencia del CN en AM y VM estuvo relacionada con la disposición de los sitios de adsorción, así como con la estructura microporosa del material adsorbente. Los resultados indicaron que la cáscara de nuez podría ser una alternativa a los adsorbentes más caros que se utilizan para eliminar este tipo de colorantes.

ABSTRACT

Walnut shells (WS) were used as an agricultural adsorbent material to remove methylene blue (MB) and Malachite green from aqueous solutions and were evaluated in a batch process. WS was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR). The experiments were carried out depending on the contact time, the dose of adsorbent (0.5 and 0.1 g), the agitation (50 and 100 rpm) and the temperature (293 and 313 K), initial concentration of the adsorbate (50 mg/L). The kinetic data were analyzed using pseudo-first order and pseudo-second order equations. Isotherm data were modeled with the Langmuir and Freundlich equations. The adsorption isotherm data fit well with the Langmuir isotherm and the adsorption capacity of the monolayer was found to be 80.65 mg/g for MB and 24.69 mg/g for MG. MB and MG adsorption on WS was confirmed by FTIR and SEM. The thermodynamic study reveals that MB adsorption in WS is carried out by an endothermic reaction (ΔH^0= 1,097 kJ/mol), feasible and spontaneous (ΔG^0 = -21,157.32 kJ/mol a 293 K; -23,363.13 kJ/mol a 303 K; y -17,333.87 kJ/mol a 313 K) and decreases the disorder of the molecules in the adsorption process (ΔS^0 = –2.63 kJ/mol K). While for MG the thermodynamic parameters indicate that the reaction is exothermic (ΔH = -886.47 kJ/mol), feasible and spontaneous (ΔG^0 = -37,843.47 kJ/mol a 293 K), but entropy value indicates an increase in disorder (ΔS^0 = 4,881 kJ/mol K). The efficiency of the WS on MB and MG was related to the arrangement of adsorption sites, as well as the microporous structure of the adsorbent material. The results indicated that walnut shells could be an alternative to the more expensive adsorbents used to remove these types of dyes.

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

En los últimos años el desarrollo industrial ha dejado su huella en la sociedad debido a que muchas industrias como, la industria textil, petroquímica, pesticida, pintura, imprenta, metalúrgica y farmacéutica entre otras, liberan grandes cantidades compuestos químicos (como colorantes y pigmentos), generando contaminación y deterioro ambiental, (Jacob J.M., 2018) lo cual ha provocado daños graves al medio ambiente y a la salud.

La industria textil produce aguas residuales que contienen compuestos orgánicos con un color intenso, donde en los procesos de teñido, el porcentaje de tinte perdido en las aguas residuales es del 50% en los niveles de fijación de la fibra y se estima que más de 300 000 toneladas al año son descargadas a las aguas residuales (Zainith, 2016). La cantidad de colorantes que emplean, así como, metales pesados y sustancias peligrosas es tan grande que no se ha podido calcular el total de ellas que son liberadas sin control en los cuerpos de agua (Mani, 2019). La liberación de aguas pigmentadas en un ecosistema es una fuente de contaminación estética, que también causa perturbaciones en la vida acuática. Se ha demostrado que estos contaminantes pueden ser mutagénicos, carcinogénicos y causar daños severos a los seres humanos, como la disfunción de los riñones, en el sistema reproductivo, el hígado, el cerebro y el sistema nervioso central además de alergias, irritación de la piel, náuseas, sudoración, vómitos, dolor de cabeza entre otras enfermedades (Ghouti-Al, 2019).

La eliminación de tintes de las aguas residuales se considera un desafío ambiental y la legislación gubernamental exige que las aguas residuales textiles sean tratadas, por lo tanto, existe una necesidad constante de contar con un proceso eficaz que pueda eliminar estos tintes de manera eficiente. Para el tratamiento de este tipo de contaminantes se han aplicado diversos métodos, entre ellos se incluyen: oxidación química, coagulación química, precipitación, electroquímica, fotocatálisis, ultrasonido, descomposición biológica y adsorción (Jawad A.H., 2018). A pesar de la variedad de métodos existentes se ha descubierto que algunos de estos métodos presentan el inconveniente de que producen grandes cantidades de lodos tóxicos lo que trae como consecuencia, problemas en la

disposición final, y por ende un alto costo en reactivos. Cabe mencionar que, entre estos, la adsorción ha demostrado tener beneficios tales como un fácil manejo de operación, ser efectivo y sin subproductos peligrosos (Kang, 2018).

El objetivo de este trabajo es emplear un residuo agrícola (cáscara de nuez) para remover colorantes textiles como (azul de metileno y verde de malaquita) así como caracterizar el fenómeno de remoción para el tratamiento de efluentes pigmentados.

CAPITULO II
ANTECEDENTES

2.1 Contaminación por colorantes

De acuerdo con el Desarrollo Mundial del Agua de las Naciones Unidas (2017) se establece que el 80% de las aguas residuales a nivel mundial son liberadas al medio ambiente sin ningún tratamiento adecuado (L.C.A. Oliveira, 2009) (T.A. Saleh, 2014). Por lo tanto, es de preocupación la contaminación del agua que recibe diariamente descargas de cuerpos industrial sin ningún tratamiento previo. Tales industrias como la del papel, farmacéutica, impresión, cosmética, textil entre otras son las más notorias (C. Vidya C. M., 2017). Se estima que del 17 – 20% del agua industrial proviene del teñido de textiles (R. Kant, 2012). Estas colorantes que se aplican en la industria textil pueden causar daños a la salud ya que poseen efectos genotóxicos y cancerígenos, así como mutagénicos (M.K. Sharma, 2000). Además, los tintes sintéticos causan daño en el medio ambiente ya que afectan la vida de un ecosistema debido a que impiden la penetración de la luz y por lo tanto se retrasa la actividad fotosintética (S. Chowdhury, 2011) (V.K. Gupta R. J., 2011).

Los colorantes sintéticos pertenecen a un grupo de contaminantes orgánicos que son de importancia en el tratamiento de aguas residuales, debido a la alta demanda química y biológica de oxígeno, componentes tóxicos y el color, el cual es el primer contaminante en ser reconocido a simple vista (Fu, 2001). La composición química de estos colorantes está diseñada para resistir la descomposición con el tiempo, la exposición a la luz solar, el agua, el jabón, así como agentes oxidantes, de manera que es difícil eliminarlos fácilmente por medio procesos convencionales durante el tratamiento de aguas (Wang, 2007). Existe una gran cantidad de colorantes textiles que pueden ser clasificados de acuerdo con su familia (cromóforo), entre los que se encuentran principalmente los del tipo azo (amarillo-azul), antraquinonas (amarillo-violeta), trialrilmetano (naranja-violeta), nitro e indólico (azul-violeta).

2.2 Azul de metileno

El azul de metileno AM es un colorante catiónico, por su nombre de referencia Azul básico 9 (3,7-bis (dimetilamino)-Cloruro de fenazationio). Su estructura se muestra en la tabla 1.

Este colorante pertenece a la familia de las fenotiazinas. El AM es descargado de las principales industrias, pero sobre todo de la industria textil y sobre pasa el límite permitido (Swartz, 2006) (Ginimuge, 2010) que trae como consecuencia la contaminación del agua y los efectos dañinos a la salud y al medio ambiente. Es un colorante básico que se emplea comúnmente como indicador y como tinte. En el área farmacéutica es empleado como terapéutico en el tratamiento de la metahemoglobinemia, trastornos psiquiátricos, sistema nervios y malaria (Oz, 2012) (Lu G. e., 2018) (Bosoy, 2017).

En dosis elevadas de inhalación puede causar periodos de dificultad para respirar, mientras que si es ingerido provoca náuseas, color de cabeza, confusión mental, dolor abdominal (Ponnusami V. V. S., 2008). En dosis elevadas, puede provocar anemia y diversos efectos agudos. Esta sustancia es un producto nocivo para los seres vivos y puede causar cáncer debido a su naturaleza no biodegradable. El AM presenta una DL50 para ratas y ratones, por vía oral, de 1180 y 3500 mg/kg respectivamente (Ponnusami V. V. S., 2008). La tabla 1, muestra algunas de las propiedades principales de los colorantes empleados.

Tabla 1. Propiedades físicas de los colorantes.

	Azul de metileno	Verde malaquita
Peso molecular (g/mol)	319,85	364,91
Color	verde oscuro	verde
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3SH_2O$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Solubilidad	40 g/L en agua a 20°C	110 g/L a 24°C
Tipo	Catiónico	Catiónico
Estructura química		

2.3 Verde malaquita

El verde de malaquita VM es un colorante básico y de tipo catiónico de color verde brillante que pertenece a la familia del trifenilmetano, sus propiedades del color lo hacen adecuado para la industria textil en la cual se tiñen materiales como la lana, seda, yute, cuero, algodón, papel y acíclico (C. Vidya C. M., 2017). El VM se utiliza ampliamente en criaderos comerciales de peces, animales de agricultura, así como aplicación antifúngica, antimicrobiana y antiparasitario. Posee efectos nocivos en hígado, branquias, intestinos, riñones y gónadas en organismos. (M. Ghaedi, 2016) (M. Ghasemi, 2016) (M. Rajabi, 2016) (F. Zhang, 2016). Esta sustancia es de gran importancia como efluente a tratar ya que los estudios toxicológicos han demostrado que puede persistir en los tejidos que inducen a la apoptosis y formación de tumores (S.J. Culp, 1999).

2.4 Tratamientos para eliminación de colorantes

Los colorantes sintéticos pertenecen a un grupo de contaminantes orgánicos que representan un problema en el tratamiento de aguas residuales, ya que, debido a sus componentes tóxicos, a la alta demanda química y biológica de oxígeno, así como el color, los coloca en los primeros contaminantes por ser reconocidos a simple vista (Fu, 2001). Estos compuestos están diseñados para resistir la descomposición con el tiempo, la exposición a la luz solar, el agua, el jabón, así como agentes oxidantes, de tal manera que no se pueden eliminar fácilmente mediante procesos convencionales durante el tratamiento de aguas, debido a la estructura tan compleja que los caracteriza (Wang, 2007).

Existe una gran cantidad de colorantes textiles que pueden ser clasificados de acuerdo con su familia (cromóforo), entre los que se encuentran principalmente los del tipo azo (amarillo-azul), antraquinonas (amarillo-violeta), triarilmetano (naranja-violeta), nitro e indólico (azul-violeta).

2.5 Técnicas de remoción de colorantes.

En las últimas décadas se han propuesto diferentes procesos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes de la industria, dichos procesos prometen reducir el impacto ambiental y satisfacer a la industria de manera segura en la demanda de agua potable. Estos procesos incluyen métodos como coagulación, oxidación, ozonización, digestión aeróbica y anaeróbica, entre otros, los cuales han demostrado ser eficientes y rentables debido a su

facilidad de uso, simplicidad en el diseño, sin embargo, no siempre suelen ser efectivos ya que en la mayoría de ellos se producen cantidades elevadas de lodos como subproducto, lo cual representa un costo adicional en el proceso (Q. Zhu, 2016) (K.V. Brungesh, 2015) (Bincy Rose Vergis, 2018).

El **método de coagulación** es uno de los más efectivos para tratar aguas contaminadas con colorantes (B.Y. Shi, 2007) (Y. Zhou Z. L., 2018) (N.A. Oladoja, 2015). Este método es reconocido porque elimina solidos coloidales, suspensiones coloidales y sustancias solubles mediante la agregación de sustancias químicas coagulantes. Dentro de los coagulantes más utilizados se incluyen, sulfato férrico, cloruro de poli aluminio, alumbre, cloruro férrico, polímeros sintéticos orgánicos, entro otros (A. Mishra M. B., 2006) (A. Mishra M. B., 2006) (Q.Y. Yue, 2008) (X. Huang, 2015). A pesar de que este tipo de coagulantes muestra amplia variedad de aplicaciones, también muestra algunas desventajas, ya que durante el proceso se produce un elevado volumen de lodos, lo que representa un costo relativamente alto, estos lodos son tóxicos para los seres humanos y además afectan al pH de un sistema acuático (G. Vijayaraghavan, 2011) (Y. Wei, 2015) (S. Jorfi, 2016) (H. Li, 2016).
Este proceso es de los más económicos y viables para la eliminación de colorantes de aguas residuales, sin embargo, el uso de los coagulantes químicos eleva el costo del proceso. Otro inconveniente que se ha observado es la producción de lodo como subproducto final, el cual contiene el colorante a eliminar y que depende del pH (J.W. Lee, 2006) para ser eliminado lo que se traduce a elevados costos. También se conoce que los coagulantes presentan diversidad de efectos a la salud y que sus monómeros pueden ser sustancias neurotóxicas y cancerígenas (C. Ruden, 2007).

La **oxidación** es un método para la eliminación de colorantes de las aguas residuales, empleando agentes oxidantes. Se conocen dos variantes de este método, una es oxidación química y la oxidación por UV donde se utiliza el cloro, ozono, reactivo Fenton, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y permanganato de potasio, particularmente este último método se emplea como un paso primario en el proceso de sedimentación. Estos métodos son de los más utilizados ya que requieren de menos concentración y menor tiempo para que la reacción ocurra. El cloro juega un papel muy importante en el tratamiento de este tipo de aguas ya que

es utilizado como desinfectante debido a su poder oxidante, y puede aplicarse en la forma de hipoclorito de calcio o hipoclorito de sodio (V.K. Gupta S. , 2009). Para una mejor oxidación es importante considerar el pH del sistema, así como utilizar los catalizadores adecuados para tener mejores resultados y lograr la decoloración del tinte. Uno de los inconvenientes de este método es el uso de cloro gaseoso, que a pesar de que funciona bien para decolorar (D. Ge, 2016) las moléculas de tinte y al mismo tiempo es un agente económico, genera reacciones secundarias las cuales son inevitables. Estas reacciones secundarias incluyen la formación de compuestos organoclorados, en donde se incluyen a los trihalometanos los cuales poseen propiedades tóxicas para la salud y el medio ambiente.

El método de **ozonización** emplea ozono como agente para la decoloración de tintes de la industria textil en aguas residuales (J. Wu, 2008) (A.C. Gomes, 2012) (J.B. Parsa, 2012) (S. Sharma, 2013) . Esté método se ha estudiado y se ha comprobado que es muy eficaz para la eliminación de colorantes (tipo reactivos) ya que estos compuestos representan un riesgo a los ecosistemas cuando son vertidos a un cuerpo de agua sin tratamiento alguno, también se demostró que influye significativamente en la disminución de la demanda química de oxígeno (A.B. dos Santos, 2007) (M. Sundrarajan, 2007) (M. Senthilkumar, 2007).
A pesar de que se ha demostrado la potencialidad de este método y que es altamente viable para eliminación de colorantes, ya que no libera productos secundarios como los organoclorados mencionados en el método anterior, presenta algunos inconvenientes, como limitaciones de transferencia de masa debido a que el ozono presenta baja solubilidad, las grandes cantidades de ozono que se aplican y por ende el costo de operación es elevado (K.K. Panda, 2014).

2.5.1 Tratamientos biológicos

El tratamiento biológico es de las técnicas más comunes y ampliamente utilizadas para la decolorización y mineralización de una variedad de moléculas de colorante en el tratamiento de aguas residuales (S. Jeevanantham, 2019) (C. Miranda Rde, 2013) (L. Tan, 2013).
El **método aeróbico** emplea bacterias y hongos para un tratamiento eficaz de eliminación del color en tintes de aguas residuales. Cabe mencionar que uno de los pasos importantes en este método consiste en la identificación, aislamiento y aplicación de bacterias u hongos para

los diferentes tipos de colorantes (S.K. Sen, 2016) (H.S. Rai, 2005). Por ejemplo, se ha utilizado la cepa de *Kurthia sp.* (R. Sani, 1999) para la eliminación de diferentes tipos de colorantes tales como violeta cristal, verde brillante, verde malaquita y violeta de etilo. También se ha empleado *Phanerochaete chrysosporium* para la eliminación de una gran variedad de colorantes específicos (S.K. Sen, 2016) (H.S. Rai, 2005) (Y. Fu, 2001) (N.K. Pazarlioglu, 2005), así como los siguientes microorganismos *Funalia trogii, Cyathus bulleri, Streptomyces sp, Rhysopus orvzae* por mencionar algunos (F.M. Zhang, 1999) (P. Nigam, 2000) (Salony, 2006).

El **método anaeróbico** se realiza en ausencia de oxígeno y es una de las técnicas más solicitadas como un paso previo al tratamiento aeróbico, debido a que no hay presencia de oxígeno, se eliminan costos por aireación. El tratamiento anaeróbico también es aplicado para la decoloración de diferentes colorantes sintéticos (E. Razo-Flores, 1997) (W. Delee, 1998) (F.P. Zee van der, 2001) (M. Jayapal, 2018). Cabe mencionar que algunos métodos químicos combinados con métodos biológicos se han utilizado eficazmente para la eliminación de colorantes textiles (Sudarjanto, 2006). Las ventajas de este método son de importancia, ya que se reducen los costos de operación, no hay presencia de oxígeno y no se presenta toxicidad en los productos finales los cuales se obtienen en la forma de mineral. En este tipo de tratamientos biológicos es muy importante considerar la concentración del colorante a eliminar, la temperatura inicial, así como el pH del medio, los cuales afectan directamente el proceso de eliminación y/o decoloración (Rai, 2005). Sin embargo, los inconvenientes en este tipo de método son: menos flexibilidad en cuanto al diseño y operación, mayor demanda a la superficie terrestre, los procesos de eliminación de color de las aguas residuales se realizan en modo continuo lo que provoca largos lapsos de tiempo de operación, esto conlleva a elevar costos de energía de proceso y limita la eliminación de estos colorantes (T. Robinson, 2001) (K.G. Bhattacharyya, 2003) (Crini G., 2008).

2.6 Proceso de adsorción

Además de los métodos mencionados anteriormente, existe un método que tienen mucha aplicación y es considerado uno de los mejores en cuanto a la vialidad y rentabilidad del proceso para la eliminación eficaz de efluentes contaminantes.

La adsorción es un proceso de transferencia de masa y consiste en un depósito de materiales en dos fases las cuales pueden ser líquido-líquido, gas-líquido o líquido-sólido sobre una interfaz. La adsorción puede ocurrir como un proceso físico o químico. La adsorción física ocurre tienen lugar entre las fuerzas gravitacionales de las partículas sólidas de las moléculas y las fuerzas de Van der Waals débiles del adsorbato, lo que produce un fenómeno exotérmico. Si las fuerzas de atracción entre adsorbato y adsorbente ocurren mediante un enlace tipo covalente entonces el proceso es de adsorción químicos o quimisorción (Cooney, 1998) (Li, y otros, 2008). Registros científicos sobre este fenómeno datan del año 1550 a. C. en donde utilizan carbón poroso para aplicaciones con papiro, posteriormente Hipócrates y Plinio emplean carbón para aplicaciones medicinales. En 1773, Scheele emplea el proceso de adsorción y los aplica en fases sólida y gas (C.L. Mantell, 1951) (C. Tien, 1994). Lowitz utiliza carbón de leña en el 1785 para la eliminación de color y olor en contaminantes pigmentados. Pero no fue sino hasta el 1881 por Kayser que se introdujo este término de adsorción el cual definió como un proceso de acumulación superficial de partículas por penetración intermolecular. Actualmente la adsorción es considerada como un método rentable y viable en procesos de ingeniería química para el tratamiento de aguas residuales, debido a la flexibilidad en el diseño, a la alta calidad de efluentes que se obtienen y además que se pueden recuperar los adsorbentes o se pueden reutilizar en varios ciclos (Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini, 2018).

2.6.1 Adsorbentes

Para que un proceso de adsorción ocurra eficazmente no solo depende de las propiedades de la molécula a eliminar sino también de las propiedades superficiales del material adsorbente. (Crini G. , 2006). Existen algunos factores que son importantes a considerar para la elección adecuada del material adsorbente, tales como el bajo costo, el tiempo para lograr el equilibrio de adsorción, capacidad para tolerar otro tipo de contaminantes, que posea alta capacidad de adsorción, que sea aplicable a diferentes especies de contaminantes. Con respecto al costos del adsorbente, hay que considerar el origen de este o del precursor, por ejemplo, si proviene de materiales naturales, industriales, agrícolas o domésticos (Gupta V. C., 2009).

2.6.1.1 Carbón activado

El carbón activado (CA) se aplica ampliamente en la eliminación de tintes de las aguas residuales. El carbono producido a partir de diferentes fuentes incluye carbón, cáscaras de coco, carbón vegetal, lignito, madera y aserrín. El CA presenta varias formas en las que puede remover con facilidad efluentes contaminantes. Por ejemplo, el carbón activado granular (GAC), el polvo de carbón activado (PAC) sin embargo esté presenta algunas desventajas para separar el adsorbente del fluido mezclado con PA (I.N. Najm, 1991). El carbono activado granular (GAC) también es otra de las formas en que se presenta y que puede existir como pellet de carbón y filtro de carbón activado (ACF). Este último se produjo a partir del polímero poliacrilonitriolo (PAN) con una mezcla de brea, celulosa y cloruro de polivinilo. Los adsorbentes de CA también tienen aplicación para eliminar otros contaminantes orgánicos e inorgánicos tales como metales pesados (C. Gabaldon, 2000), fenoles (P.J.M. Carrott, 2005) (P.A.M. Mourao, 2006).

El CA es de los materiales adsorbentes más utilizados comercialmente para la eliminación de diferentes cuerpos de agua residuales. Pero las desventajas de este material es principalmente el alto costo, lo que representa un problema para la mayoría de las industrias interesadas en él. Es por ello por lo que, para los investigadores es de principal interés el desarrollo de materiales alternos con propiedades adsorbentes que reemplacen el costo que el CA representa y que se ha incrementado en los últimos años. Algunos materiales alternos adsorbentes pueden ser por ejemplo los subproductos agrícolas o materiales de desecho de industrias, los cuales se han estudiado como potencialmente económicos y que requieren de un mínimo y/o modesto procesamiento, además que puede encontrarse en abundancia en la naturaleza.

2.6.1.2 Adsorbentes de residuos agrícolas de bajo costo

Los residuos agrícolas, no solo se refiere a la producción de residuos provenientes de la agricultura sino también del procesamiento forestal. Esta cantidad de residuos agrícolas como, por ejemplo, cáscaras, paja, escoria, etc., ha sido empleada recientemente para el tratamiento de aguas residuales por sus características de bajo costo, composición química

estable y ciclos de regeneración en tiempos cortos, además de que se eliminan rápidamente del medio ambiente por lo tanto también son considerados dentro de las energías verdes. Además de estas ventajas, los residuos agrícolas poseen sustancias químicas como lignina, celulosa, pectina y hemicelulosa, las cuales favorecen el proceso de adsorción con diferentes contaminantes, por ejemplo, metales pesados, sales y tintes por mencionar algunos, además se ha demostrado que estos residuos son altamente porosos y poseen una alta área superficial específica (Anastopoulos, 2017). (Uddin M. , 2017) estudió la adsorción con varios minerales arcillosos y comparó su composición química abundante.

Se conocen tres compuestos químicos de importancia que abundan en los residuos agrícolas, esto son principalmente celulosa, lignina y hemicelulosa (M.A.M. Salleh, 2011) (Y. Zhou L. Z., 2015). Cada uno de estos son de vital importancia para el proceso de adsorción ya que la composición química es de interés en el estudio de nuevas investigaciones. La composición química de la lignina consiste en grupos funcionales como hidroxilo, metoxilo y carbonilo. Su estructura es tridimensional compleja, gracias a los compuestos aromáticos como el fenilpropano que va formando unidades hasta obtener una matriz compleja. La presencia de grupos funcionales como hidroxilo, éter y carbonilo en la celulosa y hemicelulosa es de vital importancia en la función y generación de materiales adsorbentes. Estos materiales generalmente representan un problema de acumulación que las industrias desean eliminar, por consecuencia, es fácil conseguirlos, pero deberán cumplir un requisito principal, el bajo costo.

Durante el proceso de adsorción se recurre a este tipo de materiales adsorbentes, como materiales sólidos para la eliminación de diferentes contaminantes en el tratamiento de aguas residuales. Para la selección de este tipo de adsorbentes agrícolas deberá considerarse primeramente el bajo costo que este representa, así como la disponibilidad y composición química ya que de acuerdo con la presencia de grupos funcionales es que se puede tener afinidad por cierto colorante en específico.

Datos registrados del uso de residuos agrícolas para la eliminación de diferentes contaminantes ha ido en aumento en los últimos años. Entre los residuos agrícolas que se han empleado podemos mencionar a los siguientes: paja de trigo (M. Lanzetta, 1998), aserrín (B.G. Prakash Kumar, 2005) bagazo (R.S. Juang, 2002) (E. Altintig, 2016), cáscara de coco

(I.A.W. Tan, Adsorption of basic dye on high surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium,kinetic and thermodynamic studies,, 2008), cáscara de arroz (Y.P. Guo, 2003) (M.M. Mohamed, 2004), cáscara de nuez (M. Ahmedna, 2004) (A. Kumar, 2016), cáscara de palma (Tan, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies., 2008), residuos vegetales (A.-A. Pelaez-Cid, 2016), entre otros. Cabe mencionar que algunos de estos materiales agrícolas necesitan previamente un tratamiento ya sea físico o químico, lo cual asegura primeramente la carbonización de dicho material seguida de la activación molecular. Cuando se realiza la activación química se emplean algunos precursores como agentes activantes que actúan como agentes deshidratantes y oxidantes, entre los cuales se encuentran, por ejemplo, H_3PO_4, NaOH, HCl, KOH, y K_2CO_3. Este tratamiento de activación química prepara al material para inducir a un aumento en la porosidad lo que favorece a una mejor adsorción. Sin embargo, el uso de agentes químicos trae preocupación, ya que puede generar un costo adicional o incluir un tratamiento en el producto final, pero varias referencias citan que estas sustancias químicas se pueden recuperar con facilidad en el producto final (T. Zhang, 2004) (B. Royer, 2009). Una variedad extensa de desechos como el bagazo, paja, semillas de uva, cáscaras de almendra y coco han recibido este tipo de tratamiento para incrementar los porcentajes de eliminación en el proceso de adsorción (P.S. Kumar, 2018) (S.T. Ong, 2010) (T. Parvathi, 2010) (C. Senthamarai, 2013) (R.R.V. Hemavathy, 2019) (E. Gunasundari, 2017) (P.R. Yaashikaa, 2019). Cabe mencionar que estos desechos agrícolas no solamente se emplean para la eliminación de metales pesados, sino que también son empelados para la eliminación de contaminantes tóxicos de tipos orgánicos. Para la eliminación específicamente de colorantes se han estudiado gran variedad de desechos agrícolas como la paja de cebada, las cáscaras de calabaza, residuos de yute, cáscaras de maní, huesos de aceituna, médula de caña, hojas de guayaba, tallo de girasol, madera de pino, corteza de neem, cáscara de girasol, racimos de coco, tallo de trigo, etc. (K.A. Adegoke, 2015) (L.S. Oliveira, 2008) (V. Ponnusami, 2008) (F. Batzias, 2009) (B.H. Hameed, 2009) (S.D. Gisi, 2016).

Tabla 2. Capacidades de adsorción para diferentes materiales adsorbentes con colorantes.

Colorante	**Adsorbente**	**Capacidad de adsorción (mg/g)**	**Referencia**
Verde Diamina B	Cáscara de arroz	207.15	(Z. Jiang, 2019)
2-picolina	Cáscara de almendra y naranja	166.7	(S. Hashemian, 2014)
Cristal violeta	Cáscaras de maní	100.6	(N. Tahir, 2017)
Azul de metileno	Residuos de algodón con carbón activado	369.48	(D. Tian, 2019)

2.6.1.3 Características de la cáscara de nuez (*Juglans regia)*

Cáscara de nuez (*Juglans regia*), una nuez de drupa, pertenece a la familia *Juglandaceae* se producen comúnmente en China, Europa del Este e Irán. La piel exterior de la nuez cruda es una cáscara dura, pesada y de color marrón. La parte de abajo de la nuez es una nuez dulce, sabrosa y comestible. La nutrición de la nuez es beneficiosa para la salud humana y una excelente fuente de carbohidratos, proteínas, vitamina C, fibras dietéticas, grasas y muchos grupos importantes del complejo vitamínico B26. Se ha estudiado que los extractos de nuez tienen propiedades antimicrobianas, antioxidantes (Fernández-Agulló, 2013) y antibacterianas (Zakavi, 2013) que sugirió que potencialmente puede mejorar la salud humana. La madera de nogal tiene un alto contenido de taninos y se utiliza para obtener cuero impermeable (McLaughlin, 1946). Las formas crudas y modificadas de nueces han demostrado su excelente capacidad de adsorción. capacidad frente al talio (Karbowska, 2019), iones de metales pesados (Pehlivan, 2008) (Gondhalekar, 2015), (Kamar, 2015) compuestos orgánicos (Gallo-Cordova, 2017) (Godini, 2016) y colorantes (Miyah Y., 2018) (Aydin, 2009) (Tang, 2017) (Mashkoor, 2018) (Kang, 2018).

2.7 Factores que afectan el proceso de adsorción

Debido a las interacciones químicas que se presentan en el proceso de adsorción, entre el adsorbente y el adsorbato, el cual implica un fenómeno de superficie, es de especial interés conocer los factores fisicoquímicos que se deben considerar, tales como, pH, dosis del adsorbente, concentración del colorante, la temperatura, entre otros. A continuación, se citan

varios estudios en donde se trató al azul de metileno y al verde malaquita variando algunos de los factores antes mencionados con el fin de encontrar las mejores condiciones de remoción.

Cáscaras de *Cucumis sativus* (pepino) se utilizaron la remoción de AM (Shakoor, 2017), observaron que la capacidad de adsorción alcanzó el equilibrio después de 1 h de contacto y cuando el pH aumentó, la eficiencia de eliminación también fue en aumento a un pH por arriba de 9 y alcanzó hasta un 80%. También encontraron que la eficiencia de desorción alcanzó hasta un 63%.

En un estudio realizado por (Jawad A.H., 2018) usaron cáscaras de fruta de dragón para eliminar AM sin la necesidad de tratar previamente al desecho agrícola para eliminar AM, se aplicó una temperatura de 25 °C, partiendo de una concentración inicial de 100 mg/L en un tiempo de 180 min.
(Rashid, 2019) emplearon carbón activado a partir de cáscaras de calabaza para adsorber AM, en la cual obtuvieron una capacidad de adsorción de 198,15 mg/g, partiendo de una concentración inicial de 0.2 g/L a una temperatura de 50 °C y adsorbente de 0.5 g/L.

En el 2020 (Rawat A., 2020) utilizaron biocarbón vegetal a partir de desechos de plantas en Menta para el AM, en este tratamiento se hizo por medio de pirólisis a 450 y 700 °C. Se encontró que el adsorbente preparado a 700 °C en el cual se obtuvo una capacidad de adsorción mucho mayor (588 mg/g).

2.7.1 Efecto del tiempo de contacto y concentración inicial

Uno de los factores a considerar en el proceso de adsorción es el tiempo, ya que se desea encontrar el tiempo en el cual se logra el equilibrio. Se ha demostrado que el porcentaje de eficiencia en la eliminación de colorantes aumenta, conforme aumenta el tiempo de contacto y si la concentración inicial del colorante es baja (S.S. Azhar, 2005). Cuando se realizó la adsorción de diferentes colorantes con adsorbentes agrícolas como bagazo, cáscara de maní, paja de trigo, se obtuvieron tiempos de equilibrio óptimos, alrededor de 4-5 h.

En cuanto a la concentración inicial del colorante, se ha reportado que el porcentaje de remoción de los colorantes disminuye cuando la concentración inicial es alta. Cuando se utilizó carbón activado con rojo Congo, verde malaquita y rodamina B, se emplearon las siguientes concentraciones iniciales (5, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L) para asegurar eficiencia la adsorción (M. Hema, 2007).

El efecto de la concentración inicial se probó también con cáscaras de cacao (*Theobroma Cacao*), en este experimento se utilizó Amarillo reactivo 2 con concentraciones desde 20, 40, 60 y 80 mg/L con agitación y con 100 mg del adsorbente a 35 °C (M. Shanker, 2012). Los resultados mostraron que conforme aumenta el tiempo de contacto, aumenta la adsorción a las diferentes concentraciones, hasta que se alcanza el equilibrio a los 60 min, esto puede sugerir que hay más área de superficie cargada positivamente en el material adsorbente lo que permite una mayor disponibilidad para que el adsorbato se adhiera al adsorbente (A.ElNemr, 2009). Cuando la concentración inicial es baja, el número de moléculas de colorante en la superficie también es bajo, pero no es un indicador de la eficiencia de remoción, es decir que la fracción de adsorción es independiente de la concentración inicial (M. Hema, 2007). Se entiende que, durante el proceso de adsorción del colorante, primeramente, las moléculas de colorante deben encontrarse en la interfaz, entre el adsorbato y el adsorbente, para luego difundirse sobre la superficie porosa del adsorbente (M. Shanker, 2012).

2.7.2 Temperatura

El factor de la temperatura también juega un papel importante, sobre todo en los procesos termodinámicos. En la interacción del colorante con el adsorbente pueden ocurrir cambios estructurales por efecto de la temperatura. Y la variable de la capacidad de adsorción se ve directamente afectada cuando hay un aumento en la temperatura, ya que esta depende de factores termodinámicos como $\Delta G°$, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ (I.A.W. Tan, Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon,, 2008).

Los valores de ΔH° y ΔS° se obtienen de la ecuación de Van't Hoff, estos valores en el rango de 1 y 93 kJ/mol indican que el fenómeno de fisisorción puede ser favorable. El ΔH° con valor positivo indica que el proceso es endotérmico y por lo tanto la posibilidad de que ocurra la fisisorción. Por otro lado, si la temperatura aumenta, también aumenta el grado de adsorción del colorante, esto puede ser debido a interacciones químicos entre adsorbato y adsorbente. Y el último parámetro es la entropía ΔS° la cual nos indica un aumento en el desorden y aleatoriedad de las moléculas cuando se obtienen valores positivos de este (R. Gong, 2008).

2.7.3 Efecto del pH

El pH inicial de la solución del colorante durante el proceso de adsorción es de vital importancia. Ya que la variación de esté puede favorecer a la adsorción de colorantes catiónicos o aniónicos. El pH en una solución acuosa es uno de los factores que afecta al proceso de adsorción. A pH bajos la superficie del material adsorbente está altamente cargada positivamente, es decir, está a condiciones ácidas y se favorece la adsorción y eliminación de colorantes aniónicos. Mientras que, a pH altos, la superficie del material adsorbente es cargado negativamente, lo que favorece a la adsorción de colorantes catiónicos (J. Sánchez-Martína, 2010). Por lo tanto, si se quiere favorecer el proceso de eliminación un colorante catiónico, deberá asegurarse que el pH se encuentre cargado negativamente con el ion hidroxilo o que el pH este por arriba de 7. De manera que, si hay un aumento en el pH y se quiere eliminar un colorante aniónico, la capacidad de remoción no tendrá una buena eficiencia debido al empate de cargas negativas que estarán compitiendo en la solución, provocando una disminución en la capacidad de adsorción de dicho colorante (R. Han, 2008).

CAPITULO III
JUSTIFICACIÓN

Muchas industrias del ramo de los colorantes, textiles, papel, plásticos, curtiembres y pinturas usan tintes para el desarrollo de sus productos al mismo tiempo que consumen cantidades considerables de agua, así como la generación de grandes cantidades de aguas residuales pigmentadas. La presencia de cantidades muy pequeñas de colorantes en el agua (menos de 1 ppm para algunos colorantes) es altamente visible e indeseable (Young. L., 1997) (L. Lian, 2009). Existen casi 40,000 tintes y pigmentos, que consisten en más de 7000 estructuras químicas diferentes. La mayoría de ellos son completamente resistentes a los procesos de biodegradación (Gupta V. C., 2009) (Ayhan, 2009). Estudios recientes indican que aproximadamente el 12% de los colorantes sintéticos producidos se pierden durante las operaciones de fabricación y procesamiento. Y aproximadamente el 20% de estos tintes perdidos ingresan a las aguas residuales industriales (Hema, 2007) (Jumasiah, 2005).

Los residuos agrícolas están disponibles en grandes cantidades y son uno de los recursos renovables más abundantes en el mundo, son considerados con poco o ningún valor económico, y a menudo presentan un problema de eliminación para las industrias.
Estos materiales de desecho han demostrado ser materias primas prometedoras con una alta capacidad de adsorción, una resistencia mecánica considerable y un bajo contenido de ceniza (Savova, 2001).

En el presente trabajo se propone el uso de un residuo agroindustrial (cáscara de nuez) como material biológico para remover colorantes textiles, así como caracterizar el fenómeno de remoción y diseñar un prototipo que sea capaz de reducir el color y la carga orgánica de un efluente textil real como alternativa a los sistemas convencionales.

CAPITULO IV
HIPÓTESIS

La cáscara de nuez es capaz de remover moléculas orgánicas tales como colorantes de la industria textil en fase acuosa para la detoxificación de efluentes contaminados.

OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Diseñar y caracterizar un sistema biológico para la remoción del azul de metileno y verde de malaquita utilizando como material adsorbente un residuo agrícola como la cáscara de nuez (*Juglans regia*) para el tratamiento de efluentes pigmentados.

4.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar el material adsorbente a través de FT-IR, punto de carga cero y potencial zeta.
2. Optimizar las condiciones de remoción que presenta el adsorbente con los dos colorantes textiles utilizando un sistema de aguas modeladas teniendo como variables la dosis de adsorbente, temperatura y agitación del sistema mediante un diseño factorial 2^3.
3. Realizar el estudio cinético de la remoción de cada colorante textil con las condiciones optimizadas y analizar los datos cinéticos con modelos matemáticos de adsorción tales como: difusión intraparticular, pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich.
4. Determinar de la capacidad máxima de adsorción y parámetros termodinámicos del proceso mediante ensayo isotérmico de la adsorción de cada colorante.
5. Evaluar el efecto en la cinética de la decoloración y biodegradación del colorante AM en el bioreactor de membrana de película (BRMp) aislando un consorcio bacteriano del río Atoyac (Puebla, México) variando el tipo y presión del gas.

CAPITULO V
MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Lugar de trabajo

El presente trabajo se realizó en laboratorio L10 del Instituto de Biotecnología, de la Facultad de Ciencias Biológicas (FCB) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), ubicada en el municipio de San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

5.2 Preparación del material adsorbente

La cáscara de nuez se colectó de la región de Coahuila, Coahuila. Previo a la caracterización y estudios de adsorción, la cáscara de nuez se trituró utilizando una licuadora tipo industrial (USA Standard Test Sieve) para disminuir el tamaño de partícula el cual se lavó con agua destilada para eliminar impurezas y compuestos solubles que puedan estar adheridos a éste y que pudieran acompañar al material e interferir en la cuantificación por espectrofotometría UV-Vis en cada solución de colorante. Después el material adsorbente se sometió a calentamiento en una estufa para secar (Horno Arsa) durante 2 h, a una temperatura de 60 °C para su posterior molienda y trituración. El material adsorbente fue tamizado con malla #10 hasta obtener un tamaño de partícula de 2 mm y se reservó para ensayos posteriores.

5.3 Caracterización del material biosorbente

5.3.1 Punto de carga cero

Este estudio se realizó para determinar el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza catiónica o aniónica, es decir, el valor de pH al cual la superficie de la cáscara de nuez presenta el mismo número de cargas positivas y negativas (pHpcc).

El experimento se realizó en 9 matraces Erlenmeyer de 150 mL a los cuales se le adicionaron 50 mL de agua destilada, se midió y ajustó el pH de 3 a 11, un valor de pH para cada matraz (Potenciómetro Orion Star A214), ajustando con soluciones de HCl 0.1M y NaOH 0.1M. A estas soluciones se le agregó 0.5 g del material biosorbente que fueron medidas en balanza (Balanza Analítica. Mettler Toledo. Thermo Scientific) y se sometieron a agitación (Shaker

MaxQ4000 Thermo Scientific) por 48 h a 150 rpm y 25 °C. Después de este tiempo se midió el pH final para cada matraz utilizando un pH-metro con electrodo de potencial (Orion Star A214). El experimento se realizó por triplicado y se corrió un blanco en condiciones similares, pero sin el material biosorbente. A un mismo volumen agregado, el experimento con biomasa y el blanco presentan valores diferentes de pH. El pHpcc corresponde al punto donde la curva de pH final en función con el pH inicial corta la diagonal.

5.3.2 Punto isoeléctrico

Este estudio se determinó para conocer el valor de pH superficial del material biosorbente, es decir, el valor de pH de las cargas superficiales de la biomasa empleada. En 9 matraces Erlenmeyer de 150 mL se adicionaron 50 mL de agua destilada, a los cuales se les ajustó el pH, con soluciones de HCl 0.1M y NaOH 0.1M, un valor de pH para cada matraz, desde 3 hasta 11. A estas soluciones se les agregó 0.5 g de la muestra del material adsorbente y se sometieron a agitación por 2 h a 150 rpm y temperatura ambiente. Después de este tiempo se midió potencial zeta (mV) usando un pH-metro con electrodo de potencial (Orion Star A214). El punto isoeléctrico (PIE), corresponde al valor de pH al cual, la potencial zeta es cero.

5.3.3 Determinación de sitios ácidos y básicos

Este experimentó se realizó por triplicado. En matraces Erlenmeyer se pesaron 100 mg de la cáscara de nuez a los cuales se agregaron 100 mL de HCl 0.1M y se dejó en agitación por 2 h a 120 rpm y temperatura ambiente. Después de este tiempo se enjuagó con agua destilada y se filtró. Posteriormente se le agregó 50 mL de NaCl 0.1M para estabilizar la presencia de iones positivos debidos al ion hidrógeno y se dejó reposar por un tiempo de 12 h a temperatura ambiente con el fin de obtener la biomasa protonada para después sonificar durante 1 h, a fin de remover la presencia de gases que puedan interferir en la titulación. Se realizó la titulación potenciométrica de la muestra con una solución de NaOH 0.1M y se midió el pH y mV contra el volumen de solución valorante añadida. Con este experimento también se puede determinar la densidad de los sitios activos mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_{sa} = V_i \frac{(C_{it} - C_{ft})}{m} \quad (1)$$

Donde:

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

V_i= Volumen inicial solución neutralizante (L)

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

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

m = masa (g)

$$C_{fn} = \frac{(V_T - C_T)}{V_m} \quad (2)$$

Donde

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

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

V_T= Volumen gastado de la solución titulante (L)

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

5.3.4 Espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier

La cáscara de nuez (*Juglans regia*) previamente lavada y seca, se trituró en una licuadora y se tamizó para homogeneizar el tamaño de partícula, utilizando un tamiz con malla #70 para obtener un tamaño de 212 µm. Posteriormente se realizó un análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Espectrómetro Nicolet iS10 Thermo) en un intervalo de longitud de onda de 650 a 4000 cm-1 con el fin de determinar la presencia de grupos funcionales presentes en la biomasa, así como las interacciones entre esté y los colorantes. El análisis se determinó antes y después del proceso de remoción.

5.3.5 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) con emisión de campo (JSM 6701F) con el fin de evaluar la superficie del material biosorbente.

5.4 Experimentos de adsorción por lotes

5.4.1 Preparación de soluciones

Las soluciones de AM (HYCEL) y VM (Jalmek) se prepararon partiendo de una solución stock de 1000 mg/L y a partir de esta se realizaron las diluciones correspondientes para trabajar con una concentración inicial de 50 mg/L. Para la elaboración de la curva de calibración se prepararon 5 estándares. Las condiciones utilizadas para realizar la curva de calibración se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones para la curva de calibración en el espectrómetro UV-Vis.

Colorante	Longitud de onda (nm)	Concentración del colorante (mg/L)
Azul de metileno	650	4 - 20
Verde malaquita	614	4 - 20

5.4.2 Pruebas por adsorción por lotes

Se realizaron 8 experimentos por triplicado en tubos Corning de 25 mL, en los cuales se pesaron 0.1 g y 0.5 g de material biosorbente con una solución inicial de colorante a 50 mg/L los cuales se sometieron a agitación de 50 y 100 rpm (Shaker MaxQ4000 Thermo Scientific), así como a una temperatura de 20 °C y 40 °C durante un tiempo de 2 h. Como se muestra en la tabla 4 y se siguió un diseño experimental de 2^3. Después de las 2 h de tratamiento se sometieron a centrifugación para obtener el sobrenadante el cual se analizó por Espectroscopía visible (Espectrofotómetro UV-Vis. EVOLUTION 60S Thermo Scientific) para determinar la capacidad de remoción y concentración final del colorante. Se evaluó el cálculo del porcentaje de remoción del colorante de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \, Remoción = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \; x \; 100 \qquad (3)$$

Donde:

C_o= Concentración inicial (mg/L)

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

Se evaluó la capacidad de adsorción, la cual está definida como la masa de adsorbato por gramo de adsorbente, mediante la ecuación:

$$q = \frac{V\,(C_i - C_f)}{m} \tag{4}$$

Donde:

V = Volumen de la disolución del adsorbato (L)

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

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

m = Cantidad de adsorbente (g)

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

Tabla 4. Condiciones experimentales preliminares de adsorción por lotes

Experimento	**Agitación (rpm)**	**Temperatura (°C)**	**Dosis biosorbente (g)**
1	50	20	0.1
2	50	20	0.5
3	50	40	0.1
4	50	40	0.5
5	100	20	0.1
6	100	20	0.5
7	100	40	0.1
8	100	40	0.5

5.4.3 Cinética de biosorción

Para evaluar la velocidad de biosorción en función del tiempo, se llevaron a cabo varios experimentos de cinética de adsorción los cuales consistieron en medir un volumen de 10 mL de una solución a 50 mg/L de colorante. La dosis, temperatura y agitación que se establecieron para este experimento fueron las que mostraron los más altos porcentajes de

remoción en las pruebas preliminares del punto anterior. Las condiciones optimizadas se muestran en la tabla 5. El experimento se realizó por triplicado a diferentes tiempos, desde 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min. Después de cada tiempo se tomó muestra y se llevó a centrifugar a 5000 rpm durante 5 min para obtener el sobrenadante, el cual se analizó por espectroscopia visible para obtener la concentración final del colorante y el porcentaje de remoción.

Tabla 5. Condiciones optimizadas de adsorción.

Condición	**Azul de metileno/ Verde malaquita**
Dosis del biosorbente (g)	0.1
Dosis del colorante (mg/L)	50
Temperatura (°C)	20
Agitación (rpm)	50
Tiempo de contacto (min)	120

Los datos obtenidos de la cinética de biosorción se analizaron mediante modelos matemáticos de biosorción como: pseudo primer orden y pseudo segundo orden, los cuales explican los mecanismos químicos que involucran interacciones de las moléculas de colorantes con los grupos funcionales de la pared celular del biosorbente.

5.4.3.1 Cinética de biosorción a mayor escala

Para llevar a cabo implementación del prototipo a escala Bench, se siguieron las condiciones de optimización. Los experimentos se llevaron a cabo en modo discontinuo en el cual se preparó una solución inicial de 500 mL de colorante de AM y VM a una concentración de 50 mg/L con una dosis de 5 g del material adsorbente (biomasa) y los cuales se transfirieron a un matraz Erlenmeyer de 1L para llevar a cabo el proceso de adsorción a una temperatura de 20 °C a 50 rpm en un equipo Shaker (MaxQ4000 Thermo Scientific). El experimento se realizó por triplicado y se monitoreó la concentración final a diferentes tiempos, desde (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440 y 7200 min). Las muestras que se tomaron en cada tiempo se centrifugaron a 5000 rpm durante 5 min con el fin de obtener el

sobrenadante y determinar la eficiencia del porcentaje de remoción, así como la concentración final del colorante empleando el equipo de espectroscopia visible.

5.4.3.2 Modelos cinéticos

Las cinéticas de adsorción en el proceso de adsorción pueden evaluarse utilizando modelos como pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. La ecuación del modelo de pseudo-primer orden esta dado por (Lagergren, 1898).

$$Log\ (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \qquad (5)$$

Para el modelo de pseudo-segundo orden (Ho, 2006) se considera la ecuación:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2\, q_{e2}} + \frac{1}{q_e} * t \qquad (6)$$

Donde:

q_t= cantidad de adsorbente adsorbida al tiempo t (mg/g)
q_e= cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)

k_1= Constante de adsorción para la ecuación de primer orden (1/h) o (1/min)
k_2 = Constante de adsorción para la ecuación de pseudo segundo orden (g/mg h) o (g/mg min)

Usualmente se han reportado estudios de materiales adsorbentes con diferentes colorantes en los cuales el modelo de pseudo segundo orden es el que predomina, y el cual asume que, en el fenómeno de adsorción, la velocidad de adsorción está dado por quimisorción.

5.4.4 Elaboración de isotermas de adsorción

Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones del colorante a partir de una solución stock de 500 mg/L. Una masa de 0.1g del material biosorbente fue agregada en matraces de 50 mL que contenían la solución 10 mL del colorante a estas concentraciones (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300 mg/L). La dosis y agitación que se establecieron para este experimento fueron las que mostraron los más altos porcentajes de

remoción en las pruebas preliminares. Posteriormente, se centrifugaron los tubos a 5000 rpm

durante 5 min, se separó el sobrenadante y se midió la concentración residual del colorante por espectroscopia visible. El experimento se realizó por triplicado a 3 diferentes temperaturas (20 °C, 30 °C y 40 °C) durante un tiempo de 2 h. Los datos experimentales obtenidos se utilizaron para analizar los isotermas de Langmuir y Freundlich. Después de obtener los datos experimentales se analizaron los isotermas de adsorción, entre los que destacan los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales describen como ocurre la adsorción de la fase líquida a la fase sólida en la superficie del material biosorbente.

5.4.4.1 Modelos de isotermas de adsorción

Existen muchos modelos para analizar experimentalmente los datos de isotermas de absorción, entre los más destacados se encuentran el modelo de Langmuir, Freunlich y Temkin. El modelo de Langmuir (I. Langmuir, 1918) establece que la máxima adsorción de un material adsorbente corresponde a una monocapa saturada de adsorbato en la superficie del adsorbente. El modelo de Freundlich (H.M.F. Freundlich, 1906) supone una adsorción heterogénea debido a multiplicidad de sitios activos de adsorción. Por otra parte, el modelo de Temkin (Temkin y Pyzhev, 1940) basa en el efecto de las interacciones indirectas adsorbato-absorbente y asevera que, a causa de estas interacciones indirectas, el calor de adsorción de todas las moléculas en las capas decrece con la cobertura linealmente. Las ecuaciones matemáticas de estos modelos, Langmuir, Freundlich y Temkin, se muestran a continuación,

$$q = \frac{(q_m\, k_L Ce)}{1+\ k_L\, Ce} \tag{7}$$

$$q = k_F\ Ce^{1/n} \tag{8}$$

$$q = B\ ln\ A + B\ ln\ Ce \tag{9}$$

Donde q (mg/g) determina la capacidad de adsorción y Ce (mg/L) indica la concentración de la solución, ambas en el equilibrio. En el modelo de Langmuir (Ecuación 7), q_m (mg/g) y

k_L (L/mg) indican la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente. De manera similar, en el modelo de Freundlich (Ecuación 8) los parámetros k_F (mg/g (L/mg)1/n), indica la de adsorción y n, está relacionada con la intensidad de adsorción. En el modelo de Temkin (Ecuación 9) el valor de A y B son constantes (J/mol) las cuales están relacionada con el calor de adsorción, siendo A una constante del modelo de Temkin y B se obtiene a partir de B = RT/b, donde R es la constante de los gases (8.314 J/molK), T (K) a temperatura absoluta y b es una constante del modelo de Temkin.

5.4.5 Disposición de residuos generados

Los residuos generados fueron manejados de acuerdo con el reglamento especificado por el Instituto de Biotecnología y reservados en contenedores específicos (Colorantes).

CAPITULO VI

MATERIALES Y MÉTODOS DE LA ESTANCIA

6.1 Configuración del Reactor.

Para la configuración del bioreactor de membrana de película (BRMp) se adaptaron dos tubos cilíndricos de vidrio con membranas de polipropileno (PP) de fibra hueca. El paquete principal contenía 50 membranas de 25 cm de largo, mientras que el segundo paquete contenía 10 membranas de PP para el muestreo de biomasa. El BRMp se conectó con accesorios de plástico, tubería de neopreno y llaves de paso de tres vías. Alimentamos la solución de colorante AM con una bomba peristáltica analítica (Masterflex L/S) a una temperatura de 25 °C de acuerdo con los caudales descritos en la Tabla 1. La configuración BRMp a escala de banco se mezcló completamente mediante la recirculación del líquido como se muestra en Figura 1.

Fig. 1. Esquema del sistema BRMp a escala de laboratorio, que consta de: 1. Medio sintético AM del Influente; 2. bomba de alimentación analítica; 3. válvula de entrada del influente; 4. paquete de cupones con 10 fibras de PP; 5. Cupón principal con 50 fibras PP; 6. bomba de recirculación; 7. reguladores de presión de gas; 8. tanque de gas y 9. válvula de salida del efluente.

Iniciamos la operación de BRMp a una presión de 10 psi (0,68 atm) como se muestra en la Tabla 6. En la primera fase, el gas N_2 se suministró a través de las membranas del PP durante 43 días a una presión de 10 psi (0,68 atm). Sin embargo, y luego de 23 días de decoloración, el efluente presentó un color azul. Así que, en una segunda fase, se cambió el gas N_2 por gas H_2 para favorecer la biodegradación y no sólo la decoloración del AM. La variable que se manipuló durante todo el tiempo de operación fue la presión de suministro de gas.

Tabla 6. Condiciones experimentales para la operación de BRMp durante el tratamiento de AM.

Fase	Gas	Presión	Dias	Operación	HRT (h)	Concentración de influente (mg/L)	Carga superficial de AM (g AM /m^2-d)	pH de influente	pH de efluente
A	N_2	0.68 atm	0 - 23	Primer día en batch, después en modo continuo	5	11.4 ± 5.3	0.017 ± 0.006	7.44 ± 0.25	6.90 ± 0.25
B	N_2	0.68 atm	24 - 54	Semi-batch por 10 días, después en modo continuo	5	7.4 ± 5.5	0.006 ± 0.007	7.06 ± 0.21	7.33 ± 0.30
C	H_2	0.34 atm	55 - 89	Se incrementó el flujo de entrada	3	11.8 ± 3.8	0.014 ± 0.005	7.21 ± 0.14	7.77 ± 0.38

6.2 Operación Media, Inoculación y Continua.

Se preparó una solución de 1 L con medio sintético, con una composición (g/L) de: KNO_3, 0.0073; KH_2PO_4, 0,128; Na_2HPO_4, 0,434; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,109; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,001; FeSO4 $\cdot 7H_2O$, 0,001; $MgCl_2$, 0,0034; y 1 ml de solución de minerales traza (J. Chung B. E., 2007). El pH se ajustó a 7,0 ± 0,01 con HCl al 10%. La concentración de MB afluente se mantuvo constante (~11 mg/L), pero la concentración se midió y varió ligeramente. El volumen de BRMp fue de 60 mL, se adicionaron 50 mL del medio sintético con 10 mL del inóculo que se tomó directamente del río Atoyac (Cholula, México). Esta mezcla se suministró al biorreactor y se operó en modo discontinuo durante las primeras 24 h con N_2 a una presión de 10 psi (0,68 atm). Después de 24 h, el BRMp se cambió a modo continuo con un tiempo de retención hidráulica (HRT) de 5 días en un ambiente anaeróbico.

6.3 Análisis de azul de metileno.

Tomamos 3 mL de muestra de influente y efluente del BRMp para medir el pH en un potenciómetro (Modelo 2216 PH -ORP-ISE Meter. Hanna Instrument), cuyos valores se mantuvieron estables en el rango de 6.8 - 7.5 (Tabla 6). Posteriormente, centrifugamos (Eppendorf Centrifuge Model 5702R) y filtramos (0,2 µm) las muestras de afluentes y efluentes para determinar las concentraciones de MB mediante el uso de UV vis (Espectrofotómetro 6715, JENWAY) a una longitud de onda de 650 nm. Luego, mantuvimos las muestras a 4°C para ser analizadas más a fondo por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) (Model Spectrum, Perkin Elmer).

6.4 Flujos de eliminación de AM.

La carga superficial para el aceptor de electrones (AM) disponible en el BRMp se calculó a partir de la ecuación 1:

$$Carga = (Q * S)/A \quad (10)$$

Donde Q = tasa de flujo volumétrico (L/día), A = área de superficie de la membrana (m^2), y So es la concentración de entrada (g/L) para AM. Calculamos los flujos de remoción (J, en g/m^2-d) basados en la ecuación 2:

$$J = Q * (S° - S)/A \quad (11)$$

Donde Q = tasa de flujo volumétrico (L/día), A = área de superficie de la membrana (m^2), y S° y S fueron las concentraciones de AM afluente y efluente (g/L).

6.5 Extracción sobre ADN.

Una vez que se alcanzaron las condiciones de estado estacionario (es decir, <10 % de variación en las concentraciones de efluentes de AM en un mínimo de tres HRT), se tomaron muestras de biopelículas de las membranas de cupón. El muestreo de biopelículas se realizó siguiendo el protocolo descrito por (H.P., 2011). Recolectamos la biomasa del biofilm en un tubo de 1.5 mL el cual fue centrifugado a 0 °C (Eppendorf Centrifuge Model 5702R) para

luego decantar cuidadosamente el sobrenadante y separar el biofilm de la fibra, luego los pellets de biomasa se almacenaron a una temperatura de -20°C antes de la extracción de ADN. Luego, extrajimos el ADN siguiendo el procedimiento de acuerdo con las instrucciones del fabricante (Mo Bio Laboratories PowerMax Soil DNA Isolation). El ADN se cuantificó en un espectrofotómetro (Nanodrop One, Thermo SCIENTIFIC) y se envió a Ilumina Miseq Sequencing.

CAPITULO VII.
RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Caracterización del biosorbente

Los adsorbentes presentan una carga neta superficial, en función del tipo y cantidad de grupos funcionales, y del pH de la solución (Leyva-Ramos, 2007), dichos materiales presentan una carga neta debido a grupos funcionales que dependen del tipo de adsorbente y del pH de la solución en el que se encuentran. Es por esto que existen diferentes técnicas para evaluar y caracterizar los materiales biosorbentes entre los que se encuentra la técnica de FT-IR la cual nos permite identificar los grupos funcionales presentes en la superficie del material. Por otro lado, las técnicas potenciométricas nos permiten determinar las propiedades ácidas y básicas de acuerdo con el valor de pH de la superficie de la cáscara de nuez.

7.1.1 Determinación del punto de carga cero (pHpcc)

El punto de carga cero está dado por el valor del pH al cual la carga neta total (interna y externa) de la superficie del biosorbente es neutra, este valor es un indicador de que el número de sitios positivos es igual al número de sitios negativos en la superficie. Este también es un factor que señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción de determinado colorante de naturaleza aniónica o catiónica (Calvete, 2009).

En la figura 2, se describe la gráfica del pH inicial de la solución versus el pH de la solución final que contiene el material adsorbente, después de un tratamiento de 48 h, el punto en el cual la línea cruza igual tocando el punto cero, corresponde al punto de carga cero (pHpcc) y en el cual se muestra que al graficar el pH inicial de la solución que contiene el biosorbente con el pH de la muestra al final del tratamiento de 48 h, el punto al cual la línea de intersección toca uno de los puntos corresponde a un valor de pH 5. Este valor nos indica el rango más adecuado para lograr la eliminación de un colorante específico, según su naturaleza aniónica o catiónica. Por otro parte, este dato también nos indica que, por debajo de este valor, la carga neta de la superficie del adsorbente es positiva, por lo tanto, se absorben los colorantes que poseen carga negativa, lo que se atribuye a la presencia de grupos funcionales tales como grupos amino, los cuales poseen carga positiva y pueden atraer colorantes de carga negativa como los colorantes aniónicos. Mientras que, por encima de este valor, la eliminación de colorantes cargados positivamente se puede ver favorecida.

Figura. 2. Punto de carga cero (pHpcc) del material biosorbente.

El efecto del pH en la solución acuosa es un factor importante en la cantidad de adsorción. Por ejemplo, (R. Coşkun, 2017) utilizaron cáscara de nuez como adsorbente para la eliminación de AM, pero dando tratamiento con diferentes ácidos a la cáscara de nuez, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El tratamiento con ácidos provoca que la superficie del adsorbente sufra la protonación o des protonación de grupos ácidos y básicos influyendo también en los grupos presentes en la molécula del AM. Observaron una baja adsorción del AM a pH bajo cuando la cáscara de nuez no recibe tratamiento con ácidos, lo cual se puede atribuir a la presencia de iones de hidrógeno H^+ en la solución y la interacción con el colorante catiónico. Esto puede llevar a una disminución entre las cargas de repulsión y de adsorción del adsorbato con el adsorbente. Por otro lado, al aumentar el pH de la solución, el número de iones negativos en la superficie del adsorbente va en aumento por lo tanto se esperarían altos valores de adsorción, debido a la fuerte interacción electrostática entre la superficie cargada negativamente y el AM el cual es un colorante catiónico.

Por otra parte, cuando se empleó cascara de café para remover el VM (T.P. Krishna Murthya, 2019) el porcentaje de eliminación aumentó cuando se aumentó el valor de pH, siendo el más alto porcentaje a un pH de 8.0. Cabe mencionar que el pHpcc de la cáscara de café que se obtuvo fue de 6.8, por lo tanto, a este valor, los iones positivos y negativos de la superficie se desprotonan, esto conlleva a sugerir que los iones hidroxilo de la superficie están disponibles para captar iones positivos de la molécula de VM, favoreciendo con esto la interacciones entre cargas electrostáticas y por lo tanto aumentando la adsorción a pH altos. Para este estudio el material adsorbente no recibió ningún tratamiento con ácidos o bases para protonar o desprotonar la superficie, ya que el valor del pHpcc nos sugirió a trabajar con pH 7 o cercano a la alcalinidad para favorecer la adsorción de estos colorantes de AM y VM que poseen propiedades catiónicas y como se ha demostrado, representan los porcentajes más altos de remoción cuando el pH de la solución está por arriba de 7. En la tabla 7 se muestran diferentes materiales agrícolas y su pHpcc.

Tabla 7. Representación de algunos materiales adsorbentes y su pHpcc.

Adsorbente	Colorante	pHpcc	Referencia
Tallo de papa	AM, VM	6.1	(Neha Gupta, 2016)
Hojas de papa	AM, VM	5.9	(T.P. Krishna Murthya, 2019)
Cáscara de café	VM	6.8	
Cáscara de nuez	AM	5.9	(R. Coşkun, 2017)
Bagazo de caña de azúcar	AM	1.48	
Cáscara de guanábana	AM	5.43	(L. Meili a, 2019)

7.1.2 Determinación del punto isoeléctrico

La caracterización de materiales adsorbentes agrícolas también incluye esta medición, la cual mediante una titulación potenciométrica nos permite medir a diferentes valores de pH, la variación del voltaje en mV y determinar la carga superficial de la biomasa. En la figura 3, se muestra el valor de pH de 7.2 el cual es un indicador de la distribución de cargas superficiales. Este dato experimental amplió el panorama sobre el pH a probar para el

material adsorbente ya que está muy cercano a la neutralidad, y nos permitió evaluar la adsorción de dos colorantes catiónicos y además sin tener que tratar químicamente al adsorbente para modificar su pH, puesto que a este valor podrían estar presentes grupos funcionales como grupos carboxilo y amino (V.K. Garg, 2003) (D. Pathania, 2017) (V. Garg, 2004) que atraigan a ambos colorantes, y además sin tener que dar tratamiento previo al material adsorbente o modificarlo químicamente como se ha reportado en otros casos de materiales adsorbentes para mejorar el porcentaje de remoción. En otras palabras, la titulación potenciométrica de la biomasa nos permitió determinar el punto isoeléctrico de la superficie adsorbente indicando que la cáscara de nuez se puede utilizar directamente sin ningún tratamiento previo y así determinar el comportamiento de colorantes de naturaleza catiónica como aniónica. La titulación potenciométrica de la biomasa protonada nos permitió determinar el punto isoeléctrico de la superficie de la cáscara de nuez ya que al realizar la titulación con NaOH y la titulación con HCl, se midió el pH y mV para cada muestra, el cual nos indica que a un pH de aproximadamente 7.2, la potencial zeta (mV) es cero, y nos permite establecer la distribución de las cargas superficiales externas del material biosorbente. Este valor también es un indicador de que el material biosorbente presenta casi la misma cantidad de grupos funcionales carboxilo que grupos amino puesto que el valor de pH es casi neutro o ligeramente básico. La figura 3 representa gráficamente el punto isoeléctrico cuando se mide el pH y los mV de la muestra a diferentes volúmenes de titulante, en donde la intersección con el eje de las ordenadas indica el valor del PIE para material adsorbente cuando se emplea diferente solución titulante. Esta distribución de sitios activos de grupos funcionales para la cáscara de nuez se determinó con las ecuaciones 1 y 2. Se obtuvieron 0.1496 meq/g de sitios ácidos y 0.1495 meq/g de sitios básicos. Los sitios ácidos de la cáscara de nuez son principalmente grupos funcionales como el ácido carboxílico y el ácido fosfórico los cuales son identificados espectrofotométricamente por FT-IR (Figura 4), mientras que los sitios básicos pueden deberse a la presencia de grupos funcionales como el grupo hidroxilo, carboxilo y algunas uniones de C = O de los compuestos lignocelulósicos del adsorbente.

La determinación de sitios ácidos y básicos también se realizó con cáscara de yuka modificada para la remoción de AM (Arrieta, Reales, Gil, & Moreno, 2018). En este experimento los resultados de los sitios ácidos y básicos fueron 4 y 0.91 meq/g respectivamente. La diferencia entre estos valores es de 3.0 (meq/g), este valor es un

indicador de solutos cargados positivamente como es el caso del AM el cual es un colorante catiónico.

Figura 3. Determinación del punto isoeléctrico del material adsorbente CN cuando se realizó titulación potenciométrica con a) NaOH 0.1M y b) con HCl 0.1 M.

7.1.3 Análisis por FT-IR de la cáscara de nuez

Los análisis por FT-IR nos dan un panorama de los grupos funcionales característicos de los residuos agrícolas, que por tratarse de materiales ricos en compuestos lignocelulósicos presentan bandas correspondientes a movimientos de flexión debido a enlaces glucosídicos que aparecen en la región de 1032 y 1243 cm-1, así como bandas asociadas al grupo hidroxilo en la región de 2800 a 3300 cm-1 y las bandas de grupos funcionales como el C=O, C=C y C-H de compuestos aromáticos en la región de 901 a 1600 cm-1 que muestran bandas de

movimientos de flexión fuera del plano de enlace C-H. Por otra parte, a los materiales adsorbentes agrícolas se les atribuyen espectros de infrarrojo con componentes básicos que corresponden a las bandas del ácido carboxílico (1714 y 1032 cm-1), ion carboxilato (1348 y 1606 cm-1) y de la presencia del grupo amino (1243 y 1032 cm-1).

La figura 4 muestra el espectro de infrarrojo que se obtuvo para la biomasa de cáscara de nuez. La banda que aparece a 3301 cm-1 está relacionada con la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo presente en la celulosa de los residuos agrícolas. La banda mostrada a 2935 cm-1 se asignó a la vibración de estiramiento del grupo C-H alifático. La banda de absorción que aparece a 1600 cm-1 está relacionada con el grupo C=O que indica la presencia de ácidos carboxílicos, cetonas o esteres atribuidos a los compuestos precursores de la Lignina. La banda mostrada a 1520 cm-1 se asignó a la vibración de estiramiento de los grupos C=C, mientras que la banda de 1436 cm-1 sugiere vibraciones de flexión de los grupos metilo y metileno. La presencia de estos grupos es un indicio de la importancia de los grupos funcionales en la superficie de CN, ya que estos grupos ionizables favorecen preferentemente la eliminación de colorantes catiónicos.

Figura 4. Espectro FT-IR del material adsorbente. A) Cáscara de nuez antes del proceso de remoción. B) Cáscara de nuez con AM después del proceso de remoción. C) Cáscara de nuez con VM después del proceso de remoción.

7.1.4 Microscopía electrónica de barrido

El análisis microscópico de barrido se realizó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, estos análisis nos permitieron evaluar las superficies del material adsorbente. Se obtuvieron micrografías con una ampliación de 300 X.

Figura 5. Micrografías de SEM a 30 µm y 300X de ampliación. a) cáscara de nuez b) cáscara de nuez y AM, c) cáscara de nuez y VM

La figura 5 muestra las diferentes micrografías para el tratamiento con cáscara de nuez en los dos colorantes, AM y VM (Uddin M. K., 2020) (Zichao Li, 2020). La figura 5 (a) muestra la superficie para la cáscara de nuez sin recibir tratamiento previo, la medición se hizo a 30 µm en la cual se puede apreciar una superficie con poros de tamaño irregular, superficie hueca con alta porosidad, estas irregularidades permiten la adsorción de los colorantes en la superficie de la cáscara de nuez, debido a la presencia de agujeros, poros y grietas. En la figura 5 (b) se muestra la superficie de cáscara de nuez después de la adsorción con AM, se puede observar que los huecos y poros han sido ocupados por las moléculas del AM, las moléculas de AM cubrieron la superficie de CN, se muestran algunas cicatrices superficiales, pero en general se tiende a ocupar los huecos en forma homogénea, este análisis confirma que la adsorción del AM sobre la CN ha sido exitosa. Sin embargo, la figura 5 (c) muestra la superficie de CN con el colorante de VM, y es interesante observa que, a pesar de que el VM es de naturaleza catiónica al igual que el AM, se observan poros grandes y de tamaño variable, que no han sido ocupados completamente por el VM sino que lo hacen en forma heterogénea, esto puede deberse a que el fenómeno de adsorción para este colorante fue por fisisorción, de manera que existe la posibilidad de que el VM se haya adsorbido temporalmente para después desorberse por factores que pueden influir directamente en los grupos funcionales de la molécula. De

manera general se ha estudiado las morfologías de los residuos agrícolas y estas características que se observan son particulares de los materiales lignocelulósicos, que generalmente presentan poros ilimitados y estructuras porosas irregulares.

7.2 Evaluación del proceso de adsorción por lotes

7.2.1 Pruebas de adsorción por lotes

Para evaluar las condiciones experimentales del proceso de adsorción se consideraron tres parámetros como variables independientes de entrada, estos parámetros son, la dosis del adsorbente (g), la temperatura (°C) y la agitación (rpm) todas estas en función del tiempo. Como variables de respuesta dependiente se evaluó la concentración final, capacidad de remoción y eficiencia de remoción de eliminación para ambos colorantes. Se realizó un diseño experimental factorial completo de 2^3 con tres réplicas, dando como resultado un total de 24 experimentos. Se determinó la concentración final para cada colorante por separado (AM) a 650 nm y (VM) a 614 nm. La capacidad de adsorción en el equilibrio se calculó con la ecuación (1) y (2). En la tabla 8, se muestran las condiciones experimentales para la eliminación del colorante de AM, así como la capacidad y eficiencia de remoción.

Tabla 8. Condiciones de eliminación y eficiencia de la remoción del AM.

Dosis (g)	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)	Concentración Final (mg/L)	Q (mg/g)	% remoción
0.1 ± 0.10	20	50	0.41 ± 0.25	4.21 ± 0.02	99.02 ± 0.60
0.5 ± 0.06	20	50	2.48 ± 0.61	0.80 ± 0.01	94.15 ± 1.44
0.1 ± 0.06	40	50	0.35 ± 0.14	4.03 ± 001	99.14 ± 0.35
0.5 ± 0.06	40	50	2.92 ± 0.95	0.75 ± 0.01	92.81 ± 2.35
0.1 ± 0.06	20	100	0.87 ± 0.43	4.19 ± 0.04	97.96 ± 1.00
0.5 ± 0.12	20	100	5.33 ± 0.91	0.75 ± 0.01	87.56 ± 2.13
0.1 ± 0.15	40	100	1.01 ± 0.36	4.27 ± 0.03	97.68 ± 0.84
0.5 ± 0.20	40	100	4.86 ± 0.52	0.77 ± 0.01	88.89 ± 1.20

[Inicial] = 50mg/L Tiempo de contacto: 120 min, el experimento se realizó por triplicado.

Tabla 9. Condiciones de eliminación y eficiencia de la remoción del VM.

Dosis (g)	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)	Concentración final (mg/L)	Q (mg/g)	% remoción
0.1 ± 0.11	20	50	4.93 ± 0.14	1.22 ± 0.01	71.30 ± 0.84
0.5 ± 0.15	20	50	8.83 ± 0.05	0.16 ± 0.001	48.64 ± 0.34
0.1 ± 0.11	40	50	4.20 ± 0.55	4.66 ± 0.05	91.73 ± 1.08
0.5 ± 0.17	40	50	8.68 ± 0.33	0.84 ± 0.007	82.93 ± 0.65
0.1 ± 0.20	20	100	5.25 ± 1.12	2.44 ± 0.11	82.31 ± 3.78
0.5 ± 0.20	20	100	9.46 ± 1.19	0.40 ± 0.02	68.12 ± 4.03
0.1 ± 0.25	40	100	5.81 ± 1.69	2.07 ± 0.17	78.14 ± 6.38
0.5 ± 0.20	40	100	8.15 ± 0.42	0.36 ± 0.008	69.35 ± 1.59

[Inicial] = 50mg/L Tiempo de contacto: 120 min, el experimento se realizó por triplicado.

La figura 6 muestra las condiciones experimentales de adsorción para AM y VM cuando se varía la dosis del material adsorbente, la temperatura y la agitación con una concentración inicial de 50 mg/L durante un tiempo de 2 h. Los porcentajes más altos de remoción para el AM fueron de 95 ± 5,2% a 20 °C y a 40 °C fue de 95 ± 4,7%, para este colorante los porcentajes de eliminación siempre se mantuvieron altos, por arriba de 88%, más adelante se explica el efecto de la dosis, temperatura y agitación en el proceso de adsorción. Cabe mencionar que las mejores condiciones experimentales observadas en estas tablas son las que se eligieron para los experimentos posteriores. En la tabla 9 se resumen las condiciones optimizadas para el VM, se puede observar que a 20 °C el porcentaje de remoción más elevado fue de 82.31 ± 3.78 y a 40 °C 91.73 ± 1.08 cuando la dosis de adsorbente fue baja. Aunque por lo general se conoce que una dosis elevada del material adsorbente aumentará el % de remoción debido al aumento de sitios. En la tabla anterior para el VM se muestra lo contrario ya que el porcentaje de remoción podría disminuir para algunos colorantes debido a las propiedades intrínsecas de la cáscara de nuez y a la naturaleza del adsorbato. Otros estudios han obtenido similares resultados cuando se trabaja con VM en donde se varía la dosis del adsorbente, los porcentajes de eliminación comienzan altos, pero después de un tiempo, estos comienzan a disminuir (Fatma Bouaziza, 2017).

La concentración inicial del tinte no fue una variable a modificar, sin embargo, es un factor importante para considerar el proceso de transferencia de masa entre el adsorbente y el adsorbato. Se ha demostrado que el porcentaje de eliminación de tinte disminuye cuando la concentración inicial es alta (>150 mg/L) (Eren Z., 2006). debido a la saturación de los sitios de adsorción activos en la superficie del adsorbente, mientras que, a una concentración inicial baja, los sitios de adsorción eran desocupados, y puede ser ocupado fácilmente por el tinte sin saturación, logrando así un aumento en el porcentaje de remoción del tinte. Estudios recientes han demostrado un aumento en la tasa de remoción del AM a diferentes cambios en un tiempo de 3 h, la calidad se ve favorecida a bajas cantidades (< 100 mg/L) (Hameed B. H., 2008).

Figura. 6. Condiciones experimentales de optimización. A) A una temperatura de 20 °C b) A una temperatura de 40 °C. El eje “y” de la izquierda, representa el porcentaje de eliminación del colorante (barras) y el de la derecha representa la capacidad de remoción (línea). El eje “x” muestra los tratamientos aplicados (dosis del adsorbente y agitación).

7.2.1.1 Análisis estadístico

El diseño experimental se realizó mediante la herramienta de minitab 19, aplicando como variables de respuesta, el porcentaje de remoción o eficiencia de adsorción. Se utilizó un diseño factorial 2^3 anova ($p < 0.05$) con un total de 24 experimentos. Cada variable se asignó por letras, (A) para la temperatura, (B) para la dosis del adsorbente y (C) para la agitación. Se manejaron dos niveles, nivel alto (+) y nivel bajo (-), se hicieron 3 réplicas y el factor de respuesta fue el porcentaje de remoción. Esto se realizó para los dos colorantes, AM y VM como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Niveles de los factores influyentes en la eficiencia de adsorción de AM y VM en CN.

Letra asignada	Factor	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
A	Temperatura (°C)	20	40
B	Dosis (g)	0.1	0.5
C	Agitación (rpm)	50	100

De acuerdo con los gráficos obtenidos se puede deducir que para el AM los factores B y C son bastante significativos en la respuesta analizada, así mismo la interacción BC. Por otra parte, el factor A no aporta valor significativo en la respuesta, por lo que es conveniente manejarlo en el nivel que represente menor consumo energético y que represente menor costo, es decir a 20 °C. El modelo expuesto sugiere que, si se usa el factor B en el nivel bajo (dosis de 1g) y el factor C en el nivel alto (agitación 100 rpm) se obtendrá 97.8% de remoción. Cabe mencionar que para este colorante la interacción BC es fuertemente significativa que se puede proponer lo siguiente, cuando el factor B está en nivel bajo (-1) se puede usar el factor C en nivel bajo (-1) o en nivel alto (+1) ya que genera la misma respuesta, por lo tanto, podríamos manejar el factor C con el nivel bajo.

Figura. 7. Interacción del factor B (dosis de adsorbente) y factor C (agitación) para la respuesta de eficiencia de remoción del AM con CN

Los datos obtenidos para el colorante de VM usando los mismos factores y niveles arrojan resultados interesantes, ya que, con este colorante, los factores significativos son A (Temperatura) y B (dosis del adsorbente). Para este caso la variable C puede analizarse en el nivel más bajo ya que no representa un efecto significativo como A y B. Es decir que para el VM la temperatura y la dosis si afectan directamente en el porcentaje de remoción, por lo que se propone el siguiente modelo A (+1), B (-1) y C (-1) para obtener la máxima remoción de colorante.

7.2.3 Efecto de la dosis en el proceso de adsorción

Unos de los principales factores que afectan en el proceso de adsorción es la dosis del material adsorbente, esto es debido a que la superficie de este material posee sitios de adherencia o adsorción y este número de sitios va en aumento cuando se trabaja con dosis altas, puesto que la superficie promovida está más expuesta con el adsorbato y las moléculas de este encuentran un sitio donde depositarse o reposarse durante el proceso de adsorción (H. Ait Ahsaine, 2018). Sin embargo, cuando la dosis del adsorbente es muy alta puede ocurrir saturación de estos sitios de adsorción, lo que puede traer consecuencia una disminución en

la eficiencia de remoción de los colorantes (Gupta M. A., 2010). En la figura 6 podemos ver el efecto de la dosis del adsorbente sobre el porcentaje de remoción para los dos colorantes a 2 temperaturas fijas y con una concentración inicial de AM y VM de 50 mg/L. Ambos colorantes presentan un aumento en el porcentaje de remoción cuando se aumenta la dosis de CN. Este porcentaje se logró preparando el material adsorbente a un pH neutro y después de 2 h de contacto. En general se sabe, que el aumento en el número de sitios de adsorción en la superficie del adsorbente conlleva a un aumento en la eficiencia de remoción. Aunque en la figura 8, se puede ver que para el caso del AM los porcentajes de remoción se mantienen por arriba del 88% mientras que el VM aumentó el porcentaje de eliminación cuando se aumentó la dosis del adsorbente en un 19% a 20 °C (el efecto de la temperatura se explica en la siguiente sección). El uso de una dosis mínima refleja también efectividad del material adsorbente sobre la remoción de colorantes, lo cual es un aspecto importante y de interés económico para el sector agroindustrial. Los datos obtenidos en este estudio llevaron a decidir que la dosis óptima experimental para continuar con los demás experimentos es de
0.1 g de CN.

El efecto de la dosis también se estudió con cáscara de arroz que se empleó como material adsorbente (Lakshmi U.R., 2009), pero utilizando índigo carmín como adsorbato, de este estudio se concluyó que la eficiencia de remoción fue de 36 – 96% cuando se variaron las dosis del adsorbente de 2 a 20 g/L. Resultados similares fueron por obtenidos por (Fatma Bouaziza, 2017) cuando emplearon goma de almendra como adsorbente para la adsorción de verde malaquita. El estudio se realizó variando la dosis del adsorbente de 2 – 30 g/L, partiendo de una concentración inicial de 100 mg/L a 40 °C y pH neutro durante un tiempo de contacto de 1 h. Los resultados obtenidos en este estudio son muy similares a los que se obtuvieron para esta tesis, ya que observaron que el porcentaje de remoción para el VM aumentó de 85 a 92% en un rango de 2 a 5 g/L de goma de almendra y este porcentaje permanece constante en el rango de 5 a 10 g/L para después disminuir cuando se aumentó la dosis mayor a 10 g/L. Por otra parte, (Mohammad Kashif Uddin, 2020) observaron un aumento lento en el porcentaje de remoción del AM cuando aumentaron la dosis de CN (*Junglans regia*) de 0.1 a 1 g, sus resultados son muy cercanos o similares a los de este trabajo, puesto que obtienen porcentajes de remoción por arriba de 90 a dosis bajas, por el contrario observaron un aumento lento de la eficacia de remoción después de 0.1g, esto

puede ser debido al aumento de interacciones de la molécula con el adsorbato a bajas dosis y a la disposición de sitios activos, que a mayores dosis donde puede ocurrir una sobresaturación del adsorbato con el adsorbente provocando una disminución en la eliminación del colorante. Por lo tanto, ellos también eligieron la dosis baja como valor óptimo (Mohammad Kashif Uddin, 2020).

Figura 8. Efecto de la dosis del biosorbente sobre el porcentaje de remoción del AM a) 20 °C y b) 40 °C y c) 20 °C y d) 40 °C para el VM. (pH=7 C_o= 50 mg/L, tiempo de contacto 2 h).

7.2.3 Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción

El factor temperatura es otro de los parámetros importantes durante el proceso de adsorción. Este es un indicador de la naturaleza de adsorción, ya que se sabe que un aumento en la temperatura provoca un aumento en la movilidad de los sitios activos del adsorbente, provocando con esto un aumento en la velocidad de difusión de las moléculas en la interfaz, es decir, en la capa límite que divide a las moléculas del colorante y los poros de internos de las partículas del adsorbato (Salleh, 2011). Este efecto también puede variar de acuerdo con el movimiento de las moléculas del colorante y de la clase a la cual pertenezcan. Con la variación de la temperatura también se espera una variación en la capacidad de equilibrio del

adsorbente. Si la capacidad de adsorción aumenta al aumentar la temperatura se dice que se lleva a cabo un proceso endotérmico (Senthilkumaar, 2006) (Laidler K.J., 2003) (Saleh T.A., 2011). En la figura 8 se muestra el porcentaje de remoción para los dos colorantes AM y VM cuando se varía la temperatura a 20 y 40 °C. La figura 8a y 8b se observa la variación de temperatura de 20 a 40 °C para el azul de metileno, en la cual se puede ver que al aumentar la temperatura los porcentajes de eliminación se mantienen por arriba de 88%, no hay disminución de eliminación para este colorante. Por otra parte, en la figura 8c y 8d se muestra la variación de temperatura para el VM, nuevamente se puede observar el aumento en el porcentaje de remoción, aunque a 20 °C y con dosis alta el porcentaje de eliminación disminuye, este mismo se ve en aumento cuando aumenta la temperatura. En la figura 9 se puede comprobar que el proceso de adsorción ocurre por medio de un proceso endotérmico ya que se observa un aumento en la capacidad de adsorción cuando se aumenta la temperatura de 20 a 40 °C, debido a la movilidad de las moléculas de adsorbato que conlleva a un aumento en el número de sitios del material adsorbente (Senthilkumaar, 2006). Otros estudios evaluaron la eficiencia de remoción para el VM y cáscara de granada a 25, 30, 35, 40 y 50 °C. En este estudio determinaron que al ascender en la temperatura se obtuvo un aumento en la capacidad de adsorción, lo cual revela que el proceso es endotérmico. El porcentaje de eliminación del VM fue de 80 % a 40 °C, mientras que la capacidad de adsorción aumentó de 16 mg/g a 25 °C hasta 19 mg/g a 50 °C. Esta tendencia en la capacidad de adsorción también se puede deber a la fractura de enlaces en la superficie del adsorbente, lo que provoca un aumento en la capacidad de adsorción (Figen Gündüz, 2017). Cabe mencionar que el proceso de adsorción puede volverse lento cuando se trabaja con temperaturas por encima de 40 °C, ya que los sitios de adsorción del material adsorbente podrían saturarse, y probablemente las moléculas de adsorbato en el adsorbente comenzarían un proceso de desorción si se continúan con altas temperaturas (Saeed K., 2016) (G. Karaçetin, 2014) (L.-G. Wang, 2011).

7.2.4 Efecto de la agitación en el proceso de adsorción

La figura 9 muestra el efecto de la velocidad de agitación con respecto al porcentaje de eliminación y a la capacidad de adsorción cuando se varía la temperatura de 20 a 40 °C para el AM y VM. Se evaluó el proceso de adsorción con 50 y 100 rpm y se determinaron las condiciones óptimas para los experimentos posteriores. En la figura 9a se observa los

porcentajes de eliminación y capacidad de remoción a 20 °C variando la velocidad de agitación, sim embargo cuando se aumenta la temperatura y la agitación para ambos colorantes, se logra ver un aumento en los porcentajes de remoción. De acuerdo con estos resultados se eligió la velocidad de 50 rpm ya que para el VM cuando se aumenta la velocidad a 100 rpm el porcentaje de eliminación disminuye en una de las pruebas. Estudios similares se hicieron con VM cuando variaron la velocidad de agitación de 250 a 400 rpm, el porcentaje de eliminación iba en ascenso, pero cuando llegó a la velocidad máxima se observó una disminución en el porcentaje de eliminación, por lo cual seleccionar la velocidad de 400 rpm como óptima (Fatma Bouaziza, 2017).

Fig. 9. Efecto de la velocidad de agitación sobre el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción a) 20 °C para AM y VM y b) 40 °C. (pH 7 C_o = 50 mg/L, tiempo de contacto 2 h).

7.3 Cinética de biosorción

Para definir la eficiencia de adsorción, es necesario describir la dinámica de adsorción mediante términos de cinética de adsorción mediante la medición de los tiempos de residencia de la adsorción y la constante de velocidad (Gómez V., 2007). Se sugiere que para que un material sea útil como adsorbente, este deberá tener una buena tasa de adsorción, es decir, que debe tener gran capacidad de adsorción y por lo tanto una tasa de adsorción rápida. Este proceso de adsorción involucra primeramente, la transferencia de masa interna de las moléculas del adsorbato a los sitos de sorción, así como la transferencia de masa externa de las moléculas de colorante de la mayor parte de la solución hacia la superficie externa del adsorbente y por último el porceso de sorción en sí (K.L. Tan, 2017). El proceso de biosorción de contaminantes es dependiente del tiempo requerido para alcanzar el equilibrio y este se puede medir mediante experimentos de cinética de biosorción. En muchos procesos de adsorción de colorantes utilizan modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para determinar la cinética de adsorción. El modelo de pseudo-primer orden esta dado por la expresión de Lagergren, (Lagergren, 1898) para determinar la constante de tasa de adsorción. Cabe mencionar que existen evidencias de registos de remoción de colorantes en los cuales el modelo de pseudo-primer orden no se ajusta bien a todo el rango de tiempo de contacto, sin embargo es de los modelos más antiguos y teóricos que pueden predecir la cantidad de colorante adsorbido sobre el material adsorbente.

$$log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k1}{2.303}\right) t \qquad (12)$$

Donde q_e y q_t (mg /g) representan la cantidad de colorantes adsorbidos en el equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente, y k_1 (1/min) es la constante de adsorción.

La expresión del modelo de pseudo segundo orden viene dada por (McKay G., 1999)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2\, q_{e2}} + \left(\frac{1}{qe}\right) t \qquad (13)$$

Donde qe representa la capacidad de adsorción en equilibrio y k_2 es la constante de pseudo segundo orden (g/mg min) que puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente y la intersección de la línea graficando t/q (min*mg/g) *Vs* t(min).

Generalmente la cinética de adsorción para colorantes catiónicos y aniónicos se representa mejor por el modelo de pseudo-segundo orden, dicho modelo asume que el fenómeno de quimisorción puede ser el que tome control del tiempo de contacto en el proceso de adsorción (Crini G., 2008). En la figura 10 se sugiere que la adsorción de AM y VM en la cáscara de nuez se describe mejor siguiendo el modelo de pseudo segundo orden con altos coeficientes de correlación. Generalmente, este modelo se puede ajustar en función de los valores de coeficientes de regresión R^2. Los datos teóricos se representan por el círculo rojo, mientras que los huecos representan el modelo estimado para cada colorante. La figura 8a representa el modelo ajustado para el AM, y la figura 8b, para el VM, ambos muestran coeficientes de correlación cercanos a la unidad y se ajustan a un modelo de pseudo-segundo orden. El modelo de pseudo-segundo orden asume que la quimisorción está fuertemente involucrada en el control de la velocidad en los procesos de adsorción (Aksu, 2005). Este modelo también fue observado por (Y. Bulut, 2006) cuando utilizaron cáscaras de trigo para la adsorción de AM y observaron que las constantes de pseudo-primer y segundo orden aumentaron cuando se incrementó la temperatura. Los valores del coeficiente de correlación fueron 0.999 lo que indica la naturaleza de segundo orden. Por otra parte, (V. Ponnusami, 2008) también estudió la adsorción de AM usando polvo de hoja de guayaba. En este estudio descubrieron que los valores de R^2 para los modelos de pseudo-primer orden estaban entre 0,70 y 0,85, mientras que los valores de R^2 para el pseudo-segundo orden fueron de 0.999, lo que nuevamente indica el ajuste con el modelo de segundo orden.

Figura 10. Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de a) AM y b) VM ajustados al modelo cinético de pseudo-segundo orden. (C_o= 50 mg/L a 20 °C).

En la figura 11 se muestra la variación de la capacidad de adsorción para ambos colorantes con la cáscara de nuez en función del tiempo. Para alcanzar el equilibrio se realizaron experimentos de cinética de adsorción en las cuales el tiempo es un factor determinante. La capacidad de adsorción o remoción se ve elevada en los primeros minutos de contacto del colorante con el material biosorbente, mientras que después de 45 min a los 60 min esta se mantiene constante para después elevarse nuevamente y mantenerse en 4 mg/g. El AM es el que mantiene el valor de q_e conforme aumenta el tiempo, sin embargo, el VM muestra mayor variación en los primeros 60 min para después mantenerse constante. Estudios similares se obtuvieron por (Mingyu Liu, 2019) cuando evaluaron el comportamiento cinético del AM y

observaron la variación de la capacidad de adsorción en dos etapas, una etapa inicial rápida (a los primeros 90 min) seguido de un período largo de adsorción que fue mucho más lenta.

Figura 11. Efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción, q_e mg/g para ambos colorantes (C_o= 50 mg/L).

Otros estudios también utilizaron cáscara de fruta de dragón para remover metilbromuro (Jawad y col 2018) en el cual obutiveron un valor máximo de 192 mg/g, con una eficiencia de remoción de 83% con una dosis de adsorbente de 600 mg/L a 25 °C, partiendo de una concentración inicial de 100 mg/L a 120 rpm. Otros colorantes como el RN5 y RC, también fueron analizados utilizando polvo de cáscara de plátano (Munagapati, 2018). Se encontró que la capacidad máxima de adsorción para el RN5 y RC fue de 49,2 y 164, mg/g respectivamente a un pH 3 y temperatura ambiente. En la tabla 11 se muestran más hallazgos relacionados a estas eficiencias de remoción.

Tabla 11. Materiales biosorbentes utilizados para la remoción de diferentes colorantes tóxicos de importancia.

Colorante	Biosorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Diamina verde B	cáscara de arroz	207	(Z. Jiang, 2019)
Negro ácido		268	
Rojo congo		580	
Cristal violeta	cáscara de cacahuate	100	(N. Tahir, 2017)
Azul de metileno	Algodón + carbón activado	369	(D. Tian, 2019)
Naranja de metilo	Paja de trigo	304	(Aliabadi, 2018)
Azul de metileno	Cáscara de uva	215	(Ma, 2018)

7.3.1 Modelos cinéticos

La optimización del diseño del sistema de adsorción de AM y VM en la superficie de CN requiere establecer modelos correlacionales para evaluar los datos de equilibrio. Para obtener el mecanismo de adsorción, se utilizaron tres modelos cinéticos, de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich de los cuales se evaluaron los parámetros cinéticos para los dos colorantes, así como el coeficiente de correlación R^2 para cada modelo. Se partió de una concentración inicial de 50 mg/L a 50 rpm, 20 °C, 0.1 g de muestra del adsorbente y pH neutro.

Los resultados de los modelos cinéticos se muestran en la tabla 12. El modelo de pseudo-primer orden muestra valores de R^2 muy imprecisos, desviados de la unidad y el valor de q_e resultó ser demasiado pequeño para ambos colorantes. Los valores de K para el AM son mayores que para el VM, existe una tendencia en el modelo de pseudo segundo orden, pero para el VM pueden variar este valor debido a la naturaleza química del colorante, ya que molecularmente puede verse más impedida a la adsorción por el acomodo de sus moléculas, comparado con el AM, el cual tiene su molécula lineal o con menor impedimento estérico.

Este aumento en q_e puede ser debido a la disponibilidad de moléculas de AM y VM y a la alta fuerza impulsora en el proceso de transferencia de masa a la superficie de CN.

Por lo tanto, basado en los valores de R^2 y al ajuste de valor de *qe* y de *t/qe* teórico con el experimental, podemos asumir que la adsorción de AM y VM se ajusta bien al modelo de pseudo-segundo orden. El modelo de pseudo-segundo orden asume que la transferencia de masa se explica con el mecanismo de quimisorción, debido a la participación de fuerzas químicas involucradas en la unión química del AM y VM con la superficie del CN y que además puede ser la etapa de control de la velocidad en los procesos de adsorción (Crini G. &.-M., 2008) (Aksu, 2005). Estudios similares emplearon diferentes tipos de adsorbentes como la cáscara de arroz (Chen, 2012), cáscara de sábalo (Liang, J., Wu, J., Li, P., Wang, X., & Yang, B., 2012) y paja de trigo (Zhang, 2011) para la eliminación del AM en los cuales también los resultados obedecieron a un modelo cinético de pseudo-segundo grado.

La ecuación de Elovich también ha sido ampliamente utilizada para describir el proceso de adsorción de contaminantes del agua, tales como efluentes de metales pesados como el Cr (VI) y Cu (II) (Sağ, 2002) cuando se utilizó quitina y quitosano como materiales adsorbentes. Este modelo es de aplicación general en los procesos de quimisorción, y supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos (Cheung, 2001) y por lo tanto exhiben diferentes energías de activación, lo cual confirma la reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

Tabla 12. Parámetros de modelos cinéticos para los dos colorantes a 20 °C, pH 7 concentración inicial de 50 mg/L y 50 rpm.

Colorante	Modelo cinético	Parámetros	
AM	Ecuación de pseudo primer orden	K, 1/min q_e, mg/g R^2	0.586 0.0001 **0.029**
	Ecuación de pseudo segundo orden	K, g/mg*min q_e, cal, 1/mg*g R^2	2.820 4.027 **0.996**
	Ecuación de Elovich	A, mg/g*min b, g/mg R^2	0.019 30.674 **0.749**
VM	Ecuación de pseudo primer orden	K,1/min q_e , mg/g R^2	0.3662 0.0025 **0.3662**
	Ecuación de pseudo segundo orden	K, g/mg*min q_e, cal, 1/mg*g R^2	0.328 4.558 **0.940**
	Ecuación de Elovich	A, mg/g*min b, g/mg R^2	0.169 2.020 **0.591**

La tabla 13 muestra los resultados de los modelos cinéticos para los dos colorantes de VM y AM cuando se llevaron a una escala mayor en cuanto al volumen de la solución y la dosis del adsorbente. Se partió de una concentración inicial de 50 mg/L con 5 g del adsorbente en un matraz de 1 L y con las condiciones optimizadas. Se monitorearon las concentraciones finales a diferentes tiempos y se analizaron los modelos cinéticos para cada colorante.

Tabla 13. Parámetros de modelos cinéticos para los dos colorantes a mayor escala, partiendo de una concentración inicial de 50 mg/L y 50 rpm a 20 °C y pH 7.

Colorante	Modelo cinético	Parámetros	
AM	Ecuación de pseudo primer orden	K, 1/min q_e , mg/g R^2	0.188 1.214 **0.818**
	Ecuación de pseudo segundo orden	K, 1/min q_e , mg/g R^2	0.020 3.835 **0.953**
	Ecuación de Elovich	A, mg/g*min b, g/mg R^2	1.907 1.897 **0.918**
VM	Ecuación de pseudo primer orden	K, 1/min q_e , mg/g R^2	0.149 1.849 **0.796**
	Ecuación de pseudo segundo orden	K, 1/min q_e , mg/g R^2	0.027 4.509 **0.872**
	Ecuación de Elovich	A, mg/g*min b, g/mg R^2	7.513 1.873 **0.830**

Los resultados para AM de tabla 12 (microescala) y tabla 13 (macroescala) son muy similares en cuanto a la ecuación de pseudo segundo orden, los valores de R^2 se acercan a la unidad, por lo que el modelo sugiere un fenómeno de adsorción por quimisorción. Mientras que para el VM si se muestra diferencia en el modelo de pseudo segundo orden ya que en la tabla 12 muestra un valor de R^2 de 0.940 mientras que cuando se incrementan las condiciones experimentales en la tabla 13, los resultados para el modelo de pseudo segundo orden son R^2 de 0.872, no se alinea a este modelo, por lo tanto, para este colorante puede sugerirse que el fenómeno de adsorción que se está llevando a cabo es el de la fisisorción. Lo que también se demuestra con los resultados de SEM.

7.4 Isotermas de adsorción

A fin de comprender el mecanismo de adsorción, capacidad de adsorción y las propiedades de superficie, así como la interacción entre adsorbato y adsorbente, se estudiaron modelos de isotermas, entre los más aplicados para este tipo de procesos son Langmuir y Freunlich. En esta investigación se probaron tres modelos de isotermas, Langmuir, Freundlich y Temkin, los cuales describen el fenómeno de retención o liberación de una sustancia en fase acuosa hacia una fase sólida estableciendo la temperatura constante. Los parámetros de medición de los modelos de isotermas se obtienen a partir de datos experimentales. Por lo que se construyeron isotermas de adsorción partiendo de una concentración inicial de 25 a 300 mg/L a tres diferentes temperaturas. La aplicabilidad de las ecuaciones de isotermas se comparó juzgando los coeficientes de correlación, R^2. La Tabla 14 muestra que el modelo de isoterma de Langmuir produjo valores de R^2 que se acercan a la unidad (0.88) en el caso del AM cuando se incrementa la temperatura, comparado con el modelo de Freundlich. La capacidad de adsorción también va en aumento, cuando se incrementa la temperatura, lo cual es un indicador de la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción y que la temperatura es un factor importante sobre la adsorción del AM sobre la CN. El modelo de adsorción de Langmuir (Gimbert, 2008) establece una adsorción máxima, lo que sugiere que una vez que el adsorbato es adsorbido, lo hace ocupando un solo sitio, es decir que la adsorción ocurre en sitios homogéneos específicos, a fin de formar una monocapa saturada de moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente. Además, este modelo asume que no hay impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas. Cabe mencionar que el modelo de Freunlich para AM con la temperatura más alta, tienden a la unidad, casi puede verse como una competencia de mecanismos de adsorción a 40 °C, esto nos indica que el AM podría llevar a cabo los dos modelos de adsorción cuando se aumenta la temperatura, debido a una adsorción por multicapa, sin embargo, para el VM no se muestran tendencias similares con este modelo. El modelo de Temkin está relacionado con el calor de adsorción, el cual tiende a disminuir con el aumento en la cobertura de sitios en la superficie del adsorbente y además considera las interacciones indirectas que pueden ocurrir entre el adsorbato y adsorbente durante el proceso de adsorción.

Tabla 14. Parámetros de modelos de adsorción isotérmico para AM

Isotermas	**Parámetros**	**Temperatura °C**		
		20	**30**	**40**
Langmuir	q_e (mg/g)	80.65	42.92	62.11
	b (L/mg)	0.01	0.02	0.02
	K	8.48	31.41	44.04
	R^2	**0.78**	**0.32**	**0.88**
Freundlich	n	2.02	1.27	3.55
	K_f (mg/g*L* mg) ^1/n)	0.37	0.52	0.17
	R^2	**0.72**	**0.68**	**0.84**
Temkin	B_t (J/mol)	4.79	8.73	8.14
	K_L (L/mg)	1.15	0.59	0.57
	R^2	**0.85**	**0.88**	**0.90**

En la tabla 15 se muestran los parámetros para las isotermas con VM. Resultados similares que el AM se pueden observar con la isoterma de Langmuir, cuando se incrementa la temperatura y también se observó un incremento en la K_f a mayor temperatura, esto también indica que el proceso de adsorción es favorable.

Tabla 15. Parámetros de modelos de adsorción isotérmico para VM.

Isotermas	Parámetros	Temperatura °C		
		20	**30**	**40**
Langmuir	q_e (mg/g)	16.53	43.48	27.32
	b (L/mg)	0.06	0.02	0.04
	K	17.31	37.83	86.34
	R^2	**0.96**	**0.58**	**0.81**
Freundlich	n	2.99	3.87	15.38
	K_f (mg/g*L* mg) ^1/n)	0.39	0.40	0.25
	R^2	**0.85**	**0.82**	**0.54**
Temkin	B_t (J/mol)	3.11	1.91	3.37
	K_L (L/mg)	1.20	3.39	2.03
	R^2	**0.87**	**0.57**	**0.53**

En la Tabla 15 se puede observar que el modelo de Langmuir es el que predomina a baja temperatura y que al aumentar la temperatura no hay ninguna tendencia favorable para el mecanismo de adsorción, esto también se explica por el efecto de la temperatura. El modelo de Freundlich puede estar presente incluso para este colorante si se sigue aumentando la temperatura, lo que puede provocar que ocurra fisiosorción. Este fenómeno se puede demostrar en las imágenes de SEM. Por lo tanto, para el VM a baja temperatura predomina el modelo de monocapa de Langmuir, pero si hay un aumento de la temperatura el modelo que podría predominar sería el de Freundlich provocando que el colorante se adsorbiera como multicapa, pero después de un tiempo ocurrirá la desorción de este. Un estudio similar fue reportado con la adsorción de AM en gusanos de seda (Mohamad Amran Mohd Salleh D. K., 2011) aserrín de cedro y ladrillos triturados (B.K.Nandi, 2009).

7.4.1 Estudio termodinámico

Existen parámetros termodinámicos que son de importancia en el proceso de adsorción, ya que estos nos permiten predecir si el mecanismo del proceso de adsorción ocurre por fisisorción o quimisorción. Estos parámetros incluyen a la entalpía (ΔH°), entropía (ΔS° y energía libre de Gibbs (ΔG°), los cuales se determinan mediante las siguientes ecuaciones y a partir de la intersección y pendiente de Van't Hoff (Farch, 2023).

$$\Delta G° = -RT \ln Kc \qquad (14)$$

$$\ln Kc = \frac{\Delta H°}{RT}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S°}{R} \qquad (15)$$

Donde:

R = constante universal de los gases (8.314 x 10^{-3} kJ/mol/K)

K_c = constante de equilibrio adimensional derivada del coeficiente de distribución dimensional K_d con la dimensión de L/g. K_d a las diferentes temperaturas se obtiene graficando q_e/C_e *Vs* C_e y extrapolando a cero C_e.

La entalpía y entropía se determinan a partir de la ecuación 15 conociendo la pendiente e intersección de la gráfica de ln(K_c) Vs 1/T. Por otra parte, la energía libre de Gibbs se calcula directamente de la ecuación 14 (Chowdhury, 2011).

A continuación, se presentan los valores termodinámicos para ambos colorantes.

Tabla 16. Parámetros termodinámicos para la adsorción de AM y VM con CN.

Azul de metileno			
Temperatura (°C)	**ΔG °**	**ΔH °**	**ΔS °**
20	-21157.32	1097.02344	-2.63475462
30	-23363.13		
40	-17333.87		
Verde malaquita			
Temperatura (°C)	**ΔG °**	**ΔH °**	**ΔS °**
20	-37843.47	-886.473653	4.88967129
30	-41104.03		
40	-44608.57		

Los resultados con valores negativos de ΔG° para ambos colorantes indican que el proceso de adsorción es espontáneo y favorable en ese rango de temperaturas. También se puede observar que para el AM los valore de ΔG° no presentan una tendencia a aumentar o disminuir con el aumento de temperatura, lo que se confirma con el análisis estadístico de anova el cual mostró que la temperatura no afecta significativamente en la eficiencia de remoción.

Sin embargo, los resultados de ΔG° para el VM van en aumento cuando se aumenta la temperatura, lo que nos indica que el proceso de adsorción para VM no es un proceso espontáneo permanente, sino que puede llegar a retardarse por otros factores que afectan a la molécula por efecto de la temperatura, por ejemplo, el efecto estérico de la molécula de VM. Valores positivos de ΔH° indican un proceso de adsorción de naturaleza endotérmica. Mientras valores negativos solo indican que el proceso de adsorción puede ocurrir por fisisorción, lo que ocurre con el VM. El ΔS° es un indicador del desorden de las moléculas en la interfaz de adsorbente y adsorbato (Farch, 2023). Valores negativos de sugieren que

disminuye el desorden de las moléculas del MB o VM, lo que significa que estas moléculas de color se depositan sobre la superficie de CN sin modificar la estructura interna del adsorbente durante todo el proceso de adsorción. Por el contrario, valores positivos de $\Delta S°$ indica que el desorden aumenta por lo que las moléculas pueden adherirse o des adherir a la superficie del adsorbente, es decir que algunas de estas partículas pueden unirse a la CN, pero por poco tiempo para después desunirse. Resultados similares se han obtenido con el carbón activado y VM (Önal, 2006). De estos resultados podemos ver que para el AM el proceso de adsorción ocurre por quimisorción mientras que para el VM ocurre por fisisorción, el cual se rige por interacciones electrostáticas de tipo Van Der Waals los cuales representan enlaces débiles entre VM y CN.

CAPITULO VIII.
RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA ESTANCIA

8.1 Remoción del AM en el BRMp

La figura 12 muestra los caudales de entrada aplicados al BRMp durante las etapas A, B y C, así como los porcentajes de remoción, las cargas superficiales y los flujos de AM (calculados por las ecuaciones 1 y 2), con N_2 en la fase A y B, y luego con H_2 en la fase C. En la etapa A, el color azul desapareció al segundo día de operación y la concentración del afluente disminuyó en los primeros 7-8 días de operación con gas N_2 a una presión de 10 psi (0.68 atm) con una carga superficial de 0.017 ± 0.006 AM (g m^2 /d). El porcentaje de remoción fue 98-99% ± 1.6% y el primer estado estacionario posterior se estableció luego de un período de aproximadamente 22 días, con una tasa de flujo de 0.02 g m^2/d. Aunque se logró un alto porcentaje de eliminación, se cambiaron las condiciones de operación porque el análisis FT-IR (Figura 13a y 13b) no mostró la formación de nuevos picos y los picos principales se conservaron. La fase B se identificó como el período de días en que se cambiaron las condiciones de operación. En esta etapa observamos que la solución incolora del BRMp cambió a azul, se presentaron problemas similares (S.A. Ong, 2005) con un consorcio microbiano que, eliminando AM, y se presentó un proceso de blanqueo. Este fenómeno comienza cuando los microorganismos oxidan una fuente de carbono y liberan electrones que son aceptados por AM. Esto crea una solución incolora que al entrar en contacto con el oxígeno se vuelve a oxidar y provoca un aumento gradual del color. En nuestro sistema BRMp, el oxígeno estaba presente en el medio acuoso, por lo que es posible que después de varios días de funcionamiento, la fuente de carbono se esté agotando y los microorganismos en busca de alimento hagan que se libere oxígeno del agua, provocando la aparición de color. Otro problema que observamos en esta etapa fue que el biorreactor vaciaba la solución y formaba burbujas, podría deberse a que la presión del gas ejercida dentro del BRMp era mayor a la necesaria para la concentración actual de AM en el influente. Esto explica la variabilidad de los resultados durante la fase B con respecto a la concentración de efluentes de AM y los porcentajes de remoción. Por lo tanto, al final de la etapa B, se preparó una nueva solución de AM a una concentración de 11.8 mg/L y se agregó nitrato de potasio (KNO_3) como fuente de nitrógeno a los medios de cultivo. No se utilizó ninguna

fuente adicional de nitrógeno desde el principio en la etapa A ya que la molécula de AM contiene su propia fuente de nitrógeno. Además, se inyectó un inóculo al BRMp (del mismo lugar utilizado anteriormente, río Atoyac, Cholula), y las condiciones se estabilizaron alrededor de 55 aproximadamente. La etapa C inició el día 55 pero se cambió el gas por H_2 a 5 psi (0,34 atm), se modificó el flujo a 0.015 mL/min esta condición se aplicó como etapa de desafío para observar los cambios entre la solución AM y la biomasa formada en las fibras, el BRMp continuó operando en modo continuo. Se alcanzó el estado estacionario y se mantuvo durante 35 días de operación. Los porcentajes de eliminación alcanzaron hasta 98-99% ± 1,6% con una concentración final en el efluente de 0,2 mg/L ± 0,10 mg/L. En esta última etapa, a diferencia de la etapa A, observamos la formación de nuevos picos en el análisis FT-IR (Figura 13c), que se discutirá en la siguiente sección.

Figura 12 Rendimiento de BRMp para las etapas A, B, C. Donde A: representa el estado estacionario 1 con gas N_2. B: alimentación de gas N_2 y menor concentración del influente de AM y C: alimentación de gas H_2. Arriba: Flujo de solución de AM con respecto al tiempo. Medio: Concentraciones de AM influente (círculo gris relleno) y efluente (círculo vacío). Abajo: porcentajes de eliminación de AM (línea continua) en el eje "y" izquierdo. Carga superficial de AM (círculo relleno) y flujo de reducción de AM (círculo vacío) en el eje "y" derecho.

8.2 Análisis de espectroscopia infrarroja

El análisis FT-IR se muestra en la figura 13, que indica bandas anchas a 2830 cm-1 que representan el grupo N-CH_3 de una amina terciaria aromática y están presentes en las figura 13a y 13b. La banda que aparece a 1600 cm-1 representa el grupo C=N, y las bandas observadas a 1450–1550 cm-1 representan los grupos C = C aromáticos que se estiran, mientras que las bandas a 1360–1310 cm-1 representan el grupo C–N de aminas terciarias

aromáticas. La figura 13b representa la muestra que se analizó durante la etapa A (figura 12) cuando se alimentó N_2 a través de las fibras y tenía bandas de 1450-1550 cm-1, 1600 cm-1 y un ligero desplazamiento hacia la derecha. Aún más importante, las bandas de aminas terciarias se preservaron durante la alimentación de gas N_2 en el BRMp, no observamos la formación de un nuevo pico y confirmamos que solo se produjo la decoloración del AM. En la figura 13c desaparecieron los picos más importantes como se observa en la Tabla 17, y se detectó la presencia del pico a 1000-1100 cm^{-1} y sugirió la presencia de una amina alifática. La formación de esta banda también está relacionada con el mecanismo de reacción propuesto en la figura 14. Estos derivados desmetilados también se informaron en la decoloración y degradación de AM con enzimas peroxidasa como Lip (Ferreira-Leitão, 2007). También se ha informado que otros tipos de enzimas peroxidasa degradan el colorante naranja azometilo (Chiong, 2016).

En general, las peroxidasas se han utilizado en numerosos colorantes para su degradación ya que el proceso de catálisis incluye la ruptura de enlaces carbono-carbono, dimerización fenólica, orto-dimetilación, N-metilación e hidroxilación. Cabe señalar que durante la etapa A y B (figura. 12) observamos únicamente decoloración, a diferencia de la etapa C, donde se formaron las nuevas bandas que pueden indicar la presencia de aminas alifáticas, un signo de biodegradación.

Figura 13. FT-IR de muestras de AM donde: (a) blanco de AM (b) muestra tomada en el momento de la decoloración de AM con gas N_2 (c) muestra tomada durante el tratamiento del colorante de AM con gas H_2.

Tabla 17. Características espectrales de muestras de AM por FT-IR en las diferentes fases de operación del BRMp

Picos de IR	Número de onda (cm^{-1})			Señales observadas
1	Blanco AM	Muestra tomada con tratamiento de N2	Muestra tomada con tratamiento de H2	
2	2830	2830	Desapareció	Amina aromática terciaria N-CH_3
3	1600	1600	Desapareció	Estiramientoo de C=N
4	1450-1550	1450-1550	Desapareció	Estiramiento de C = C aromático
5	-	-	1000-1100	Amina alifática

Figura 14. Vía de degradación propuesta para el AM en presencia de enzimas oxidorreductoras.

CAPITULO 10. CONCLUSIONES

Se identificaron los grupos funcionales tales como amino, carboxilo, fosfato principalmente, en la cáscara de nuez, los cuales fueron identificados mediante la técnica de FT-IR. La presencia de estos grupos favorece la adsorción de colorantes catiónicos como el AM y VM.

El punto de carga cero fue de 7.2, el cual es un indicador de las cargas de grupos funcionales que posee en la estructura del CN, lo cual nos sugiere que la cáscara de nuez puede usarse directamente sin tener que modificarla químicamente para mejorar la adsorción. Esto quiere decir que, el adsorbente funcionó en el rango de pH normal de 7.0 y esto fue a temperatura ambiente, lo que se traduce en la reducción de gastos de operación, reducción de materiales y equipos de operación.

El análisis estadístico sugirió que la capacidad de remoción es mejor cuando se trabaja a niveles bajos de temperatura, dosis del adsorbente y agitación para el AM y para el VM sugiere que la temperatura sea en nivel alto. Los alcanzaron porcentajes de remoción de hasta 95% para el AM a ambas temperaturas, mientras que el VM alcanzó hasta 91% a niveles bajos.

La cinética de adsorción sugirió un modelo de pseudo segundo orden para AM mientras que para VM sugirió pseudo segundo orden que después cambia a primer orden. La capacidad máxima de adsorción para AM con CN fue de 80 mg/g y para VM de 44 mg/g alcanzada en un tiempo máximo de 2 h.

El modelo isotérmico de adsorción para el AM sugirió un modelo de monocapa, mientras que para VM puede ocurrir primero como monocapa seguido de multicapa. El estudio termodinámico indicó que para AM el mecanismo de adsorción ocurre como un proceso espontáneo, endotérmico y aleatorio. No así con el VM el cual representa proceso aumenta el desorden lo que es indicio de mecanismo de adsorción por fisisorción.

CAPITULO 10. CONCLUSIONES DE ESTANCIA

El estudio demuestra que cuando se utiliza H_2 en lugar de N_2 en el BRMp se puede alcanzar hasta una reducción en la remoción del colorante del 99%, lo cual se observa en la tercera etapa en la cual se logró obtener una estabilización de las variables en el biorreactor.

La configuración del BRMp y los parámetros óptimos para la decoloración y degradación del AM fueron a 0.37 atm de H_2, HTR de y un flujo de 0.015 mL/min los cuales permanecieron estables después de un tiempo de 30 días.

El hallazgo más importante es que la BRMp logra la reducción casi completa de AM empleando el H_2 como agente reductor ya que se produce la decoloración seguida de una degradación de la molécula, lo cual que puede comprobar con los análisis de FT-IR.

CAPÍTULO 11. RECOMENDACIONES

Existen muchas ventajas al utilizar residuos agrícolas, por lo que se debe considerar los siguientes puntos.

Condiciones de operación: Se recomienda seguir estudiando el efecto de la presión, temperatura, viscosidad, concentración del efluente en el flujo de entrada y salida de la solución inicial de operación.

Tratamiento de residuos: se demostró que el adsorbente que se utilizó para este estudio, funcionó favorablemente a un pH normal cercano al 7 y a una temperatura baja lo cual minimiza gastos en el proceso de adsorción. Esto quiere decir que no fue necesario darle un tratamiento con ácidos o con bases para cambiar el pH de la superficie, por lo tanto, también se puede sugerir reciclarlo, que se pueda incorporar en varios ciclos para futuras investigaciones.

Optimización de las condiciones de adsorción: es necesario seguir estudiando las condiciones óptimas, de tal manera que estas se acerquen a las condiciones del agua contaminada normal, ya que esto implicará un costo mínimo en el proceso.

Selección de los adsorbentes: Esto involucra conocer los elementos estructurales de los adsorbentes, el tipo de enlaces, el tamaño de los poros, el área superficial, grupos funcionales, así como las isotermas de adsorción aplicadas, etc.

Sistemas discontinuos, semicontinuos y continuos: los estudios reportados utilizan el sistema por lotes. Sin embargo, los sistemas continuos a gran escala podrían ser el objetivo de muchas empresas para tratar los residuos. La recomendación es iniciar la absorción por lotes, pero con la mira en moverse al sistema continuo.

Modelado y software: se recomienda el uso de tecnología con fines de ahorrar tiempo y esfuerzo, ya que, conociendo las propiedades de los residuos biológicos, se podría definir información básica para que un software pueda predecir los resultados. Esto podría ayudar a moverse a un escalamiento de forma eficiente.

CAPÍTULO 12. BIBLIOGRAFIA

A. Kumar, H. J. (2016). *Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column,* (Vol. 137). J. Cleaner Prod. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.177

A. Mishra, M. B. (2006). *Removal of dyes by biodegradable flocculants: a lab scale investigation,* (Vol. 41). Sep. Sci. Technol. doi:10.1080/01496390500526110

A. Mishra, M. B. (2006). *The flocculation performance of Tamarindus mucilage in relation to removal of vat and direct dyes* (Vol. 97). Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2005.04.049

A.-A. Pelaez-Cid, A.-M. H.-G.-V.-H. (2016). *Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization* (Vol. 181). J. Environ. Manage. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.026

A.B. dos Santos, F. C. (2007). *Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology,* (Vol. 98). Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.026

A.C. Gomes, L. F. (2012). *Oxidation rates of two textile dyes by ozone: effect of pH and competitive kinetics* (Vols. 189-190). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2012.02.051

A.ElNemr, O.-S. (2009). *Removal of direct blue- 86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel.* J.Hazard.Mat. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.060

Ahmad, A. H. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. *J. Hazard. Mater, 141,* 70-76. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.094

Aksu, Z. (2005). *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review.* (Vols. 40(3–4),). Process Biochemistry. doi:10.1016/j.procbio.2004.04.008

Aliabadi, H. S. (2018). *Triethoxysilylpropylamine modified alkali treated wheat straw: an efficient adsorbent for methyl orange adsorption.* (Vols. 52 (1–2)). Cellul. Chem. Technol. .

Aly, S. D. (1981). *Adsorption Processes for Water Treatment.* Massachusetts, USA: Betterworth Publications.

Aly, S. D. (1981). Adsorption Processes for Water Treatment, Betterworth Publications, Stoneharm,.

Anastopoulos, I. B. (2017). *A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater* (Vol. 240). J. Mol. Liq. doi:10.1016/j.molliq.2017.05.063

Arrieta, A. A., Reales, H. L., Gil, J. G., & Moreno, D. G. (2018). *Adsorption of methylene blue using cassava peels (Manihot esculenta) modified with oxalic acid* (Vol. 31(2)). Bucaramanga (Colombia).: rev.ion. doi:10.18273/revion. v31n2-2018007

Axelband, J. L. (2017). Utilization of Methylene Blue in the Setting of Hypotension Associated with Concurrent Renal and Hepatic Failure: A Concise Review. *International Journal of Academic Medicine, 3,* 101-111. doi:10.4103/IJAM.IJAM_88_16

Axelband, J. L. (2017). *Utilization of Methylene Blue in the Setting of Hypotension Associated with Concurrent Renal and Hepatic Failure: A Concise Review.* (Vol. 3). International Journal of Academic Medicine. doi:http://www.ijam-web.org/text.asp?2017/3/3/101/204970

Ayawei N., E. A. (2015). Adsorption of congo red by Ni/Al-CO3: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Chemistry, 31,* 1307-1318. doi:10.13005/ojc/310307

Ayawei N., H. J. (2005). Rhizophora mangle waste as adsorbent for metal ions removal from aqueous solution. *European Journal of Scientic Research, 9,* 21. doi:10.1002/cbdv.200590095

Aydin, H. B. (2009). *Utilization of walnut shells (Juglans regia) as an adsorbent for the removal of acid dyes.* (Vols. 2,). Desalination and Water Treatment. doi:10.5004/dwt.2009.251

Ayhan, D. (2009). *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review,*. J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.114.

B. Royer, N. C. (2009). *Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and equilibrium study,* (Vol. 164). J. Hazard. Mater.,. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.028

B.G. Prakash Kumar, L. M. (2005). *Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubber wood sawdust (Hevea brasiliensis) using different activation methods,* (Vol. 126). J. Hazard. Mater.,. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.043

B.H. Hameed. (2009). *Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent* (Vol. 162). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.045

B.H. Hameed, D. M. (2008). *Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (Citrus grandis) peel in a batch system* (Vol. 316). Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.08.033

B.K.Nandi, A. P. (2009). *Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies* (Vol. 42). Appl. Clay Sci. doi:10.1016/j.clay.2008.03.015

B.Y. Shi, G. L. (2007). *Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species* (Vol. 143). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.076

Banerjee S., D. M. (2005). Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. *Bioresour. Technol, 96*, 1919-1928. doi:10.1016/j.biortech.2005.01.039

Banerjee, M. B. (2018). Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. *Process. Saf. Environ. Prot., 116*, 693–702. doi:10.1016/j.psep.2018.03.037

Batzias F.A., S. D. (2004). Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *J. Hazard. Mater, 114*, 167-174. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.014

Bincy Rose Vergis, R. H. (2018). *Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic CuFe2O4 nano-adsorbent synthesized by one pot solution combustion method*, (Vol. 8). J. Nanostructure in Chemistry. doi:10.1007/s40097-017-0249-y.

Boparai H. K., J. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials, 186*, 458-465. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.029

Bosoy, D. A. (2017). *Utilization of methylene blue in the setting of hypotension associated with concurrent renal and hepatic failure: A concise review.* (Vols. 3(2),). International Journal of Academic Medicine. doi:10.4103/IJAM.IJAM_88_16

Browski, D. A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science, 93*, 135-224. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8

C. Gabaldon, P. M. (2000). *Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems,* (Vol. 35). Sep. Sci. Technol.,. doi:10.1081/SS-100100209

C. Miranda Rde, B. G.-M. (2013). *Biotreatment of textile effluent in static bioreactor by Curvularia lunata URM 6179 and Phanerochaete chrysosporium URM 6181,* (Vol. 142). Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2013.05.066

C. Ruden. (2007). *Acrylamide and cancer risk - expert risk assessments and the public debat* (Vol. 42). J. Food Chem. Toxicol. doi:10.1016/j.fct.2003.10.017

C. Senthamarai, P. K. (2013). *Adsorption behavior of methylene blue dye onto surface modified Strychnos potatorum seeds* (Vol. 32). Env. Prog. Sustain. Energy. doi:10.1002/ep.11673

C. Tien. (1994). *Adsorption Calculations and Modeling.* Boston,: Butterworth-Heinemann. doi:10.1016/C2009-0-26911-X

C. Vidya, C. M. (2017). *Hazard free green synthesis of ZnO nano-photo-catalyst using Artocarpus Heterophyllus leaf extract for the degradation of Congo red dye in water treatment applications,* (Vol. 5). J. Environ. Chem. Eng. doi:10.1016/j.jece.2017.05.058.

C. Vidya, C. M. (2017). *Hazard free green synthesis of ZnO nano-photo-catalyst using Artocarpus Heterophyllus leaf extract for the degradation of Congo red dye in water treatment applications,* (Vol. 5). J. Environ. Chem. Eng. doi:10.1016/j.jece.2017.05.058.

C.L. Mantell. (1951). *Adsorption.* New York,: McGraw-Hill Book Company.

Calvete, T. L. (2009). *Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.* (Vol. 155). Chem. Eng. J. . doi:10.1016/j.cej.2009.08.019.

Chen, X.-G. L.-S.-T.-P.-B. (2012). *Adsorption of methylene blue by rice hull ash.* (Vols. 47(1),). Separation Science and Technology. doi:10.1080/01496395.2011.606865

Cheung C., P. J. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research, 35 (3),* 605-612. doi:10.1016/S0043-1354(00)00306-7

Cheung, C. W. (2001). *Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char.* (Vols. 35(3),). Water Research,. doi:10.1016/S0043-1354(00)00306-7

Chiong, T. L. (2016). *Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant-based peroxidase enzymes.* (Vols. 4(2),). Journal of Environmental Chemical Engineering,. doi:10.1016/j.jece.2016.04.030

Chowdhury, S. M. (2011). *Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk.* (Vols. 265(1–3),). Desalination,. doi:10.1016/j.desal.2010.0

Cooney, D. O. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment.* CRC Press,.

Crini G., B. P. (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., 33,* 399-447. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001

Crini, G. &.-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.* (Vols. 33(4),). Progress in Polymer Science, . doi: https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001

Crini, G. (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review,* (Vol. 97). Bioresource Technology,.

Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). *Adsorption-oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment.* Berlin, Germany,: In Green Adsorbents for Pollutant Removal, Springer.

D. Ge, Z. Z. (2016). *Degradation of methyl orange by ozone in the presence of ferrous and persulfate ions in a rotating packed bed,* (Vol. 146). Chemosphere,. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.12.058

D. Pathania, S. S. (2017). *Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast,* (Vol. 10). Arab. J. Chem. . doi:10.1016/j.arabjc.2013.04.021.

D. Tian, Z. X. (2019). *Micro–mesoporous carbon from cotton waste activated by FeCl3/ZnCl2: preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T,* (Vol. 269). J. Solid State Chem.,. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.035

Dahri, M. K. (2014). *Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies* (Vol. 2). J. Environ. Chem. Eng. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.008

Daneshvar N., A. M. (2007). Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae Cosmarium sp. *Bioresource technology, 98 (6)*, 1176-1182. doi:10.1016/j.biortech.2006.05.025

E. Altintig, G. A. (2016). *Preparation and characterization of the antibacterial efficiency of silver loaded activated carbon from corncobs,* (Vol. 304). Surf. Coat. Technol.,. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.06.077

E. Gunasundari, P. K. (2017). *Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (Spirulina platensis),* (Vol. 56). J. Ind. Eng. Chem.,. doi:10.1016/j.jiec.2017.07.005

E. Razo-Flores, M. L. (1997). *Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions,* (Vol. 36). Water Sci. Technol.,. doi:10.1016/S0273-1223(97)00508-8

Eren Z., A. F. (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination, 194*, 1–10. doi:10.1016/j.desal.2005.10.022

F. Batzias, D. S. (2009). *Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems* (Vol. 148). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2008.09.025

F. Zhang, X. C. (2016). *High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal,* (Vol. 509). Colloids Surf. A. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.09.059

F.M. Zhang, J. K. (1999). *Decolourisation ofcotton bleaching effluent with wood rotting fungus* (Vol. 33). Water Res. doi:10.1016/S0043-1354(98)00288-7

F.P. Zee van der, G. L. (2001). *Azo dye decolourisation by anaerobic sludge* (Vol. 44). Chemosphere. doi:10.1016/S0045-6535(00)00270-8

Farch, S. Y. (2023). *Application of walnut shell biowaste as an inexpensive adsorbent for methylene blue dye: Isotherms, kinetics, thermodynamics, and modeling* (Vol. 10(1)). Separations. doi:10.3390/separations10010060

Fatma Bouaziza, M. K. (2017). Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: Kinetic study and equilibrium isotherms. *International Journal of Biological Macromolecules, 105*, 56–65. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.06.106

Fernández-Agulló, A. e. (2013). *Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (Juglans regia L.) green husk extracts.* (Vol. 42). Industrial Crops and Products. doi:10.1016/j.indcrop.2012.05.021

Ferreira-Leitão, V. S. (2007). *Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: Comparison to reported methods.* (Vol. 74(1)). Dyes and Pigments. doi:10.1016/j.dyepig.2006.02.002

Figen Gündüz, B. B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids, 243,* 790-798. doi:10.1016/j.molliq.2017.08.095

Forgacs E., T. C. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international, 30 (7),* 953-971. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001

Fu, Y. V. (2001). *T. Fungal decolourization of wastewaters: a review.* (Vol. 79). Bioresour Technol. doi:10.1016/S0960-8524(01)00028-1

G. Crini. (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review* (Vol. 97). Bioresour. Technol.,. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001

G. Karaçetin, S. S. (2014). *Adsorption of methylene blue fromaqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride,* (Vol. 110). J. Anal. Appl. Pyrolysis. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.006

G. Vijayaraghavan, T. S. (2011). *Application of plant based coagulants for wastewater treatment* (Vol. 1). Int. J. Adv. Eng. Res. Stud.

Gallo-Cordova, A. S.-G.-F. (2017). *Comparison of the adsorption capacity of organic compounds present in produced water with commercially obtained walnut shell and residual biomass.* (Vols. 5,). Journal of Environmental Chemical Engineering. doi:10.1016/j.jece.2017.07.052

Ghouti-Al, M. S. (2019). Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environ. Technol. Innov, 16 (100488),* 1-11. doi:10.1016/j.eti.2019.100488

Gimbert, F. M.-C.-M. (2008). *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis.* (Vols. 157(1),). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.12.072

Ginimuge, P. R. (2010). *Methylene blue: revisited.* (Vol. 26). Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology.

Godini, H. e. (2016). *Water polishing of phenol by walnut green hull as adsorbent: an insight of adsorption isotherm and kinetic.* (Vol. 6). Journal of Water Reuse and Desalination. doi:10.2166/wrd.2016.068

Gómez V., L. M. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removalusing activated carbon. *Chemosphere, 69*, 1151-1158. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.076

Gondhalekar, S. C. (2015). *Biosorption of cadmium metal ions on raw and chemically modified walnut shells.* (Vol. 34). Environmental Progress & Sustainable Energy . doi:10.1002/ep.12161

Gong R., L. M. (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *J. Hazard. Mater, 121*, 247-250. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.01.029

Gűnay A., A. E. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials, 146*, 362-371. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.034

Gupta V.K., J. R. (2007). Removal of Reactofix Golden Yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—an agricultural waste. *J. Hazard. Mater., 142*, 443-448. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.08.048

Gupta V.K., J. R. (2007). Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques. *J. Colloid Interf. Sci., 307*, 326-332. doi:10.1016/j.jcis.2006.12.003

Gupta, M. A. (2010). Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. (344, Trad.) *J. Colloid Interface Sci.*, 497-507. doi:10.1016/J.JCIS.2010.01.007

Gupta, V. C. (2009). *Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—A review,* (Vol. 39). Critical Reviews in Environmental Science and Technology,. doi:10.1080/10643380801977610

H. Ait Ahsaine, M. Z. (2018). *Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling* (Vol. 8). Materials Today Chemistry. doi:10.1016/j.mtchem.2018.03.004

H. Li, S. L. (2016). *Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process* (Vol. 494). Colloids Surf. A. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.01.048

H.M.F. Freundlich. (1906). *Over the adsorption in solution* (Vol. 57A). Z. Phys. Chem.

H.P., Z. S.-B. (2011). *Interactions between perchlorate and nitrate reductions in the biofilm of a hydrogen-based membrane biofilm reactor,* (Vol. 45 (23)). Environ. Sci. Technol.

H.S. Rai, M. B. (2005). *Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment,* (Vol. 35). Environ. Sci. Technol. doi:10.1080/10643380590917932

Hamdaoui, Q. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater, 135,* 264-273. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.062

Hameed B. H., M. D. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent:Coconut (Cocos nucifera) bunch waste, Coconut (Cocos nucifera) bunch waste,. *J. Hazard. Mater, 158,* 65-72. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.034

Hameed B.H., E.-K. M. (2008). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *J. Hazard. Mater, 154,* 237-244. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.017

Hameed B.H., E.-K. M. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *J. Hazard. Mater, 154,* 639-648. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.081

Hasan M., A. A. (2008). Adsorption of reactive dye onto cross- linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Eng. J, 136,* 164-172. doi:10.1016/j.cej.2007.03.038

Hema, M. A. (2007). *Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes on to acid activated low cost carbon* (Vol. 2). Int. J. Phys. Sci.

Ho, Y. (2006). *Review of second-order models for adsorption systems.* (Vol. 136(3)). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043

I. Langmuir. (1918). *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum,* (Vol. 40). J. Am. Chem. Soc. .

I.A.W. Tan, A. A. (2008). *Adsorption of basic dye on high surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium,kinetic and thermodynamic studies,* (Vol. 154). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.031

I.A.W. Tan, A. A. (2008). *Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon,* (Vol. 318). Colloids Surf. A. doi:org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.018

I.A.W.Tan, B. (2007). *Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon* (Vol. 127). Chem.Eng.J. doi:10.1016/j.cej.2006.09.010

I.N. Najm, V. S. (1991). *Using powdered activated carbon: a critical review,* (Vol. 83). Am. Water Works Assoc.,. doi:10.1002/j.1551-8833.1991.tb07087.x

J. Chung, B. E. (2007). *Bio-reductive dechlorination of 1,1,1-trichloroethane and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor.* (Vol. 97). Biotechnol. Bioeng. doi:10.1002/bit.21212

J. Chung, B. R. (2007). *Bio-reductive dechlorination of 1, 1, 1-trichloroethane and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor,* (Vol. 97(1)). Biotechnol. Bioen.

J. Sánchez-Martína, M.-V.-H. C.-F. (2010). *Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (MethyleneBlue)from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studie* (Vol. 174). J. Hazard.Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.008

J. Wu, H. D. (2008). *Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone* (Vol. 142). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2007.11.019

J.B. Parsa, S. N. (2012). *Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods* (Vol. 98). Sep. Purif. Technol. doi:10.1016/j.seppur.2012.06.041

J.W. Lee, S. C. (2006). *Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes* (Vol. 69). Dyes Pigm. doi:10.1016/j.dyepig.2005.03.008

Jacob J.M., K. C. (2018). Biological approaches to tackle heavy metal pollution: a survey of literature. *J. Environ Manag., 217*, 56-70. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.077

Jawad A.H., K. A. (2018). Applicability of dragon fruit (Hylocereus polyrhizus) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Desal. Water Treat., 109*, 231-240. doi:10.5004/dwt.2018.21976

Jumasiah, A. C. (2005). *Adsorption of basic dye onto palmkernel shell activated carbon: sorption equilibriumand kinetics studies* (Vol. 186). Desalination. doi:10.1016/j.desal.2005.05.015

K.A. Adegoke, O. B. (2015). *Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents* (Vol. 12). Water Resour. Ind. doi:10.1016/j.wri.2015.09.002

K.G. Bhattacharyya, A. S. (2003). *Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder* (Vol. 57). Dyes Pigm. doi:10.1016/S0143-7208(03)00009-3

K.K. Panda, A. M. (2014). *Ozone oxidation kinetics of Reactive Blue 19 anthraquinone dye in a tubular in situ ozone generator and reactor: modeling and sensitivity analyses,* (Vol. 255). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2014.06.071

K.L. Tan, B. H. (2017). *Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions,* (Vol. 74). J. Taiwan Inst. Chem. Eng. doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024

K.V. Brungesh, B. N. (2015). *Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution onto a mesoporous carbonaceous material prepared from naturally occurring Pongamia pinnata seeds,* (Vol. 5). J. Environ. Anal. Toxicol. doi:10.4172/2161-0525.1000330.

Kamar, F. N. (2015). *Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution using Walnut Shells as Low-Cost Adsorbent Materials.* (Vol. 66). Revista de Chimie .

Kang, C. Z. (2018). *Adsorption of Basic Dyes Using Walnut Shell-based Biochar Produced by Using Walnut Shell-based Biochar Produced by Hydrothermal Carbonization.* (Vol. 34). Chemical Research in Chinese Universities . doi:10.1007/s40242-018-8018-0

Karaçetin G., S. S. (2014). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis, 110*, 270-276. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.006

Karagöz S., T. T. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Biores. Technol., 99*, 6214-6222. doi:10.1016/j.biortech.2007.12.019

Karbowska, B. K. (2019). *Sorption of Thallium on Walnut Shells and its Enhancement by the Lignosulfonate-Stabilized Gold Colloid.* (Vol. 28). Polish Journal of Environmental Studies. doi:10.15244/pjoes/86217

Kumar K. V., R. V. (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of colloid and interface science, 284 (1)*, 14-21. doi:10.1016/j.jcis.2004.09.063

Kumara G.C., M. P. (2012). Sarma. Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by Aspergillus sp. isolated from Ladakh. *Process biochemistry, 47 (9)*, 1388-1394. doi:10.1016/j.procbio.2012.05.015

L. Lian, L. G. (2009). *Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite* (Vol. 161 (1)). Journal of hazardous materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.063

L. Meili a, P. L. (2019). *Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling.* (Vol. 141). Progress in Biophysics and Molecular Biology. doi:10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011

L. Tan, S. N. (2013). *Aerobic decolorization and degradation of azo dyes by growing cells of a newly isolated yeast Candida tropicalis TL-F1* (Vol. 138). Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.183

L.C.A. Oliveira, E. P. (2009). *Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl3 and ZnCl2 as activating agents* (Vol. 165). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.064.

L.-G. Wang, G.-B. Y. (2011). *Adsorptive removal of direct yellow 161dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals* (Vol. 274). Desalination. doi:10.1016/j.desal.2011.01.082

L.S. Oliveira, A. F. (2008). *Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters* (Vol. 155). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.093

Lagergren, S. (1898). *Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakad.* Handl.

Laidler K.J., M. J. (2003). *Physical Chemistry.* Boston, 2003.: Houghton Mifflin.

Lakshmi U.R., S. V. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J. Environ. Manage, 90*, 710-720. doi:10.1016/j.jenvman.2008.01.002

Leyva-Ramos, R. (2007). *Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en fase líquida, En sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones.* Bogotá, Colombia: Ediciones Uniandes.

Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., & Shao, W. (2008). *Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel.* (Vol. 317). Colloids Surf. doi:10.1016/j.colsurfa.20.07.11.031

Liang, J., Wu, J., Li, P., Wang, X., & Yang, B. (2012). *Shaddock peel as a novel low-cost adsorbent for removal of methylene blue from dye wastewater.* (Vols. 39(1–3),). Desalination and Water Treatment,. doi:10.1080/19443994.2012.669160

Lu, G. e. (2018). *Efficacy and Safety of Methylene Blue in the Treatment of Malaria: A Systematic Review* (Vol. 16). BMC Medicine. doi:https:// doi.org/10.1186/s12916-018-1045-3

Lu, G. e. (2018). *Efficacy and Safety of Methylene Blue in the Treatment of Malaria: A Systematic Review.* (Vol. 16). BMC Medicine. doi:10.1186/s12916-018-1045-3

M. Ahmedna, W. M. (2004). *The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals* (Vol. 38). Water Res. doi:10.1016/j.watres.2003.10.047

M. Ghaedi, F. A. (2016). *Central composite design and genetic algorithm applied for the optimization of ultrasonic-assisted removal ofmalachite green by ZnO Nanorod-loaded activated carbon,* (Vol. 167). Spectrochim. Acta. doi:10.1016/j.saa.2016.05.025

M. Ghasemi, S. M. (2016). *Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalizedactivated carbon with high adsorption capacity for malachite green dye,* (Vol. 213). J. Mol. Liq. doi:10.1016/j.molliq.2015.09.048

M. Hema, S. (2007). *Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon* (Vol. 2). Int. J. Phys. Sci.

M. Jayapal, H. J. (2018). *Sequential anaerobic-aerobic treatment using plant microbe integrated system for degradation of azo dyesand their aromatic amines by-products,* (Vol. 354). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.04.050

M. Lanzetta, C. D. (1998). *Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw* (Vol. 44). J. Anal. Appl. Pyrolysis. doi:10.1016/S0165-2370(97)00079-X

M. Rajabi, B. M.-g. (2016). *Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: determination of equilibrium and kinetics parameters,* (Vol. 34). J. Ind. Eng. Chem. doi:10.1016/j.jiec.2015.11.001

M. Senthilkumar, M. M. (2007). *Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone* (Vol. 72). Dyes Pigm. doi:10.1016/j.dyepig.2005.08.019

M. Shanker, T. (2012). *Adsorption of reactive dye using low cost adsorbent: cocoa(Theobroma Cacao) Shell* (Vol. 1). World J.Appl.Environ.Chem.

M. Sundrarajan, G. V. (2007). *Ozonation of lightshaded exhausted reactive dye bath for reuse* (Vol. 75). Dyes Pigm.

M.A.M. Salleh, D. M. (2011). *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review* (Vol. 280). Desalination. doi:10.1016/j.desal.2011.07.019

M.K. Sharma, R. S. (2000). *Rec effect of certain textile dyes in Bacillus subtilis* (Vol. 465). Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen. doi:10.1016/S1383-5718(99)00201-6.

M.M. Mohamed. (2004). *Acid dye removal: comparison of surfactant modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk* (Vol. 272). J. Colloid Interface Sci. doi:10.1016/j.jcis.2003.08.071

Ma, L. J. (2018). *Microwave-hydrothermal treated grape peel as an efficient biosorbent for methylene blue removal.* (Vols. 15 (2),). Int. J. Environ. Res. Publ. Health. doi:10.3390/ijerph15020239

Malik, P. K. (2003). *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of Acid Yellow 36.* (Vol. 56(3)). Dyes and Pigments. doi:10.1016/S0143-7208(02)00159-6

Malik, P. K. (2004). *Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics.* (Vols. 113(1–3)). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.05.022

Mani, S. C. (2019). *Textile wastewater dyes: toxicity profile and treatment approaches. In: Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management.* Singapore: Springer. doi:10.1007/978-981-10-8669-4_11

Mashkoor, F. &. (2018). *Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using Tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent.* (Vol. 8). Scientific Reports. doi:10.1038/s41598-018-26655-3

McKay G., H. Y. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem, 34*, 451-465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5

McLaughlin, G. D. (1946). *The Chemistry of Leather Manufacture.* (Vol. 50). Journal of Physical Chemistry. doi:10.1021/j150448a012 (1946).

Mingyu Liu, X. L. (2019). *Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red* (Vol. 5). Bioresource Technology Reports. doi:10.1016/j.biteb.2018.11.006

Miyah Y., L. A. (2018). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. *Surfaces and Interfaces, 11*, 74–81. doi:10.1016/j.surfin.2018.03.006

Miyah, Y. L. (2018). *Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies* (Vol. 11). Surf. Interface. doi:10.1016/j.surfin.2018.03.006

Mohamad Amran Mohd Salleh, D. K. (2011). *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review* (Vol. 280). Desalination. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019

Mohamad Amran Mohd Salleh, D. K. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination, 280*, 1–13. doi:10.1016/j.desal.2011.07.019

Mohamad Amran Mohd Salleh, D. K. (2011). *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.* (Vol. 280). Desalination.

Mohammad Kashif Uddin, A. N. (2020). Walnut shell powder as a low cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology. *Scientific Reports Naturereserach*. doi:10.1038/s41598-020-64745-3

Munagapati, V. Y. (2018). *Removal of anionic dyes (reactive Black 5 and Congo red) from aqueous solutions using banana peel powder as an adsorbent.* (Vol. 148). Ecotoxicol. Environ. Saf. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.10.075

N. Ayawei, S. S. (2015). *Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution* (Vol. 5). Open Journal of Physical Chemistry. doi:10.4236/ojpc.2015.53007

N. D. Shooto, N. A. (2016). *Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution* (Vol. 28). Asian Journal of Chemistry.

N. Tahir, H. B. (2017). *Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption* (Vol. 94). Int. J. Bio. Macromol. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.10.013

N.A. Oladoja. (2015). *Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations* (Vol. 6). J. Water Process. Eng. doi:10.1016/j.jwpe.2015.04.004

N.K. Pazarlioglu, R. U. (2005). *Biodecolourization of Direct Blue 15 by immobilized Phanerochaete chrysosporium* (Vol. 40). Process Biochem. doi:10.1016/j.procbio.2004.07.005

Nandi B.K., G. A. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci., 42*, 583-590. doi:10.1016/j.clay.2008.03.015

Neha Gupta, A. K. (2016). *Application of potato (Solanum tuberosum) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution.* Arabaian Journal of Chemistry. doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.021

Noroozi B., S. G. (2007). Equilibrium kinetics adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa. *J. Hazard. Mater, 139*, 167-174. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.021

Ofomaja, A. (2008). *Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose* (Vol. 40). Biochem. Eng. doi:10.1016/j.bej.2007.11.028

Ofomaja, A. (2008). Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose. *Biochem. Eng. J, 40*, 8-18. doi:10.1016/j.bej.2007.11.028

Önal Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater, 137*, 1719-1728. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.036

Önal, Y. A.-B.-Ö. (2006). *Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite.* (Vols. 128(2–3)). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.055

Oz, G. L. (2012). *Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system.* (Vol. 31). Medicinal Research Reviews. doi:10.1002/med.20177

P. Nigam, G. A. (2000). *Physical removal of textile dyes from effluents and solidstate fermentation of dye-adsorbed agricultural residues* (Vol. 72). Bioresour. Technol. doi:10.1016/S0960-8524(99)00123-6

P.A.M. Mourao, P. C. (2006). *Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork* (Vol. 44). Carbon. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.015

P.J.M. Carrott, P. M. (2005). *Separating surface and solvent effects and the notion of critical adsorption energy in the adsorption of phenolic compounds by activated carbons,* (Vol. 21). Langmuir.

P.K. Malik. (2004). *Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics* (Vol. 113). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.05.022

P.R. Yaashikaa, P. K. (2019). *Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants,*. Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2019.122030.

P.S. Kumar, S. V. (2018). *Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: kinetic and isotherm modelling* (Vol. 250). Bioresour.Technol. doi:10.1016/j.biortech.2017.11.097

Pehlivan, E. &. (2008). *Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell.* (Vol. 155). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.148

Poghossian, A. (1997). *Determination of the pHpzc of insulators surface from capacitance voltage characteristics of MIS and EIS structures* (Vol. 44). Sensor. Actuator. B-Chem. doi:DOI:10.1016/S0925-4005(97)00156-1

Poghossian, A. (1997). Determination of the pHpzc of insulators surface from capacitance voltage characteristics of MIS and EIS structures, Sensor. *Actuator B-Chem., 44*, 551. doi:10.1016/S0925-4005(97)00156-1

Ponnusami V., G. V. (2009). Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (Delonix regia) plant leaf powder: Multivariate regression analysis. *Journal of Hazardous Materials, 169*, 119-127. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.066

Ponnusami V., V. S. (2008). Guava (Psidium guajava) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials, 152*, 276-286. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.107

Q. Zhu, G. M. (2016). *Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 1: adsorption performance and PFG-NMR studies,* (Vol. 306). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2016.07.039.

Q.Y. Yue, B. G. (2008). *Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater* (Vol. 152). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.089

R. Coşkun, A. Y. (2017). Removal of Methylene Blue Using Fast Sucking Adsorbent. *Volume 8*(Issue 2,), Page 398-409.

R. Gong, X. (2008). *Comparative study of methylene blue sorbed on crude and monosodium glutamate functionalized sawdust* (Vol. 54). J. Health Sci. doi:10.1248/jhs.54.623

R. Han, D. (2008). *Use of rice husk for the adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode* (Vol. 99). Bioresour.Technol. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.027

R. Kant. (2012). *Textile dyeing industry an environmental hazard* (Vol. 4). doi:10.4236/ns.2012.41004

R. Malik, D. S. (2007). *Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon* (Vol. 27 (9)). Waste management. doi:10.1016/j.wasman.2006.06.009

R. Sani, U. B. (1999). *Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp.* (Vol. 24). Enzyme Microbial. Technol.,. doi:10.1016/S0141-0229(98)00159-8

R.R.V. Hemavathy, P. K. (2019). *Modelling on the removal of toxic metal ions from aquatic system by different surface modified Cassia fistula seeds* (Vol. 281). Bioresour. Technol. doi:10.1016/j.biortech.2019.02.070

R.S. Juang, F. W. (2002). *Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption* (Vol. 201). Colloids Surf. B. doi:10.1016/S0927-7757(01)01004-4

Radovic L.R., S. I. (1997). An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon, 35*, 1339-1348. doi:10.1016/S0008-6223(97)00072-9

Rai, H. B. (2005). *Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment,* (Vol. 35). Critical Reviews in Environmental Science and Technology,. doi:10.1080/10643380590917932

Rashid, J. T. (2019). Synthesis using natural functionalization of activated carbon frompumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue. *Sci. Total Environ., 671*, 369–376. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.363

Rawat A., K. V. (2020). A combined effect of adsorption and reduction potential of biochar derived from Mentha plant waste on removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Separ. Sci. Technol., 55 (5),*, 907–921. doi:10.1080/01496395.2019.1580732

S. Chowdhury, R. M. (2011). *Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk,* (Vol. 265). Desalination. doi:10.1016/j.desal.2010.07.047.

S. Hashemian, K. S. (2014). *Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution,* (Vol. 20). J. Ind. Eng. Chem. doi:10.1016/j.jiec.2013.09.009

S. Jeevanantham, A. S. (2019). *Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: a survey on application and future prospects* (Vol. 13). Environ. Technol. Innovat. doi:10.1016/j.eti.2018.12.007

S. Jorfi, G. B. (2016). *Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles,* (Vol. 171). J. Environ. Manage. doi:10.1016/j.jenvman.2016.04.005

S. Senthilkumaar, P. K. (2006). *Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree* (Vol. 136). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.045

S. Senthilkumaar, P. K. (2006). *Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree.* (Vol. 136). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.045

S. Sharma, J. B. (2013). *Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone* (Vol. 51). Procedia Eng.,. doi:10.1016/j.proeng.2013.01.063

S.A. Ong, E. T. (2005). *Biodegradation of redox dye Methylene Blue by up – flow anaerobic sludge blanket reactor* (Vols. 124 (1-3)). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.054

S.D. Gisi, G. L. (2016). *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review* (Vol. 9). Sustain. Mater. Technol. doi:10.1016/j.susmat.2016.06.002

S.J. Culp, L. B. (1999). *Toxicity and metabolism of malachite green and leucomalachite green during shortterm feeding to Fischer 344 rats and B6C3F1mice,* (Vol. 122). Chem. Biol. Interact. doi:10.1016/S0009-2797(99)00119-2

S.K. Sen, S. R. (2016). *Fungal decolouration and degradation of azo dyes: a review* (Vol. 30). Fungal Biol. Rev. doi:10.1016/j.fbr.2016.06.003

S.S. Azhar, A. M. (2005). *Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse* (Vol. 2). Am.J. Appl. Sci.

S.T. Ong, P. K. (2010). *Equilibrium studies for the removal of basic dye by sunflower seed husk (Helianthus annus)* (Vol. 5). Int. J. Phys. Sci.

Saeed K., I. M. (2016). Removal of methyl violet 2-B from aqueous solutions using untreated and magnetite-impregnated almond shell as adsorbents. *Desalin. Water Treat, 57*, 13484-13493. doi:10.1080/19443994.2015.1058191

Sağ, Y. &. (2002). *Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus.* (Vols. 12(2),). Biochemical Engineering Journal. doi:10.1016/S1369-703X(02)00068-2

Saha P., C. S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics, InTech*. doi:10.5772/13474

Saleh T.A. (2011). The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO3or a mixture of HNO3/H2SO4. *Appl. Surf. Sci., 257*, 7746–7751. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.020

Salleh, M. A. (2011). *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.* (Vols. 280(1–3)). Desalination. doi:10.1016/j.desal.2011.07.019

Salony, S. M. (2006). *Production andProduction and characterizationof laccase from Cyathus bulleri and its use in decolourization of recalcitrant textile dyes,* (Vol. 71). Appl. Microbiol. Biotechnol.

Savova D., P. N. (2003). The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon, 41*, 1897-1903. doi:10.1016/S0008-6223(03)00179-9

Savova, D. A. (2001). *Biomass conversion to carbon adsorbents and gas* (Vol. 21). Biomass Bioenergy. doi:10.1016/S0961-9534(01)00027-7

Seif C., M. F. (2004). Methylene blue staining for nerve-sparing operative procedures: an animal model. *Urology, 63 (6)*, 1205-1208. doi:10.1016/j.urology.2003.12.020

Senthilkumaar, S. K. (2006). *Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree.* (Vols. 136(3),). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.200

Shakoor, S. N. (2017). Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundwater Sustain, 5*, 152–159. doi:10.1016/j.gsd.2017.06.005

Shen K., G. M. (2017). Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *21*, 120-127. doi:10.1016/j.jscs.20.13.11.005

Song J.Y., Z. W. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination, 265*, 119-125. doi:10.1016/j.desal.2010.07.041

Sudarjanto, G. K.-L. (2006). *Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology* (Vol. 138). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.054

Sulak M.T., D. E. (2007). Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource technology, 98 (13)*, 2590-2598. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.010

Swartz, C. H. (2006). *Steroidestrogens, non-ylphenolethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod,* (Vol. 40). MA. Environmental Science & Technology. doi:10.1021/es052595

T. Parvathi, T. M. (2010). *Role of tapioca peel activated carbon (TPAC) in decolourisation of Red Brown C4R reactive dye,* (Vol. 3). Indian J. Sci. Technol.,.

T. Robinson, G. M. (2001). *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative* (Vol. 77). Bioresour. Technol. doi:10.1016/S0960-8524(00)00080-8

T. Zhang, W. W. (2004). *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO2 activation* (Vol. 105). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2004.06.011

T.A. Saleh, V. G. (2014). *Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: a review* (Vol. 211). Colloid Interf. Sci. doi:10.1016/J.CIS.2014.06.006.

T.P. Krishna Murthya, B. G. (2019). *Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated coffee husk: Equilibrium, kinetics and* (Vol. 146). Microchemical Journal. doi:10.1016/j.microc.2018.12.067

Tan, I. A. (2008). *Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.* (Vols. 154(1–3),). Journal of Hazardous Materials. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.031

Tan, I. A. (2008). *Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. A: Physicochemical and Engineering Aspects,* (Vols. 317(1–3)). Colloids and Surfaces. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.12.018

Tang, R. e. (2017). *Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Residue Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic. Studies.* Journal of Chemistry. doi:10.1155/2017/8404965

Tran H.N., Y. S.-B. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Res, 120*, 88-116. doi:10.1016/J.WATRES.2017.04.014

U.R. Lakshmi, V. S. (2009). *Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye* (Vol. 90). J. Environ. Manage. doi:10.1016/j.jenvman.2008.01.002

Uddin, M. (2017). *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade.* (Vol. 308). Chem. Eng. J. doi:10.1016/j.cej.2016.09.029

Uddin, M. K. (2020). *Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: Isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations.* (Vols. 10,). Scientific Reports,. doi:10.1038/s41598

V. Garg, R. K. (2004). *Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria,* (Vol. 62). Dyes Pigments . doi:10.1016/J.DYEPIG.2003.10.016.

V. Ponnusami, S. V. (2008). *Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions* (Vol. 152). J. Hazard. Mater. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.107

V.K. Garg, R. G. (2003). *Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust,* (Vol. 89). Bioresour. Technol. . doi:10.1016/S0960-8524(03)00058-0.

V.K. Gupta, R. J. (2011). *Removal of the hazardous dye—tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface* (Vol. 31). Mater. Sci. Eng. doi:10.1016/J.MSEC.2011.03.006.

V.K. Gupta, S. (2009). *Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review,* (Vol. 90). J. Environ. Manage.,.

Vadivelan V., K. K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science, 286 (1),* 90-100. doi:10.1016/j.jcis.2005.01.007

Vieira A.P., S. S. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye sorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *J. Hazard. Mater, 166,* 1272-1278. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.043

W. Delee, C. O. (1998). *Anaerobic treatment of textile effluents: a review* (Vol. 73). J. Chem. Technol. Biotechnol. doi:10.1002/(SICI)1097-4660

Wang, A. L. (2007). *Adsorption behaviors of Congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite* (Vol. 143). Chem Eng Journal. doi:10.1016/j.cej.2007.12.007

X. Huang, B. G. (2015). *Compound bioflocculant used as a coagulation aid in synthetic dye wastewater treatment: the effect of solution pH* (Vol. 154). Sep. Purif. Technol. doi:10.1016/j.seppur.2015.09.018

Y. Bulut, H. A. (2006). *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells,* (Vol. 194). Desalination.

Y. Fu, T. V. (2001). *Fungal decolorization of dye wastewaters: a review* (Vol. 79). Bioresour. Technol. doi:10.1016/S0960-8524(01)00028-1

Y. Wei, A. D. (2015). *Characterisation and coagulation performance of an inorganic coagulant - polymagnesium- silicate-chloride in treatment of simulated dyeing wastewater,* (Vol. 470). Colloids Surf. A. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.01.066

Y. Zhou, L. Z. (2015). *Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review* (Vol. 212). J. Mol. Liq. doi:10.1016/j.molliq.2015.10.023

Y. Zhou, Z. L. (2018). *Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulphate* (Vol. 225). Desalination. doi:10.1016/j.desal.2007.07.010

Y.P. Guo, S. Y. (2003). *Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon* (Vol. 56). Dyes Pigm. doi:10.1016/S0143-7208(02)00160-2

Yang X.Q., Z. X. (2009). Decolorization of azo, triphenylmethane and anthraquinone dyes by a newly isolated Trametes sp. SQ01 and its laccase. *Process Biochemistry, 44 (10),* 1185-1189. doi:10.1016/j.procbio.2009.06.015

Young. L., J. Y. (1997). *Ligninase-catalyzed decolorization* (Vol. 31). Water Res. doi:10.1016/S0043-1354(99)00066-4

Z. Eren, F. A. (2006). *Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies* (Vol. 194). Desalination. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022

Z. Jiang, D. H. (2019). *Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes,* (Vol. 276). J. Mol. Liq. doi:10.1016/j.molliq.2018.11.153

Zainith, S. S. (2016). *Microbes an ecofriendly tools for the treatment of industrial waste waters. In: Microbes and Environmental Managemen* (Vol. 1). New Delhi: Studium Press.

Zakavi, F. e. (2013). *Antibacterial Effect of Juglans Regia Bark against Oral Pathologic Bacteria.* International Journal of Dentistry. doi:10.1155/2013/854765 (2013)

Zhang H., R. P. (1995). Effects of methylene blue on oxygen availability and regional blood flow during endotoxic shock. *Critical care medicine, 23 (10),* 1711-1721. doi:10.1097/00003246-199510000-00016

Zhang, W. Y. (2011). *Removal of dyes from aqueous solutions by straw-based adsorbents: Batch and column studies.* (Vols. 168(3),). Chemical Engineering Journal,. doi:10.1016/j.cej.2011.01.094

Zichao Li, H. H. (2020). *Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations* (Vol. 388). Chemical Engineering Journal. doi:10.1016/j.cej.2020.124263