

**Universidad Católica de Santa María**

**Escuela de Postgrado**

**Maestría en Química del Medio Ambiente**



**“CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE LOS RESIDUOS DE LA  
FERMENTACIÓN CERVECERA MODIFICADOS POR ÓXIDOS DE  
HIERRO FRENTE A UN COLORANTE AZO BIFUNCIONAL  
REACTIVO DE LA INDUSTRIA TEXTIL”**

Tesis presentada por la Bachiller:

**María Alejandra Tapia Montesinos**

Para optar el Grado Académico de:

**Maestro en Química del Medio Ambiente**

Asesor:

**Dr. José Antonio Villanueva Salas**

**Arequipa-Perú**

**2017**



*"En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios"*

Arequipa, 07 de noviembre del 2017

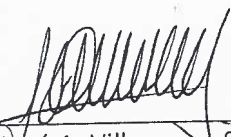
Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.  
Presente.

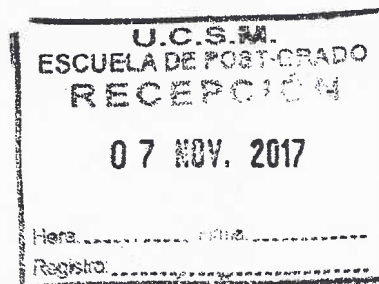
**Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis – Expediente 48703**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como DICTAMINADOR del Borrador de Tesis titulado **"CAPACIDAD DE REMOCION DEL COLORANTE TEXTIL SYNOZOL RED K3BS MEDIANTE UN RESIDUO DE LA FERMENTACION CERVECERA MODIFICADO CON OXIDOS DE HIERRO"** con el que la Bachiller **María Alejandra Tapia Montesinos**, pretende optar el Grado Académico de **Maestro en Química del Medio Ambiente**, debo mencionar que realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, las mismas que han sido salvadas satisfactoriamente, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,

  
\_\_\_\_\_  
José A. Villanueva Salas, PhD  
Docente de la Escuela de Postgrado





# Universidad Católica de Santa María

(5154)251210 (5154)251213 ucsm@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Aptdo. 1350  
AREQUIPA - PERÚ

Arequipa, 08 de Noviembre del 2017

Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.  
Presente.

**Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis - Expediente N°. 20160000048703**

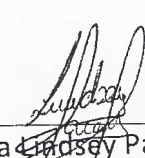
De mi consideración,

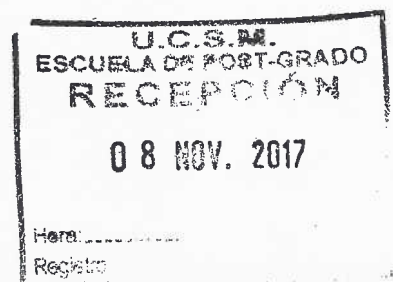
Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como Jurado Dictaminador de la Tesis intitulada: "**Capacidad de remoción del colorante textil Synozol red k3bs mediante un residuo de la fermentación cervecera modificado con óxidos de hierro**" con la que, la bachiller María Alejandra Tapia Montesinos pretende optar el Grado Académico de **Maestro en Química del Medio Ambiente**, debo decir que,

- Revisar la redacción, el tipo de letra y realizar las correcciones ortográficas correspondientes.
- Colocar el título de las Figuras presentadas en la parte inferior de estas.
- Enriquecer la descripción de las tablas y figuras de los Capítulos II y III
- En lo posible considerar colocar una misma cantidad de decimales.

Realizadas las correcciones indicadas, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,

  
Mg. Julitza Lindsey Paredes Fuentes  
Docente de la Escuela de Postgrado



DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE

Sr. Dr.:

Hugo Tejada Pradell

Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM

Presente-

De mi mayor consideración:

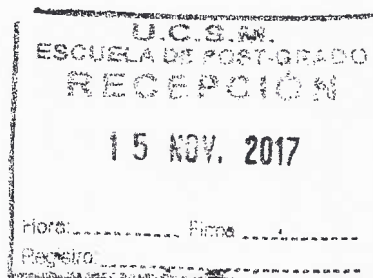
En atención al nombramiento como Dictaminador del Borrador de Tesis presentado por la Bachiller María Elena Tapia Montesinos con el que pretende optar el grado Académico de Maestro en Química del Medio Ambiente, debo informar que por la naturaleza del trabajo, el título debe ser modificado a: "Capacidad de remoción de los residuos de la fermentación cervecera modificados por óxidos de hierro frente a un colorante Azo bifuncional reactivo de la industria textil"; este ha sido desarrollado de acuerdo a los objetivos trazados y se han hecho las correcciones de forma y fondo correspondientes, encontrándose apto para su sustentación, por lo que doy mi dictamen aprobatorio.

Atentamente

Arequipa 15 de noviembre del 2017



Dr. Gonzalo Dávila del Carpio





### **DEDICATORIA**

Dedico el presente trabajo de tesis a Dios por permitir realizar esta maestría en su tiempo perfecto, recordándome que a su lado todo es posible, porque me dio fuerzas en las adversidades, creó a las personas que más amo y guio mi camino hasta la culminación de este proyecto.

## AGRADECIMIENTOS

Una meta más concluida, pero no sin agradecer a todos aquellos quienes hicieron posibles este sueño:

A Dios porque sin Él nada de esto habría sido posible.

A mi familia, mi esposo Luis y mis hijos Santiago y Asiri, quienes con su comprensión, apoyo y confianza me alentaron a seguir día a día.

A mis padres y hermanas por ser un apoyo incondicional durante todo el tiempo de la maestría.

A mi asesor de tesis, el Dr. José Villanueva Salas, por todos los consejos, sugerencias y sobre todo las interrogantes, que me ayudaron a aprender cada día un poco más y que fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

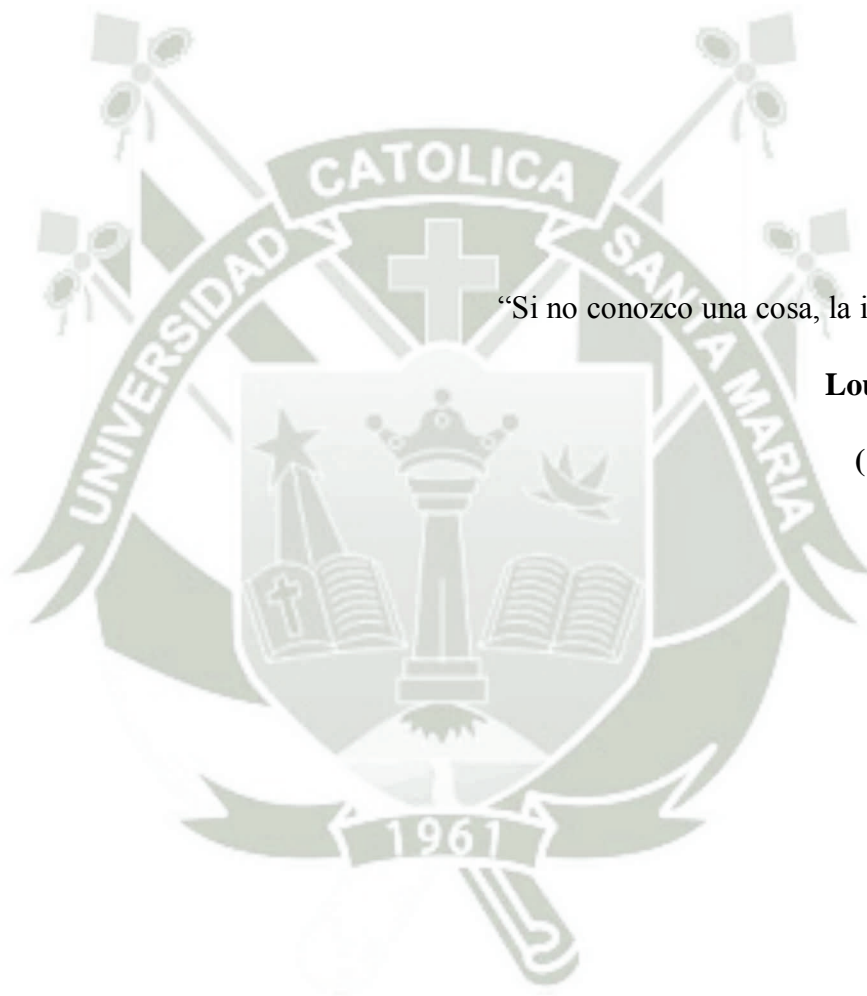
A todos los docentes de la Maestría en Química del Medio Ambiente, por compartir sus conocimientos, experiencias, y por todo el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

A todas las personas que trabajan en el Laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio, compañeros de la maestría, docentes, internistas, gracias por su amistad, apoyo, y el acompañamiento de estos dos años de maestría.

A la Universidad Católica de Santa María, mi alma mater, por la excelente oportunidad de realizar esta maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación tecnológica CONCYTEC por el financiamiento de esta tesis a través del convenio de gestión N° 033-2015-FONDECYT.

Muchas gracias a todos los que me apoyaron en la conclusión de esta meta, aquellos que de alguna forma me ayudaron y estuvieron a mi lado durante todo este tiempo. Hoy veo que todo ese esfuerzo valió la pena.



“Si no conozco una cosa, la investigaré”

**Louis Pasteur**

**(1822-1895)**

## ÍNDICE

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN

HIPÓTESIS

OBJETIVOS

CAPÍTULO I.

1

MARCO TEÓRICO

1

1. Industria Textil

1

1.1. Industria textil en el Perú y Arequipa

1

1.2. Efluentes textiles

2

1.2.1. Tratamientos de los efluentes textiles

7

2. Legislación ambiental

8

3. Colorantes

10

3.1. Clasificación de los colorantes

10

4. Impacto ambiental de los colorantes textiles

12

4. Residuos de la fermentación cervecera

13

4.1 Bagazo de grano

15

4.1.1 Aplicaciones

17

4.2 Residuo de lúpulo

18

4.2.1 Aplicaciones

18

4.3 Residuo de levadura

19

4.3.1 Aplicaciones

19

5.	Ferrofluidos	20
5.1	Modificación magnética	22
5.2	Aplicación de materiales modificados magnéticamente	23
CAPÍTULO II.		25
MATERIALES Y MÉTODOS		25
1.	Temporalidad	25
2.	Ubicación	25
3.	Materiales	25
3.1.	Unidades de Estudio	25
3.2.	Equipos y Materiales	26
3.3.	Reactivos	26
4.	Métodos	26
4.1	Obtención y preparación de los residuos cerveceros	26
4.1.1	Obtención	26
4.2	Curvas de calibración para la determinación del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	27
4.3	Ensayo preliminar de adsorción de los residuos de la fermentación cervecera frente al colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	27
4.4	Síntesis de la suspensión de óxidos de hierro magnéticos	28
4.4.1	Determinación del tamaño de micropartículas magnéticas de óxidos de hierro	28
4.5	Modificación del residuo cervecero con micropartículas de óxidos de hierro	29
4.6	Caracterización del bagazo de grano modificado por óxidos de hierro	29
4.6.1	Morfología por microscopía electrónica de barrido	29
4.6.2	Punto isoelectrico	29
4.6.3	Punto de carga cero	30
4.6.4	Caracterización por espectroscopía IR	30

4.6.5	Caracterización magnética	31
4.7	Estudio de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	31
4.8	Estudios cinéticos de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	32
4.9	Isotermas de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	32
5.	Diseño estadístico	33
CAPÍTULO III		34
RESULTADOS Y DISCUSIONES		34
1.	Obtención y preparación de los residuos cerveceros	34
2.	Síntesis del fluido magnético de óxidos de hierro	36
2.1.	Determinación del tamaño de micro partículas magnéticas de óxidos de hierro	38
3.	Curvas de calibración del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	39
4.	Ensayo preliminar de adsorción de los residuos de la fermentación cervecera frente al colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	42
5.	Modificación del bagazo de grano con micropartículas de óxido de hierro	45
6.	Caracterización del bagazo de grano modificado con micro partículas de óxido de hierro	46
6.1.	Morfología por microscopía electrónica de barrido	46
6.2.	Punto isoeléctrico	47
6.3.	Punto de carga cero	50
6.4.	Caracterización por espectroscopía IR	51
6.5.	Caracterización magnética	52
7.	Estudio de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	56
8.	Estudio cinético de adsorción del colorante Synozol Red K3BS	59

9.	Isotermas de adsorción del colorante Synozol Red K3BS	68
	CONCLUSIONES	73
	RECOMENDACIONES	74
	BIBLIOGRAFÍA	75



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exportaciones de la región Arequipa - 2014	2
Figura 2: Representación esquemática del proceso de fermentación cervecera y los puntos donde se generan residuos	14
Figura 3:(A) Apariencia del bagazo de granos, (B) Imagen en microscopio de barrido de electrones.	16
Figura 4: Clasificación de los fluidos magnéticos	21
Figura 5:A) Bagazo de grano, B) Levadura de cerveza	34
Figura 6:Porcentajes de granulometría del bagazo de grano	35
Figura 7:Fluido magnético de óxidos de hierro sintetizados por microondas	36
Figura 8:Gráfica por frecuencia de tamaño de partícula	39
Figura 9:Estructura química del colorante azo bifuncional (Synozol Red K3BS)	40
Figura 10:Espectro UV-Vis para el colorante azo bifuncional (Synozol Red K3BS)	40
Figura 11:Curva de calibración del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	42
Figura 12: SEM del bagazo de grano cervecero A) 500X, B) 1000X, C) 2300X	48
Figura 13: . SEM Bagazo de grano modificado con micropartículas de óxidos de hierro A) 1000X, B) 2300X, C) 3000X	49
Figura 14:Punto isoelectrico del bagazo de grano modificado con óxidos de hierro	50
Figura 15:Punto de carga cero del bagazo de grano modificado por óxidos de hierro	51
Figura 16: Espectro IR del bagazo de grano	53
Figura 17: Espectro IR del bagazo de grano sin modificar y modificado	54
Figura 18: Curva de magnetización de óxidos de hierro	55
Figura 19: Curva de magnetización del bagazo de grano cervecero modificado con óxidos de hierro	55
Figura 20: Cinética de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	63

Figura 21: Porcentaje de remoción del colorante azo bifuncional (Synozol Red K3BS) en función del tiempo	63
Figura 22: Ecuación de pseudo - primer - orden para la adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) en bagazo de grano modificado con óxidos de hierro	64
Figura 23: Ecuación de pseudo - segundo - orden para la adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) en bagazo de grano modificado con óxidos de hierro	65
Figura 24: Ecuación de difusión intraparticular para la adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) en bagazo de grano modificado con óxidos de hierro	66
Figura 25: Linearización de la isoterma de Langmuir	71
Figura 26: Linearización de la isoterma de Freundlich	72



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de color y cantidad de agua generada por algunas industrias	4
Tabla 2. Efluentes textiles producidos por las operaciones del procesamiento húmedo	5
Tabla 3. Características de los efluentes textiles	6
Tabla 4. Ventajas y desventajas de varios métodos utilizados para la remoción de colorantes de efluentes textiles.	7
Tabla 5. Valores máximos admisibles para descargas al sistema de alcantarillado	9
Tabla 6. Valores máximos admisibles para descargas al sistema de alcantarillado	9
Tabla 7: Clasificación de los colorantes	11
Tabla 8. Principales componentes en los residuos de la industria cervecera	14
Tabla 9. Composición del bagazo de granos	17
Tabla 10. Composición del residuo de levadura	20
Tabla 11. Propiedades principales de los ferrofluidos	22
Tabla 12. Parámetros experimentales de diseño experimental cribado	32
Tabla 13. Porcentajes de granulometría del bagazo de grano.	35
Tabla 14. Datos de absorbancias obtenidos para la curva de calibración	41
Tabla 15. Porcentajes de remoción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	43
Tabla 16. Prueba de rangos múltiples para adsorbentes	44
Tabla 17. Diseño cribado para el proceso de adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)	57
Tabla 18. Análisis de varianza en el diseño cribado del proceso de adsorción del colorante Synozol Red K3BS	58
Tabla 19. Datos de $Q_t$ para la adsorción del colorante Synozol Red K3BS	62
Tabla 20. Parámetros cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular para la remoción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) frente al bagazo de grano modificado con óxidos de hierro	67

Tabla 21. Parámetros de equilibrio del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) frente al bagazo de grano modificado con óxidos de hierro 70



## RESUMEN

Los procesos de la industria textil se encuentran entre los más nocivos para el medio ambiente, ya que producen grandes cantidades de aguas residuales coloreadas muy contaminadas. En el presente trabajo se emplearon los residuos de la fermentación cervecera para determinar el residuo con mayor porcentaje de remoción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS), siendo el de mejor rendimiento el bagazo de grano de tamaño de partícula entre 75 – 150  $\mu\text{m}$  (99.29% de remoción), se modificó con óxidos de hierro para conferirle características magnéticas y de esta manera poder separar el residuo de la matriz coloreada. Se caracterizó el residuo modificado por medio de SEM, punto de carga cero, punto isoeléctrico, FTIR y VSM. Los experimentos de adsorción se realizaron en batch evaluando el efecto de las principales variables del proceso como pH, concentración inicial del colorante, temperatura, proporción óxidos de hierro:residuo y cantidad de adsorbente por medio de un diseño experimental cribado, siendo el pH, concentración inicial del colorante y la cantidad de adsorbente los parámetros principales, obteniendo una adsorción óptima a pH 2, concentración inicial de colorante de 20  $\text{mg.L}^{-1}$ , temperatura de 25°C, proporción 1:1 óxidos de hierro:residuo y 0.5% de cantidad de adsorbente. El equilibrio del proceso se ajusta al modelo de Freundlich, a diferentes cantidades de adsorbente, y con una concentración inicial de colorante de 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , determinando su capacidad máxima de adsorción de 20.11  $\text{mg.g}^{-1}$  a los 8 minutos. Los estudios cinéticos se realizaron a pH 2, concentración de colorante de 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , temperatura de 25°C, proporción 1:1 óxidos de hierro:residuo y 0.5% de cantidad de adsorbente, encontrándose una adsorción mayor al 98% a los 5 minutos, y según los modelos se ajusta a una cinética de pseudo-segundo-orden con un  $R^2=0.9996$ . Los resultados observados en el sistema batch indican que el bagazo de grano modificado con óxidos de hierro es un potencial adsorbente para efluentes contaminados con colorantes reactivos como el Synozol Red K3BS.

Palabras clave: Colorante, residuo cervecero, modificación magnética adsorción.

## ABSTRACT

Textile industry processes are among the most harmful to the environment, as they produce large amounts of heavily contaminated colored wastewater. In the present study the residues of the brewery fermentation were used to determine the residue with the highest percentage of removal of an azo bifunctional reactive dye (Synozol Red K3BS), the one that had the best performance was the grain bagasse of particle size between 75 - 150  $\mu\text{m}$  (99.29% of removal) were modified with iron oxides to give it magnetic characteristics and in this way to be able to separate the residue of the colored matrix. The modified residue was characterized by SEM, zero charge point, isoelectric point, FTIR, and VSM. The adsorption experiments were carried out in batch system evaluating the effect of the main variables of the process as pH, initial concentration of the dye, temperature, proportion of iron oxides: residue and amount of adsorbent by means of an experimental screening design, being the pH, concentration of the dye concentration and the amount of adsorbent the main parameters, obtaining an optimum adsorption at pH 2, initial dye concentration of 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperature of 25 ° C, ratio 1: 1 iron oxides: residue and 0.5% amount of adsorbent. The equilibrium of the process fits the Freundlich isotherm model, to different amounts of adsorbent, and with an initial dye concentration of 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , determining its maximum adsorption capacity of 20.11  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at 8 minutes. Kinetic studies were performed at pH 2, dye concentration of 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , temperature of 25 ° C, ratio 1: 1 iron oxide: residue and 0.5% amount of adsorbent, with an adsorption greater than 98% at the 5 minutes, and according to the models fits to a pseudo-second order kinetics with  $R^2 = 0.9996$ . The results observed in the batch system indicate that iron oxide-modified grain bagasse is a potential adsorbent for effluents contaminated with reactive dyes such as Synozol Red K3BS.

Keywords: Dye, brewers residue, magnetic modification, adsorption.

## INTRODUCCIÓN

Las industrias textiles, papeleras, de plásticos y colorantes, usan colorantes para sus productos, consumiendo volúmenes sustanciales de agua. Consecuentemente, generan cantidades considerables de efluentes coloreados.<sup>1</sup>

Los procesos industriales textiles se encuentran entre los más nocivos para el medio ambiente dado que producen efluentes coloreados que lo contaminan mucho. Los efluentes coloreados generados de varios procesos requieren grandes cantidades de químicos orgánicos de estructura compleja y todos ellos no son contenidos en el producto final, convirtiéndose en desecho y causando problemas de disposición.<sup>2,3</sup>

Estos efluentes contienen químicos como ácidos, álcalis, colorantes, peróxido de hidrógeno, almidón, surfactantes, agentes dispersantes, metales, por lo cual en términos de impacto ambiental, la industria textil se estima que usa más agua que cualquier otra industria globalmente y los efluentes descargados son altamente contaminados.<sup>4</sup>

Los colorantes son estables en la naturaleza y absorben grandes cantidades de luz solar lo cual afecta la intensidad de luz absorbida por los hidrofitos y fitoplancton, reduciendo la fotosíntesis y disolviendo la concentración de oxígeno de los ambientes acuáticos lo cual resulta en un incremento del nivel de COD. Además, los colorantes son difíciles de tratar, se encuentran en altas concentraciones en los efluentes, y están hechos de químicos orgánicos e inorgánicos peligrosos, que tienen efectos tóxicos y carcinogénicos en los sistemas biológicos.<sup>1,5,6</sup>

Los colorantes al ser degradados por microorganismos pueden generar subproductos mutagénicos altamente persistentes, es así que colorantes de tipo azo presumiblemente no tóxicos, pueden generar subproductos tóxicos, que pueden causar toxicidad a nivel molecular, celular y del organismo.<sup>7,8</sup>

Entre los colorantes empleados para el teñido de algodón están los colorantes bifuncionales, los cuales tienen una fijación a la tela del 60-70%, es así que luego del proceso del teñido el 30-40% del colorante empleado queda en los efluentes.<sup>9</sup>

En la actualidad la industria alimentaria durante sus procesos de elaboración de alimentos, genera subproductos, es así que durante el proceso de fermentación en la industria cervecera el 85% de los subproductos que genera es el bagazo de granos, siendo el resto el bagazo de lúpulo y la levadura.<sup>10</sup>

La planta de Backus en Arequipa tiene una producción anual de 1.56 millones de hL de cerveza. Se estima que por cada 100 L de cerveza producida se genera 20 kg de bagazo de cerveza. Este subproducto se encuentra disponible durante todo el año en grandes cantidades, pero su mayor aplicación se ha limitado a la alimentación de ganado.<sup>11-13</sup>

Los métodos para remover los tintes reactivos de los efluentes industriales son químicos, biológicos o físicos, siendo el de la absorción el procedimiento que ha dado mejores resultados para la remoción de diferentes tipos de colorantes, además si el sistema de absorción es diseñado correctamente produce un tratamiento de efluentes de alta calidad.<sup>14</sup>

Es así que con el fin de darle un valor agregado y hacer de este sub producto un producto reutilizable, se plantea emplearlo como un adsorbente magnético para el tratamiento de efluentes de la industria textil.

## HIPÓTESIS

Dado que los residuos cerveceros tienen gran capacidad de adsorber compuestos diversos debido a su composición química, la cual contiene grupos amino, sitios activos los cuales pueden producir interacciones con los grupos sulfónicos de los colorantes reactivos, es probable que mediante la modificación magnética, sea viable la remoción de colorantes textiles.

## OBJETIVOS

1. Identificar el residuo de fermentación cervecera que remueva mayor cantidad del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS).
2. Sintetizar una suspensión de óxidos de hierro magnéticos.
3. Modificar magnéticamente el residuo de la fermentación cervecera que removió mayor cantidad del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS).
4. Caracterizar el residuo de la fermentación cervecera modificado.
5. Caracterizar el proceso de remoción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS).

## CAPÍTULO I.

### MARCO TEÓRICO

#### 1. Industria Textil

El sector textil y de confecciones abarca una serie de actividades que incluyen el tratamiento de fibras naturales o artificiales para la elaboración de hilos, continúa con la fabricación y acabado de telas, y finaliza con la confección de prendas de vestir y otros artículos.<sup>15</sup>

##### 1.1. Industria textil en el Perú y Arequipa

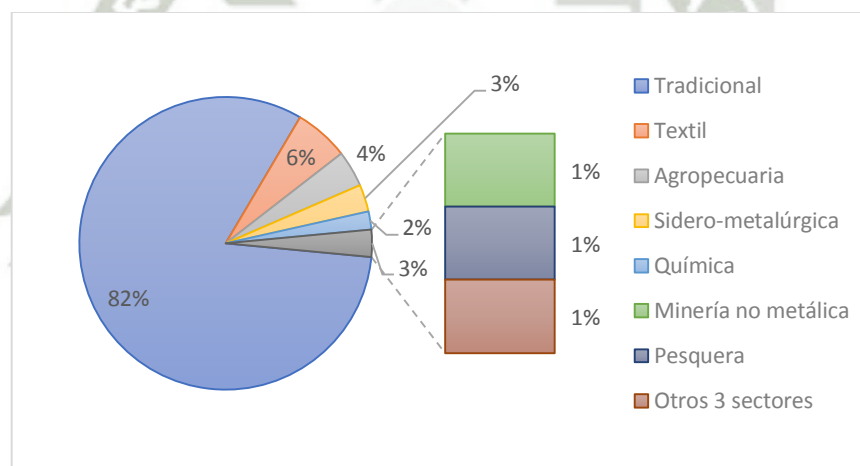
La producción de textiles y confecciones en el Perú ha demostrado un gran crecimiento los últimos años y su crecimiento en el mercado internacional ha estado basado en ventajas competitivas entre las que podemos mencionar la alta calidad y prestigio de las fibras peruanas y el alto nivel de integración del sector a lo largo del proceso productivo.<sup>15</sup>

El sector textil de exportación de algodón de alta calidad de Perú puede dividirse en dos categorías, tejido y de punto, destinados principalmente a los mercados de exportación de Europa y Estados Unidos. El sector textil y de prendas de vestir es un pilar en el sector manufacturero peruano. En el 2013 representó el 17% de las

exportaciones no tradicionales del Perú, con exportaciones totales de US \$ 1.9 billones.

Las exportaciones de textiles aumentaron entre 2010 y 2014 a aproximadamente US \$ 290 millones, representando el 16% de las exportaciones totales el 2014. De los textiles producidos para los mercados de alta calidad, la mayoría de la producción es el tejido de punto y es así que las empresas han desarrollado la capacidad de producir una gran variedad de telas. <sup>16</sup>

En la región de Arequipa el sector de las exportaciones no tradicionales está liderado por el sector textil con un 6% como se muestra en la Figura N°1, siendo el 82% de las exportaciones producto de la actividad minera extractiva. <sup>17</sup>



**Figura 1: Exportaciones de la región Arequipa - 2014** <sup>17</sup>

## 1.2. Efluentes textiles

Un efluente es un sub-producto indeseable del desenvolvimiento económico y avance tecnológico, cuando no se tiene una buena disposición del mismo se pone en peligro la salud pública y el medio ambiente.

Las industrias generan residuos orgánicos e inorgánicos mezclados con los efluentes de sus procesos de producción, lo cual lleva al cambio de los parámetros biológicos y químicos de los cuerpos de agua que los reciben.<sup>18</sup>

La industria textil es una de las mayores y más complicadas cadenas industriales, en la industria manufacturera. La producción de telas requiere varias etapas de procesamiento mecánico, húmedo y seco, y emite una amplia variedad de contaminantes procedentes de las diferentes etapas de procesamiento de las fibras, tejidos y la producción de prendas de vestir.<sup>19</sup>

La industria textil contribuye enormemente al deterioro del agua y está caracterizada entre los sectores industriales más contaminantes.<sup>18</sup>

Los efluentes varían en términos de concentración y composición, no solo entre los tipos de procesos (tejido, hilado, teñido, etc.) sino también entre procesos similares realizados a diferentes fibras textiles (algodón, lana, sintéticos, etc.) o ingredientes del proceso (colorantes ácidos, básicos, reactivos, etc.)<sup>20</sup>

La industria textil se caracteriza por la gran cantidad de agua que requiere para la producción, así mismo por la cantidad de efluentes que emite, uno de los problemas asociados a los efluentes textiles es la presencia de colorantes en los mismos como podemos apreciar en la Tabla N°1 <sup>21, 22</sup>

En general la industria textil usa grandes cantidades de químicos como:

- Detergentes y cáusticos, los cuales son usados para remover la suciedad, aceites y grasas. El blanqueador se usa para mejorar la blancura y el brillo de las telas.
- Agentes suavizantes, que son agregados para mejorar el tejido.

- Aceites, que son adicionados para mejorar el cortado
- Látex y gomas, son usados como aglutinantes.
- Colorantes, agentes fijadores y otros inorgánicos, los que son usados para proveer la gama de colores brillantes que el mercado demanda.
- Una variedad de químicos especiales, son usados como suavizadores, agentes liberadores de manchas y agentes humedecedores.

Muchos de estos químicos forman parte del producto final mientras que resto son removidos de la tela, y son purgados en el efluente textil.<sup>23</sup>

**Tabla 1. Concentración de color y cantidad de agua generada por algunas industrias**<sup>22</sup>

<b>Industria</b>	<b>Cantidad de agua generada (m<sup>3</sup>/t)</b>	<b>Concentración de color (unidades hazen)</b>
Azucarera	0.4 m <sup>3</sup> /t caña triturada	150-200
Cervecería	0.25 m <sup>3</sup> /t cerveza producida	200-300
Destilería	12 m <sup>3</sup> /t alcohol producido	200-300
Curtido	28 m <sup>3</sup> /t de piel	400-500
Pulpa y papel	175 m <sup>3</sup> /t de papel	100-600
Textil	120 m <sup>3</sup> /t de fibra	1100-1300

Las diferentes operaciones del procesamiento húmedo generan la mayoría de los efluentes textiles, los cuales tienen alta DQO, DBO, sólidos totales, y son fuertemente coloreadas, como se observa en la Tabla N°2.<sup>23,24</sup>

Las aguas residuales textiles pueden ser caracterizadas por la medición de DQO, DBO, color, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, y metales pesados, etc. Las características típicas de las aguas residuales de la industria textil en general incluyen una amplia gama de pH, DQO, sólidos disueltos y color fuerte. Sin embargo el reto principal es eliminar el color de las aguas residuales, el cual se debe a los colorantes restantes. Las principales características se han descrito en la Tabla N° 3, donde se exhibe una amplia gama de pH de 2-14, de DQO de 50

mg.L<sup>-1</sup> a 18000 mg.L<sup>-1</sup>, sólidos totales disueltos de 50 mg.L<sup>-1</sup> a más de 6000 mg.L<sup>-1</sup> y coloración muy fuerte. Esta amplia variación de características se debe a la diferente complejidad de los químicos usados en el proceso.<sup>24</sup>

**Tabla 2. Efluentes textiles producidos por las operaciones del procesamiento húmedo**<sup>22</sup>

Proceso	Efluente textil
Encolado, desencolado	Alta DBO, altos sólidos totales, pH neutro
Desgrase	Alta DBO, altos sólidos totales, alta alcalinidad, alta temperatura
Blanqueado y mercerizado	Alta DBO, altos sólidos totales, efluente alcalino
Termo fijado	Baja DBO, bajo contenido de sólidos totales, efluente alcalino
Teñido, estampado y terminado	Colorantes, alta DBO, DQO, sólidos totales, efluente neutro a alcalino.

El efluente producido por el teñido con colorantes reactivos contiene:

- Colorantes reactivos hidrolizados, que no se fijaron al sustrato, representan el 20-30% de los colorantes reactivos aplicados (2 g.L<sup>-1</sup> en promedio). El monto residual es el responsable de la coloración de los efluentes, los cuales no pueden ser reciclados.
- Auxiliares de coloración o sustancias orgánicas, las cuales son no reciclables y son responsables de la alta demanda bioquímica de oxígeno y demanda química de oxígeno en los efluentes.
- Fibras textiles.
- 60-1000 g.L<sup>-1</sup> de electrolitos, esencialmente NaCl y NaCO<sub>3</sub>, responsables del alto contenido salino de los efluentes.<sup>25</sup>

**Tabla 3. Características de los efluentes textiles<sup>24</sup>**

pH	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	TSS (mg.L <sup>-1</sup> )	TDS (mg.L <sup>-1</sup> )	Color	Turbidez (NTU)	Referencias
8.8 - 9.4	595 ±131	379 ±110	276 ±76	-	-	-	El -Gohary and Tawfik, 2009 <sup>26</sup>
11.2	2276	660 a	-	47.9	-	-	Golob et al., 2005 <sup>27</sup>
5-10	1100-4600	110-180	-	50	1450-1475 (ADMI)	-	Dos Santos et al.,2007 <sup>28</sup>
6.5-8.5	550-1000	-	100-400	-	7.5-25.50 b	15-200	Ciabatti et al.,2010 <sup>29</sup>
13.56	2968	-	-	-	3586 (C.U.)	120	Joo et al.,2007 <sup>30</sup>
12-14	1500-2000	-	-	-	Azul oscuro	-	Gozalvez-Zafrilla et al.,2008 <sup>31</sup>
10	1150	170	150	-	1.24 436 nm	-	Selcuk, 2005 <sup>32</sup>
2-10	50-5000	200-300	50-500	-	>300 (C.U.)	-	Lau and Ismail, 2009 <sup>33</sup>
8.32-9.5	278-736	137	85-354	1715-6106	-	-	Phalakornkule et al., 2010 <sup>34</sup>
8.7 ±0.2	17900 ±100	5500 ±100	23900 ±50	1200 ±50	-	-	Rodriguez et al., 2008 <sup>35</sup>
9.3	3900	-	-	-	-	240	Paschoal et al., 2009 <sup>36</sup>
7.8	810 ±50.4	188 ±15.2	64 ±8.5	-	0.15 669 nm	-	Haroun and Idris, 2009 <sup>37</sup>
13±1	2300 ±400	-	300 ±100	-	-	-	Debik et al., 2010 <sup>38</sup>
6.95	3422	-	1112	-	-	5700	Bayramoglu et al., 2004 <sup>39</sup>
7.86	340	210	300	-	>200(Pt-Co)	130	Merzouk, 2010 <sup>40</sup>
7.5±0.3	131 ±18	-	75 ±13	1885 ±80	-	-	Ustun et al., 2007 <sup>41</sup>

a Efluente es por teñido por tinte reactivo

b Integral de la curva de absorbancia en todo el rango visible (400-800 nm), ADMI : American dye manufacturer institute, CU: Colour unit.

### 1.2.1. Tratamientos de los efluentes textiles

Los métodos de remoción de colorantes se pueden clasificar en tres categorías: químicos, físicos y biológicos. En la Tabla N°4 se describen las ventajas y desventajas de los diferentes métodos, siendo los métodos químicos y físicos los más usados en la actualidad.<sup>42</sup>

**Tabla 4. Ventajas y desventajas de varios métodos utilizados para la remoción de colorantes de efluentes textiles.**<sup>24</sup>

Métodos	Descripción	Ventajas	Desventajas
Ozonación	Oxidación usando el gas ozono	Aplicación en estado gaseoso no altera el volumen.	Tiempo de vida corto (20 minutos), alto costo.
Reactivos fenton	Oxidación usando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(II)	Decoloración efectiva de colorantes solubles e insolubles	Generación de lodo
Fotoquímica	Oxidación usando principalmente H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -UV	No hay producción de lodo	Formación de sub productos
Sonólisis	Destrucción de los enlaces químicos por la producción de radicales usando ultrasonido	No hay producción de lodo	Requiere mucho oxígeno disuelto, alto costo.
Adsorción	Remoción del colorante en un soporte sólido	Remoción excelente de una amplia variedad de colorantes	Regeneración difícil, costosa disposición de adsorbentes.
Filtración por membrana	Separación física	Remueve todo tipo de colorantes	Producción de lodo concentrado, alto costo.
Intercambio iónico	Resina de intercambio iónico	Fácil regeneración	No es efectiva para todos los colorantes.
Electro-coagulación	Tratamiento basado en ánodo y cátodo	Buena remoción de colorantes	Alto costo, baja confiabilidad del electrodo
Irradiación	Tratamiento basado en radiación ionizante	Oxidación efectiva a escala de laboratorio	No es efectiva para todos los colorantes, alto costo.
Procesos biológicos	Tratamiento basado en degradación microbiológica	Amigable con el medio ambiente	Proceso lento, necesita nutrientes adecuados, estrecho rango de temperaturas a las cuales opera.
Coagulación química y floculación	Adición de coagulantes y floculantes	Económicamente factible, excelente remoción de color.	Producción de lodo

## 2. Legislación ambiental

En algunos países como Francia, Austria e Italia existen límites en cuanto a la coloración de los efluentes, en diferentes unidades como por ejemplo el Hazen,  $\text{mg.L}^{-1}$  Pt-Co, sin embargo en el Perú no existe ninguna normatividad que regule la cantidad de color en los efluentes provenientes de las industrias, principalmente la textil que es una de las que más efluentes coloreados produce, aun así, existe una preocupación por eliminar el color de los efluentes, ya que su presencia genera efectos adversos en los ecosistemas acuáticos.<sup>43</sup>

En el Perú con el fin de controlar y fiscalizar a las empresas que descargan aguas residuales no domésticas se aprobó el Decreto supremo N° 021-2009- Vivienda en el que se regula mediante los Valores Máximos Admisibles (VMA) las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, a fin de evitar el deterioro de las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias, equipos y asegurar su adecuado funcionamiento, garantizando la sostenibilidad de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de las aguas residuales.<sup>44</sup>

Los Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, detallados en las Tablas N° 5 y 6, se entienden como el valor de la concentración de elementos, sustancias o parámetros físicos y/o químicos, que caracterizan a un efluente no doméstico que va a ser descargado a la red de alcantarillado sanitario.<sup>44</sup>

En la resolución ministerial 116-2012 se aprobó los parámetros para las actividades que según la Clasificación Internacional Uniforme (CIU) serán de cumplimiento obligatorio por parte de los usuarios no domésticos, en aplicación del decreto supremo N° 021-2009-Vivienda.

**Tabla 5. Valores máximos admisibles para descargas al sistema de alcantarillado<sup>44</sup>**

Parámetro	Unidad	Expresión	VMA para descargas al sistema de alcantarillado
Demanda bioquímica de oxígeno	mg.L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub>	500
Demanda química de oxígeno	mg.L <sup>-1</sup>	DQO	1000
Sólidos suspendidos totales	mg.L <sup>-1</sup>	SST	500
Aceites y grasas	mg.L <sup>-1</sup>	AyG	100

**Tabla 6. Valores máximos admisibles para descargas al sistema de alcantarillado<sup>44</sup>**

Parámetro	Unidad	Expresión	VMA para descargas al sistema de alcantarillado
Aluminio	mg.L <sup>-1</sup>	Al	10
Arsénico	mg.L <sup>-1</sup>	As	0.5
Boro	mg.L <sup>-1</sup>	B	4
Cadmio	mg.L <sup>-1</sup>	Cd	0.2
Cianuro	mg.L <sup>-1</sup>	CN	1
Cobre	mg.L <sup>-1</sup>	Cu	3
Cromo hexavalente	mg.L <sup>-1</sup>	Cr <sup>+6</sup>	0.5
Cromo total	mg.L <sup>-1</sup>	Cr	10
Manganeso	mg.L <sup>-1</sup>	Mn	4
Mercurio	mg.L <sup>-1</sup>	Hg	0.02
Níquel	mg.L <sup>-1</sup>	Ni	4
Plomo	mg.L <sup>-1</sup>	Pb	0.5
Sulfatos	mg.L <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	500
Sulfuros	mg.L <sup>-1</sup>	S <sup>-2</sup>	5
Zinc	mg.L <sup>-1</sup>	Zn	10
Nitrógeno amoniacal	mg.L <sup>-1</sup>	NH <sup>+4</sup>	80
pH		pH	6-9
Sólidos sedimentables	mL.h <sup>-1</sup>	S.S	8.5
Temperatura	C°	T	<35

### 3. Colorantes

Los colorantes son compuestos aromáticos producidos por síntesis química, que tienen en su estructura anillos aromáticos que contienen electrones deslocalizados y además diferentes grupos funcionales. El color se debe a la estructura del cromógeno-cromóforo, y su capacidad de teñir se debe a los grupos auxacromos.<sup>45</sup>

El cromógeno está constituido por una estructura aromática, normalmente basada en anillos de benceno, naftaleno o antraceno, a los cuales están unidos grupos cromóforos que contienen dobles enlaces conjugados con electrones deslocalizados. Los cromóforos típicos presentes en los colorantes comerciales son: grupos nitro ( $-\text{NO}_2$ ), azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ), eteno ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ).<sup>45</sup>

Los grupos auxacromos son grupos ionizables, que le confieren a los colorantes la capacidad de unirse al material textil, y en algunos casos la intensificación de su color. Los auxacromos comúnmente presentes en los colorantes comerciales son: grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ), amino sustituido ( $-\text{NH}-\text{R}$ ,  $-\text{NR}, \text{R}'$ ), carboxilo ( $-\text{COOH}$ ), hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), sulfonato ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).<sup>45</sup>

#### 3.1. Clasificación de los colorantes

Existen muchas formas de clasificar los colorantes comerciales. Pueden ser clasificados según su estructura, color y método de aplicación. La clasificación basada según el sustrato en el cual se aplican y el grupo químico al cual pertenecen se presenta en la Tabla N° 7.

Otras clasificaciones se basan a su vez en la carga siendo catiónicos (todos los colorantes básicos), aniónicos (colorantes directos, ácidos y reactivos), y no iónicos (colorantes dispersos).<sup>46,47</sup>

**Tabla 7: Clasificación de los colorantes**<sup>46</sup>

Clase	Sustrato	Grupo químico
Ácido	Lana, nylon, seda, cuero, tintas, y papel.	Antraquinona, xanteno, azo, nitro y trifenolmetano.
Básico	Tintas, papel, poliéster.	Hemicianina, azo, cianina, diazahemicianina, azina, difenilmetano, xanteno, triarilmetano, acridina, antraquinona y oxazina.
Directo	Nylon, rayón, papel, cuero y algodón.	Ftalocianina, azo, oxazina, estilbeno.
Disperso	Poliamida, acetato poliéster acrílico y plásticos.	Benzodifurona, azo, antraquinona, nitro.
Reactivo	Lana, algodón, seda y nylon.	Antraquinona, formazan, ftalocianina, azo, oxazina.
De azufre	Rayón y algodón.	Estructuras indeterminadas.
De tina	Lana y algodón.	Indigoides y antraquinona.

### 3.2. Colorantes reactivos

Los colorantes reactivos son colorantes sintéticos que consisten en dos partes. La primera parte es el cromóforo siendo este un derivado de antraquinona, azo o ftalocianina. La segunda parte, es la parte reactiva, responsable de formar enlaces covalentes con las fibras textiles.<sup>48</sup>

Dependiendo de los grupos reactivos se clasifican en halotriazinas, halopirimidinas, haloquinoxalinas, vinilsulfonas, acrilamidas y acrilamidas sutituidas, y polifuncionales.<sup>49</sup>

Los colorantes reactivos polifuncionales contienen dos o más sitios reactivos con grupos reactivos diferentes. Son conocidos estos colorantes por su excelente eficiencia en el teñido y por la solidez de sus colores.<sup>9,49</sup>

#### 4. Impacto ambiental de los colorantes textiles

El color es usualmente el primer contaminante en ser reconocido en los efluentes. Pequeñas cantidades de colorantes en agua (10-20 mg.L<sup>-1</sup>) son visibles y afectan la transparencia del agua y la solubilidad de gas en lagos, ríos y otros cuerpos de agua.<sup>50</sup>

La presencia de colorantes es percibida como uno de los mayores problemas medioambientales de los efluentes textiles y por lo tanto existe la necesidad de que estos sean removidos antes de su descarga al medio ambiente.<sup>51</sup>

Existe una falencia en identificar el verdadero potencial tóxico de los colorantes, entre estos los de tipo azo, ya que al degradarse en el medio ambiente dan lugar a aminas aromáticas tóxicas. Los grupos tóxicos presentes en los colorantes azo pueden unirse covalentemente al DNA. Los efectos tóxicos de los colorantes azo puede resultar de su acción directa o de los derivados generados por las aril aminas durante la biotransformación reductiva del enlace azo. Los colorantes azo entran en el cuerpo por la ingestión y puede ser metabolizados a aminas aromáticas por las azoreductasas de microorganismos intestinales. Las enzimas del hígado de mamíferos pueden también catalizar la fragmentación reductora del enlace azo y la nitroreducción del grupo nitro. En ambos casos, si se forman N-hidroxilaminas, estos compuestos son capaces de causar daño al ADN.<sup>7,8,52</sup>

El color está generalmente asociado a la presencia de compuestos tóxicos con grupos cromóforos o polímeros de alto peso molecular. Los desechos industriales con un alto grado de color tienen un gran poder de bioacumulación y una baja

velocidad de despolimerización. Esto supone su acumulación a largo plazo en los lagos o bahías, provocando una disminución de la luminosidad de las aguas al actuar como grupos que absorben la luz visible y en consecuencia una disminución en la actividad fotosintética de los ecosistemas acuáticos, reduciéndose el contenido de oxígeno disuelto y afectando a los organismos acuáticos.<sup>53</sup>

Dado que los colorantes son carcinógenos y tóxicos, existe un desbalance químico y biológico en la naturaleza cuando son descargados en los cuerpos de agua, así mismo pueden generar efectos agudos en los organismos expuestos debido a su toxicidad.<sup>51</sup>

La percepción pública de la calidad del agua es influenciada por el color es así que la presencia de colores artificiales tiende a ser asociada con la contaminación.<sup>54</sup>

#### **4. Residuos de la fermentación cervecera**

Durante el proceso de fermentación cervecera se producen principalmente tres tipos de residuos como podemos observar en la Figura N° 2, los cuales son: el bagazo de granos, el residuo de lúpulo o “trub”, y el residuo de levadura.<sup>55</sup>

Estos residuos muestran una composición química variada la cual está sintetizada en la Tabla N° 8.<sup>55</sup>

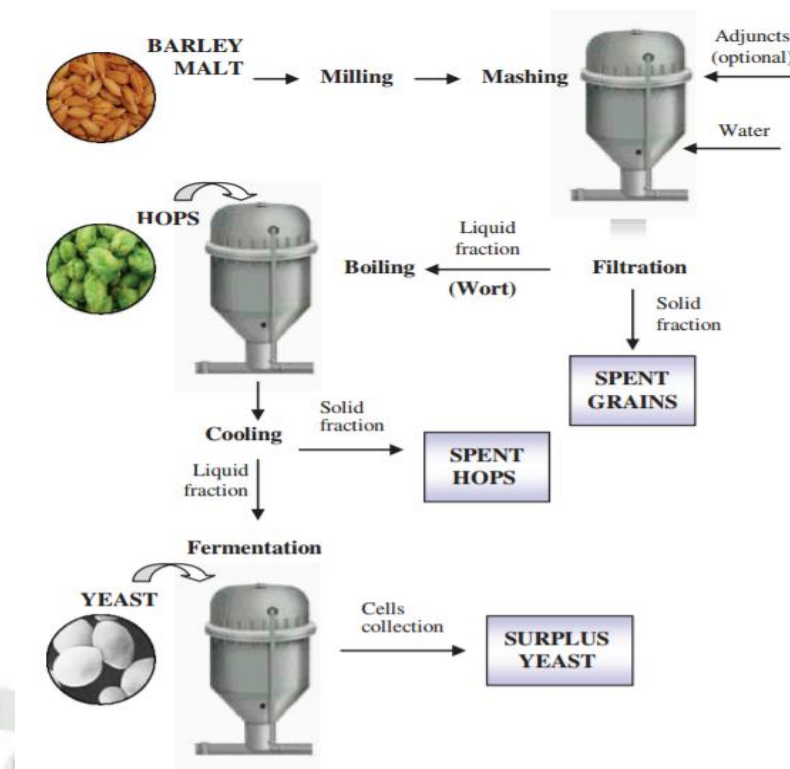


Figura 2: Representación esquemática del proceso de fermentación  
cervecera y los puntos donde se generan residuos <sup>56</sup>

Tabla 8. Principales componentes en los residuos de la industria cervecera

56

Parámetro	Bagazo de granos	Residuo de lúpulo (trub)	Residuo de levadura
Fibra	√	-	-
Carbohidratos	-	√	√
Proteínas	√	√	√
Aminoácidos libres	√	-	√
Cenizas	√	√	√
Vitaminas	√	-	√
Compuestos fenólicos	√	√	-
Ácidos grasos	-	√	√

#### 4.1 Bagazo de grano

Es el residuo más abundante de la fermentación cervecera, alrededor del 85% del total de residuos generados. Están compuestos básicamente por cáscara de granos de cebada como podemos observar en la Figura N° 3.

Además, puede presentar residuos de otros cereales usados eventualmente para el proceso de maceración junto con la cebada como trigo, arroz, maíz, y otros.

Dado que la cáscara de cebada es un material lignocelulósico, el bagazo de los granos es rico en celulosa, hemicelulosa y lignina, además tiene un alto contenido de proteínas. La celulosa y hemicelulosa comprenden casi el 50% de la composición del bagazo de granos, revelando la presencia de grandes cantidades de azúcares en este material como xilosa, glucosa, siendo la más abundante la arabinosa. La lignina contiene numerosos componentes fenólicos, principalmente ácidos como el fernúlico, *p*-cumárico, siríngico, vainíllico y *p*-hidroxibenzóico.

Las proteínas contienen aminoácidos como leucina, valina, alanina, serina, glicina, ácido glutámico y ácido aspártico en grandes cantidades y tirosina, prolina, treonina, arginina y lisina en pequeñas cantidades, cistina, histidina, isoleucina, metionina, fenilalanina y triptófano también pueden estar presentes.

Lípidos como triacilgliceroles, diacilgliceroles, ácidos grasos, esteroles, y varios hidrocarburos. Vitaminas como la biotina, colina, ácido fólico, ácido pantoténico, riboflavina, tiamina y piridoxina.



**Figura 3:(A) Apariencia del bagazo de granos, (B) Imagen en microscopio de barrido de electrones.<sup>56</sup>**

Hay que tomar en cuenta que la composición de la cebada y sus residuos varía según la variedad de cebada, tiempo de cosecha, condiciones de maceración, calidad y tipo de granos adjuntos adicionados en el proceso de fermentación cervecera.

Algunos análisis de composición química de bagazo de granos se encuentra en el Tabla N°8.<sup>56</sup>

**Tabla 9. Composición del bagazo de granos** <sup>56</sup>

<b>Componentes (% peso seco)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Celulosa (glucano)	16.8	25.4	21.9	25.3
Hemicelulosa	28.4	21.8	29.6	41.9
Xilosa	19.9	nr	20.6	nr
Arabinosa	8.5	nr	9	nr
Lignina	27.8	11.9	21.7	16.9
Grupos acetilo	1.3	nr	1.1	nr
Proteínas	15.3	24	24.6	nr
Cenizas	4.6	2.4	1.2	4.6
Extractivos	5.8	nr	nr	9.5

Nr: No reportó

#### 4.1.1 Aplicaciones

La principal aplicación del residuo de granos hasta ahora ha sido para la alimentación de ganado, debido a su alto contenido de proteína y fibra. Debido a su bajo costo y alto valor nutritivo a sido evaluado para la producción de cereales, pan integral, galletas y snacks para consumo humano.<sup>12</sup>

Una aplicación es en la producción de energía, a través de combustión directa o por medio de la fermentación para la producción de biogás ( una mezcla de 60-70% de metano, dióxido de carbono y pequeñas cantidades de hidrógeno, nitrógeno y monóxido de carbono)<sup>12</sup>

Se ha propuesto su uso en la producción de ladrillos, papel, como adsorbente para la remoción de colorantes, cadmio y plomo de soluciones acuosas,

Debido a su composición química rica en azúcares, proteínas y minerales, se han hecho muchos estudios para utilizarla en procesos biotecnológicos, utilizándose como sustrato para el cultivo de microorganismos y producción de enzimas, como aditivo anti-espuma en la producción de cerveza.<sup>12</sup>

## 4.2 Residuo de lúpulo

El residuo de lúpulo es un material con alta concentración de nitrógeno libre, proteínas y fibra. La fibra cruda está constituida de varios azúcares (ramnosa, arabinosa, xilosa, manosa, galactosa y glucosa) de los cuales glucosa y xilosa son los más abundantes. Ácidos carboxílicos alifáticos incluyen el oxálico, glucárico, glucónico, treónico, glicérico, glicólico, láctico, y acético.

El “hot trub” consiste en 40-70% proteínas, 7-15% sustancias amargas, y otros compuestos orgánicos como los polifenoles, y sustancias minerales.

### 4.2.1 Aplicaciones

Debido a la presencia de sustancias amargas en su composición, el residuo de lúpulo no es empleado en la alimentación de ganado, por lo cual es empleado frecuentemente en la fertilización de campos, y para el acondicionamiento de suelo por su alto contenido de nitrógeno.<sup>56</sup>

### 4.3 Residuo de levadura

Es el segundo residuo más abundante en la producción de cerveza, la cantidad de biomasa residual generada depende de los parámetros de fermentación (aireación, temperatura y pH), el tipo de microorganismo (*S. uvarum* o *S. cerevisiae*), concentración del inóculo, viabilidad de las células y vitalidad. En general la biomasa de levaduras puede ser de 1.5 a 3 kg por 100 L producidos.<sup>55</sup>

El elemento más abundante en las células de levaduras es el carbón, el cual forma casi el 50% del peso en seco. Otros elementos son el oxígeno (30-35%), nitrógeno (5%), hidrógeno (5%) y fósforo (1%). Las macromoléculas más importantes son las proteínas y carbohidratos, son embargo la composición precisa de cada clase de macromoléculas varía según las condiciones fisiológicas y la fase del ciclo de crecimiento de las levaduras.

Es rica en aminoácidos libre, así mismo en vitaminas, siendo la principal la niacina como podemos ver en la Tabla N° 10.<sup>56</sup>

#### 4.3.1 Aplicaciones

Cuando se compara el bagazo de granos con el residuo de levadura el cual tiene un mayor contenido de proteínas, vitaminas y aminoácidos; razón por la cual se utiliza en la actualidad como suplemento nutricional para la alimentación de ganado luego de ser secado.

Debido al alto contenido de ácidos nucleicos, principalmente ácido ribonucleico (RNA), su uso en productos alimenticios para humanos es limitado.

Para la obtención de enzimas como la invertasa, para la suplementación de medios de mantenimiento y fermentación de microorganismos, sustrato para el cultivo de microalgas, para la remediación de suelos y medios acuáticos por medio de la biosorción y precipitación de metales pesados, para la producción de biogás.<sup>55,56</sup>

**Tabla 10. Composición del residuo de levadura** <sup>56</sup>

<b>Componentes (% peso seco)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Proteínas	48	nr	50
Lípidos	Nr	1	nr
Cenizas	7	8	7
Fibra cruda	3	nr	nr
Carbohidratos	Nr	36	42
<b>Minerales en cenizas (%)</b>			
Calcio	0.12	nr	nr
Hierro	0.01	nr	nr
Fósforo	1.43	nr	nr
Potasio	1.71	nr	nr
Sodio	0.09	nr	nr
<b>Vitaminas (mg/100g)</b>			
Niacina	Nr	nr	50
Tiamina	Nr	nr	15
Pantotenato	Nr	nr	10
Riboflavina	Nr	nr	7
Ácido fólico	Nr	nr	4
Piridoxina	Nr	nr	3
Biotina	Nr	nr	0.2

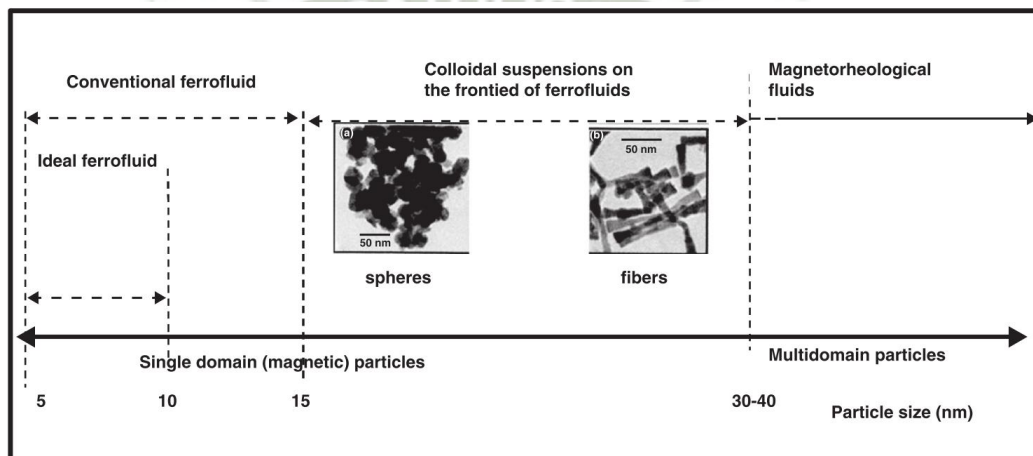
Nr: no reportó

## 5. Ferrofluidos

Los ferrofluidos son conocidos como líquidos magnéticos que son suspensiones coloidales de partículas ultra finas, de dominio magnético simple en líquidos acuosos o no acuosos.

Los fluidos magnéticos son un grupo de materiales inteligentes que se pueden adaptar y que cambian sus propiedades físicas debido al campo magnético externo. El control magnético de sus propiedades y su comportamiento de líquido los hace prometedores en campos de aplicaciones avanzadas y un reto para la investigación básica.<sup>57</sup>

Desde mediados del siglo XX se conocen dos tipos de fluido magnéticos: fluidos magnetoreológicos y los ferrofluidos, los cuales podemos observar en la Figura N° 4.



**Figura 4: Clasificación de los fluidos magnéticos**<sup>57</sup>

Los fluidos magnetoreológicos son suspensiones con partículas de tamaño micrométrico de materiales magnetizables dispersas en un líquido transportador. Por otro lado los ferrofluidos ideales son suspensiones coloidales de partículas ultra finas (5-10 nm) magnéticas de dominio simple, nanopartículas como el óxido de hierro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), MnZn ferritos y Fe y Co en líquidos transportadores polares o no polares. Entre ~15 a ~40 nm, el fluido magnético se considera aún ferrofluido. Por encima de este límite se considera fluido magnetoreológico. Sus propiedades principales las podemos observar en la Tabla N° 11.<sup>57</sup>

**Tabla 11. Propiedades principales de los ferrofluidos<sup>57</sup>**

<b>Propiedades</b>	<b>Ferrofluidos</b>
Material de partículas	Cerámicas, ferritas, hierro, cobalto, etc.
Tamaño de partícula	5-10 nm
Fluido de suspensión	Polares, no- polares
Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	1-2
Campo requerido	~1kOe
Dispositivo de excitación	Magneto permanente

### 5.1 Modificación magnética

Existen muchos materiales diamagnéticos disponibles que son usados en diferentes aplicaciones tecnológicas, además hay muchos materiales particulados producidos como residuos los cuales pueden convertirse en materiales con respuesta magnética por medio del procedimiento adecuado de modificación magnética.

Existen muchas posibilidades para la modificación magnética de materiales no-magnéticos. En la mayoría de los casos el procedimiento de magnetización se basa en la incorporación de material magnético (usualmente nano – o micropartículas de óxido de hierro) en la estructura o en la superficie de los materiales modificados.<sup>58</sup>

Uno de estos procedimientos se basa en la precipitación de óxidos de hierro de una mezcla de sales férricas y ferrosas en la presencia de una base fuerte junto con el material a modificar, ejemplos de esta preparación es el carbón magnético, bentonita magnética.

Recientemente también se usa ferrofluidos magnéticos, los cuales se han usado para magnetizar materiales biológicos y sintéticos como cáscaras de maní, aserrín, polímeros, células microbiales vivas y muertas como *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces fragilis*, *Chlorella vulgaris*. en la mayoría de los casos el material a modificar se suspende en el ferrofluido, durante la incubación precipitan nanopartículas magnéticas en la superficie de los materiales ocurriendo la modificación.<sup>58</sup>

## 5.2 Aplicación de materiales modificados magnéticamente

Debido al hecho que la mayoría de los materiales biológicos tienen propiedades diamagnéticas, la separación magnética permite la separación selectiva de materiales que respondan magnéticamente de mezclas biológicas, así mismo estas partículas pueden ser separadas eficientemente de muestras difíciles de manipular por ejemplo soluciones viscosas o suspensiones.

Las partículas magnéticas tienen muchas aplicaciones y han sido aplicadas en varias áreas como biociencias, medicina, biotecnología y tecnología del medio ambiente.

Los materiales modificados magnéticamente pueden servir como adsorbentes de diversos xenobióticos orgánicos e inorgánicos, metales pesados, colorantes acuosos, disruptores endocrinos, metabolitos de drogas, que dañan en gran medida los ecosistemas y a los organismos vivos, así mismo pueden ser transportadores de células, enzimas, compuestos bioactivos, o como biosensores. Estos compuestos también pueden usarse como transportadores de drogas en los organismos para que se liberen en órganos blanco.<sup>59</sup>

Materiales magnéticos biocompatibles y biodegradables han sido usados como agentes de contraste durante la resonancia magnética.

En el caso de microalgas modificadas magnéticamente tienen aplicaciones como la recuperación de biomasa de microalgas, la remoción de microalgas en lugares donde hay eutrofización<sup>60</sup>.



## CAPÍTULO II.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 1. Temporalidad

Los estudios experimentales tuvieron una duración de 16 semanas, iniciando la investigación en el mes de Enero del 2017.

#### 2. Ubicación

La investigación se realizó en los laboratorios de investigación H-202 y H-203; ambos ubicados en el Campus de la Universidad Católica de Santa María.

#### 3. Materiales

##### 3.1. Unidades de Estudio

Se utilizó bagazo de grano cervecero y levadura de cerveza inactiva proveniente de la empresa Backus- Arequipa, la cual fue recolectada en Enero.

Se obtuvo el colorante reactivo Synozol Red K3BS de la empresa Kisco.

### 3.2. Equipos y Materiales

Balanza analítica OHAUS Pioneer® PA-214, Baño María Gemmyco®, Centrífuga de tubos Hettich® Zentrifugen EBA 20, Equipo de adsorción de 4 estaciones, Espectrofotómetro Agilent® Cary 60, Estufa Memmert® UM-200, Microondas LG®, 700 W, 2450 MHz, Micropipetas automáticas de 2-20 µL, 20-200 µL y 100-1000 µL Eppendorf® Research, pHmetro digital Metrohm®, 827 pH Lab, Tamices USA Standard Testing Sieve ADVANTECH #200, #100, #40, #20, Zetasizer Nano Range Malvern®, e Imán permanente de Neodimio N52.

### 3.3. Reactivos

El ácido clorhídrico concentrado, cloruro de sodio, hidróxido de sodio y sulfato ferroso heptahidratado fueron reactivos de grado analítico provistos por Merck®, el colorante reactivo Synozol Red K3BS Kisco® ( $\lambda_m = 540 \text{ nm}$ ).

## 4. Métodos

### 4.1 Obtención y preparación de los residuos cerveceros

#### 4.1.1 Obtención

Se recogió una muestra de bagazo de grano cervecero y una muestra de levadura de cerveza inactivada de la planta de Backus & Johnston Arequipa.

Los residuos fueron lavados con agua destilada varias veces, luego se llevó a secar en la estufa a 60 °C por 24 horas. Después de secar el bagazo de grano, se pesó 10 gramos y se determinó el porcentaje de granulometría en tamices de diferentes

tamaños obteniendo una distribución de tamaños como se detalla: mayor a 1.18 mm, entre 1.18 mm y 850  $\mu\text{m}$ , entre 850  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ , entre 150  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2 Curvas de calibración para la determinación del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Se preparó una solución patrón del colorante a una concentración de 1g/L en agua destilada, a partir de esta solución se realizó con una dilución un barrido para determinar la longitud de onda de mayor absorción, y seguidamente se realizó una curva de calibración de 10 a 60  $\text{mg.L}^{-1}$  por triplicado, siguiendo la absorbancia a su longitud de onda máxima ( $\lambda=544 \text{ nm}$ ) en el espectrofotómetro Agilent Cary 60.

#### **4.3 Ensayo preliminar de adsorción de los residuos de la fermentación cervecera frente al colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Este estudio se efectuó por el método *batch* en un sistema de jarras agitado de forma que se puede suponer que la mezcla es perfecta, y por lo tanto, la concentración y temperatura son uniformes en todo el contenido.

Con este estudio se evaluó el efecto de los dos diferentes residuos, bagazo de grano y levadura de cerveza, y la suspensión de óxidos de hierro magnéticos, así mismo como los diferentes tamaños de partícula; el tamaño de partícula fue analizado de acuerdo a los tamaños de partícula obtenidos por el proceso de granulometría que fueron mayor a 1.18 mm, entre 1.18mm y 850  $\mu\text{m}$ , entre 850  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ , entre 150  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$  para el bagazo de grano, manteniendo las otras variables constantes.

Se llevó a cabo en beakers de 100 mL, se utilizó 30 mL de la solución de colorante a una concentración de 30  $\text{mg.L}^{-1}$ , a un pH 2, y una cantidad de adsorbente de 100 mg. El tiempo de contacto fue de 30 minutos, luego se realizó la medición de la

absorbancia en el espectrofotómetro Agilent Cary 60. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Luego se tabuló los resultados en % de remoción de colorante y se analizaron por medio de un ANOVA y Test LSD en el programa estadístico Statgraphics.

#### **4.4 Síntesis de la suspensión de óxidos de hierro magnéticos**

Para la síntesis de las micro partículas de óxidos de hierro se siguió la metodología planteada por Pospiskova & colaboradores (2013) se disolvió 1 gramo de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 100 mL de agua destilada, en un beaker de 1 L. Se preparó una solución de NaOH 0.1 M la cual se agregó lentamente bajo agitación constante hasta llegar a un pH de 10-12. Durante este proceso se formó un precipitado de hidróxido de hierro. Luego se ajustó el volumen a 200 mL con agua, y el beaker que contenía el precipitado fue llevado al horno microondas a la máxima potencia por 10 minutos. La suspensión magnética formada de micro partículas de óxido de hierro se lavó varias veces con agua destilada con la ayuda de un imán permanente hasta que el agua de lavado tuviera un pH de 7. A partir de las partículas sintetizadas se hizo una solución de 1 parte de partículas de óxidos de hierro sedimentadas con 3 partes de agua destilada (1:4).<sup>61,62</sup>

##### **4.4.1 Determinación del tamaño de micropartículas magnéticas de óxidos de hierro**

Para la determinación del tamaño de las micro partículas magnéticas de óxidos de hierro sintetizadas se hizo una dilución de 1:1000 en agua filtrada con filtro Anotop de tamaño de poro de  $0.45 \mu\text{m}$  y se sometió esta dilución a sonicación por 10 minutos. Luego se midió el tamaño de las micro partículas en el equipo Zetasizer Nano Range.

#### **4.5 Modificación del residuo cervecero con micropartículas de óxidos de hierro**

Para poder emplear el residuo cervecero adsorbente en una matriz contaminada y de gran volumen como los efluentes textiles se planteó su modificación con micropartículas de óxidos de hierro magnéticos, los cuales se puede separar de la matriz por medio de un imán.

Para la modificación del residuo cervecero con las micropartículas de óxidos de hierro se siguió la metodología de Safarik & Safarikova (2014), se pesó 1 gramo del residuo y se colocó en un tubo falcon de 15 mL, se agregó 1 mL de la suspensión de óxidos de hierro y se agregó 10 mL de agua destilada, se mezcló por 1 minuto en el agitador vórtex. Luego se centrifugó en la centrífuga Hettich a 6000 RPM por 10 minutos, luego se decantó el sobrenadante. La pasta resultante se colocó en una placa Petri y se secó en la estufa a 60 °C por 24 horas para su posterior uso.<sup>62</sup>

#### **4.6 Caracterización del bagazo de grano modificado por óxidos de hierro**

##### **4.6.1 Morfología por microscopía electrónica de barrido**

Se observó la morfología mediante microfotografías realizadas por el Microscopio Electrónico de Barrido (Philips S-505) del Laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Nacional de Ingenierías.

##### **4.6.2 Punto isoelectrico**

Para la determinación del punto isoelectrico del residuo modificado se empleó la metodología de Amaringo & Hormaza (2013), mediante medidas del potencial zeta. En beakers de 100 mL se adicionó 20 mL de agua destilada ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades, adicionando HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M

según sea el caso. A estas soluciones se agregó 0.2 gramos del residuo modificado y se sometió a agitación por 2 horas. Transcurrido este tiempo se midió el potencial zeta usando el pH-metro. El punto isoeléctrico corresponde al valor de pH en el cual el potencial zeta es cero.<sup>63</sup>

#### 4.6.3 Punto de carga cero

Para la determinación del punto de carga cero se siguió la metodología de Palma & colaboradores (2012), se agregó en beakers de 100 mL, 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0.125 mL de solución de HCl 0.1M, se pesó 0.1 g del residuo. Del mismo modo se preparó una serie de beakers con NaOH 0.1 M y el residuo. Luego se agregó 5 mL de KCl 0.1 M a todos los vasos y se completó volumen con agua destilada a 10 mL.

Los beakers se llevaron a agitación a una temperatura de 20°C por 1 hora, luego se midió el pH (pH1) de cada solución.

Luego se agregó 5 mL de solución de KCl 1 M a cada muestra y se mantuvo en agitación por 1 hora, luego se midió el pH (pH2). El punto de carga cero se estimó como el valor de pH final en el cual la diferencia entre pH1 y pH2 fue igual a cero.<sup>64</sup>

#### 4.6.4 Caracterización por espectroscopía IR

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se puede aplicar para la identificación de los grupos funcionales superficiales orgánicos, lo que es importante para conocer de manera general la estructura química del biosorbente.

Así mismo nos puede dar noción de si la modificación magnética afecta los grupos funcionales superficiales del biosorbente, lo cual podría devenir en una disminución o aumento de su capacidad sorbente.

Para la caracterización por infrarrojo se utilizó el equipo Varian 640 IR.

#### **4.6.5 Caracterización magnética**

La caracterización magnética de las muestras se llevó a cabo en el magnetómetro de muestra vibrante, en el laboratorio de materiales nano estructurados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingenierías.

Las condiciones de medida fueron a temperatura ambiente, en un rango de -2000 a +2000 Oe con un paso de 100 Oe.

#### **4.7 Estudio de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Para la determinación de los parámetros óptimos de adsorción se realizó un diseño cribado para la evaluación de 5 parámetros y sus interacciones. Los parámetros se detallan en la Tabla N°12. Se realizaron los experimentos con un tiempo de contacto de 30 minutos por duplicado.

Se realizó las mediciones en el espectrofotómetro Agilent Cary 60 y se expresó en % de remoción.

Los datos obtenidos se analizaron en el programa estadístico Statgraphics, donde se obtuvo los parámetros óptimos a las condiciones estudiadas para la adsorción.

**Tabla 12. Parámetros experimentales de diseño experimental cribado**

Parámetros	Unidades	Alto	Bajo
Proporción de óxidos de hierro		2	1
Temperatura	°C	35	25
Ph		6	2
Cantidad de Adsorbente	%	0.5	0.1
Concentración inicial de colorante	mg.L <sup>-1</sup>	80	20

#### **4.8 Estudios cinéticos de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

El estudio cinético se llevó a cabo por el método batch, a diferentes intervalos de tiempo de 1 minuto (1-12 min), a una concentración inicial del colorante de 50 mg.L<sup>-1</sup>, cantidad de adsorbente de 0.5%, 25 °C de temperatura y a pH 2. Siendo las tres últimas, las variables óptimas del proceso de adsorción.

Luego se hizo el análisis para determinar el modelo cinético al que se ajustan los datos experimentales, según el modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular.

#### **4.9 Isotermas de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Para la elaboración de las isotermas, de igual manera, se llevó a cabo diferentes experimentos variando la concentración del adsorbente en un rango de 0.0025% a 0.8 %. La concentración inicial de colorante fue de 50 mg.L<sup>-1</sup> a pH 2. Esto se llevó

a cabo a 20°C, 25°C, y 30°C, en beakers con 20 mL de solución. Todos los experimentos tuvieron un tiempo de contacto de 8 minutos.

El sobrenadante fue separado de las partículas magnéticas y analizado por espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 60. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado, y los datos fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.

## 5. Diseño estadístico

Para la creación del diseño cribado empleado, ordenamiento, interpretación y análisis estadístico por ANOVA de los datos en estudio se utilizó el Software Statgraphics Centurion y Microsoft Excel 2010.



### CAPÍTULO III

#### RESULTADOS Y DISCUSIONES

##### 1. Obtención y preparación de los residuos cerveceros

Se obtuvo los residuos de la fermentación cervecera de la empresa Backus & Johnston (Figura N°5), los cuales fueron lavados y secados.

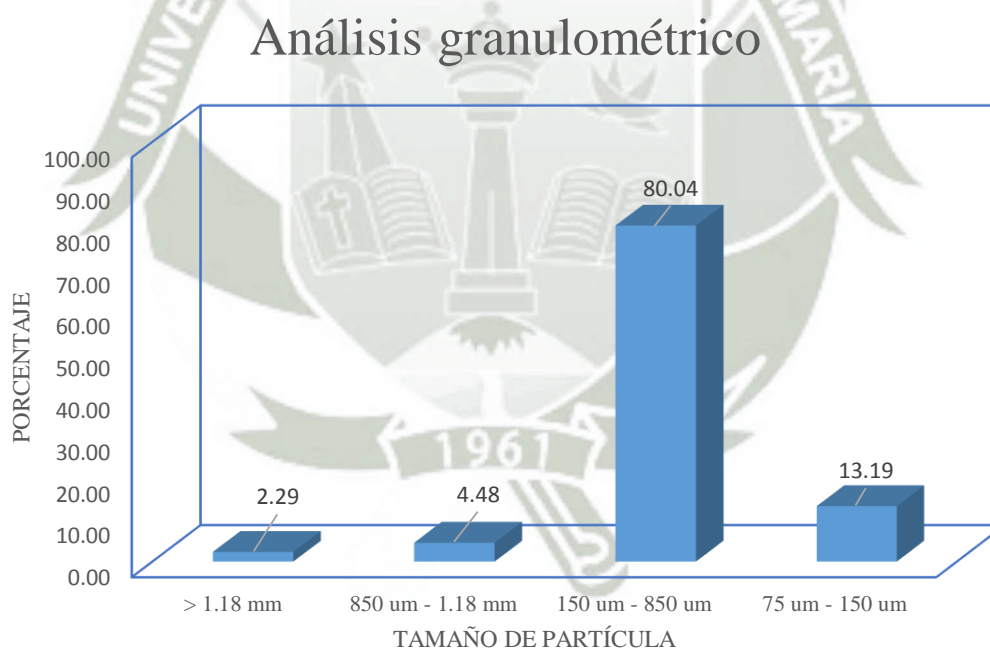


**Figura 5:A) Bagazo de grano, B) Levadura de cerveza**

Al residuo del bagazo de grano se le realizó análisis granulométrico para determinar la distribución de tamaños del bagazo de grano, respecto a la masa total, los resultados se muestran en la Tabla N°13 y Figura N°6. Se puede observar que entre el tamaño de 850  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$ , representa conjuntamente más del 90% del total.

**Tabla 13. Porcentajes de granulometría del bagazo de grano.**

Tamaño	Peso (g)	Porcentaje (%)
> 1.18 mm	0.2268	2.29
1.18 mm - 850 $\mu\text{m}$	0.4443	4.48
850 $\mu\text{m}$ - 150 $\mu\text{m}$	7.9393	80.04
150 $\mu\text{m}$ - 75 $\mu\text{m}$	1.3088	13.19



**Figura 6: Porcentajes de granulometría del bagazo de grano**

## 2. Síntesis del fluido magnético de óxidos de hierro

Por medio de la síntesis por microondas se obtuvo el fluido magnético de óxidos de hierro como se puede observar en la Figura N°7, con el cual se hizo una suspensión 1:4.



**Figura 7: Fluido magnético de óxidos de hierro sintetizados por microondas**

Un horno microondas doméstico por medio del magnetrón emite microondas a una frecuencia de 2.45 GHz, estas ondas reflejan en las paredes del horno y golpean la sustancia colocada en el interior en muchos ángulos, estas ondas pasan por vidrio y plástico sin efecto apreciable, sin embargo, teniendo efectos considerables en las moléculas de las sustancias que se colocan dentro de él.<sup>65</sup>

Es conocido que cuando se someten moléculas a radiación electromagnética, estas experimentan excitación, este efecto es el empleado para calentar los alimentos en los hornos microondas convencionales. La excitación por radiación de microondas

da como resultado que las moléculas alineen sus dipolos dentro del campo externo. La agitación fuerte, proporcionada por la reorientación de las moléculas, en fase con la excitación del campo eléctrico, causa un calentamiento interno intenso.<sup>66</sup>

Por lo tanto la síntesis asistida por microondas puede reducir significativamente el tiempo de procesamiento y el costo de energía, debido a su calentamiento casi instantáneo desde el núcleo de materiales de manera homogénea y selectiva diferente de los métodos clásicos.<sup>66</sup>

El método de síntesis asistida por microondas se está usando ampliamente debido a las ventajas que tiene frente a otros métodos tales como el calentamiento volumétrico, mayor velocidad de reacción, reducción de tiempo de reacción y aumento del rendimiento de los productos.<sup>67</sup>

Según Mohammadi & colaboradores la técnica de síntesis por microondas está siendo ampliamente usada ya que es menos contaminante, conduce a una alta homogeneidad y a productos de composición definida. Así mismo, esta técnica es más rápida, simple y eficiente en cuanto a energía para la síntesis de nuevos materiales, comparada con los métodos convencionales. Los métodos convencionales como la descomposición termal, microemulsión y síntesis hidrotermal, generalmente requieren altas temperaturas, procesamiento en múltiples pasos y tiempos largos de preparación.<sup>66,68,69</sup>

Según Holland & Yamaura, quienes compararon la magnetita sintetizada por síntesis en microondas y por calentamiento en baño de agua, concluyeron que al aumentar el tiempo de reacción en ambos sistemas de calentamiento aumentaba el tamaño de las nanopartículas. Siendo la síntesis por microondas en un tiempo de diez minutos la que dio el tamaño de nanopartícula menor.<sup>65</sup>

Similar a lo reportado por Kijima & colaboradores, quienes realizaron la síntesis de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanopartículas, cuando su solución de síntesis fue irradiada por microondas continuamente, la temperatura de la solución se incrementó rápidamente a 100 °C en los 80 segundos, y a pesar de no haber agregado ningún estabilizante, la dispersión coloidal fue extremadamente estable. Por otro lado cuando la solución se calentó en una plancha de agitación magnética, la temperatura de la solución incrementó gradualmente. Luego de los 30 minutos recién se obtuvo la suspensión, y a los 60 minutos recién se llegó a los 100°C.<sup>70</sup>

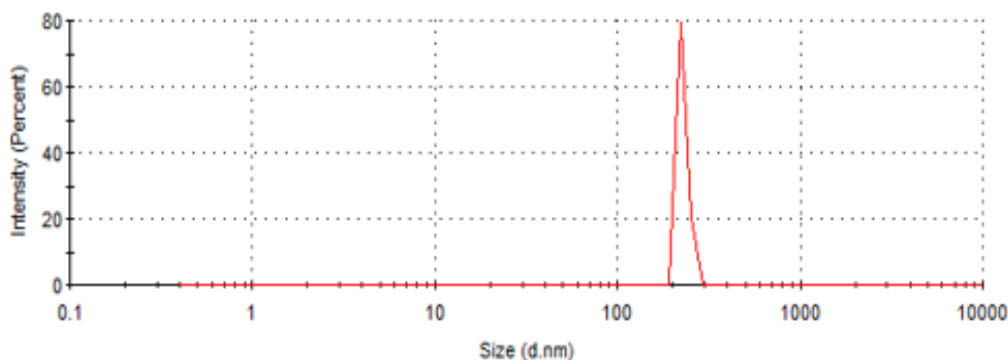
### **2.1. Determinación del tamaño de micro partículas magnéticas de óxidos de hierro**

De acuerdo a la gráfica de frecuencia de tamaños de partículas (Figura N°8), se observa un pico, lo cual indica que hubo una población de partículas cuyos tamaños tienen de promedio 227.3 nm, con una desviación estándar de 14.03nm.

La distribución de tamaños de las partículas sintetizadas es estrecha, similar a lo sintetizado por Kijima & colaboradores, quienes reportaron la síntesis de nanopartículas ultrafinas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con una distribución de tamaños estrecha por calentamiento en microondas, resultando en nanopartículas uniformes<sup>70</sup>

Nuestra síntesis tiene un diámetro por debajo de las preparadas por Prochazkova & colaboradores, ya que por medio de esta metodología obtuvo partículas de diferentes poblaciones en el rango de tamaños de 0.15-20  $\mu\text{m}$ , sin embargo, tienen un diámetro por encima de las sintetizadas por Maderova & colaboradores, que obtuvieron nanopartículas de óxido de hierro con diámetros en el rango de 25-100 nm, y por las sintetizadas por Holland & Yanahura, quienes obtuvieron nanopartículas de 17,2 nm.<sup>60,65,71</sup>

Además según Baldikova & colaboradores durante la síntesis, las nanopartículas forman agregados micrométricos de un diámetro máximo de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .<sup>72</sup>

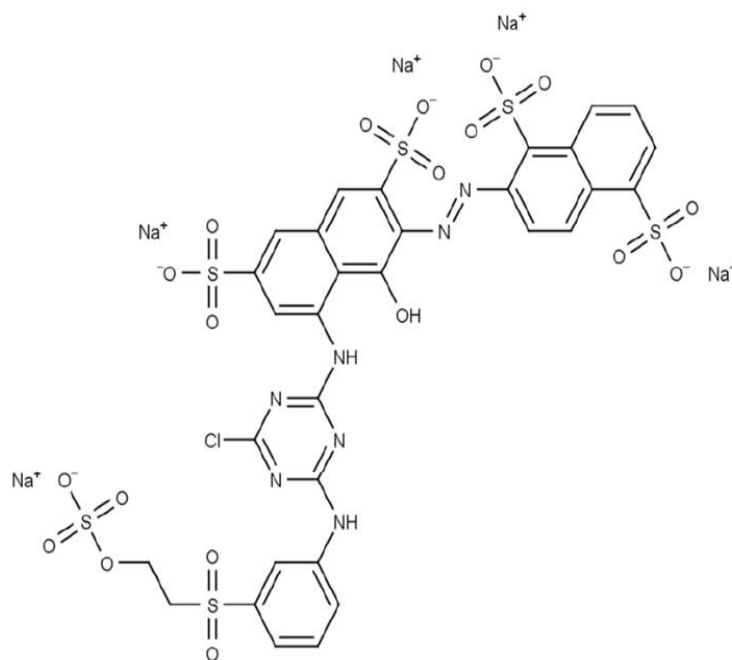


**Figura 8: Gráfica por frecuencia de tamaño de partícula**

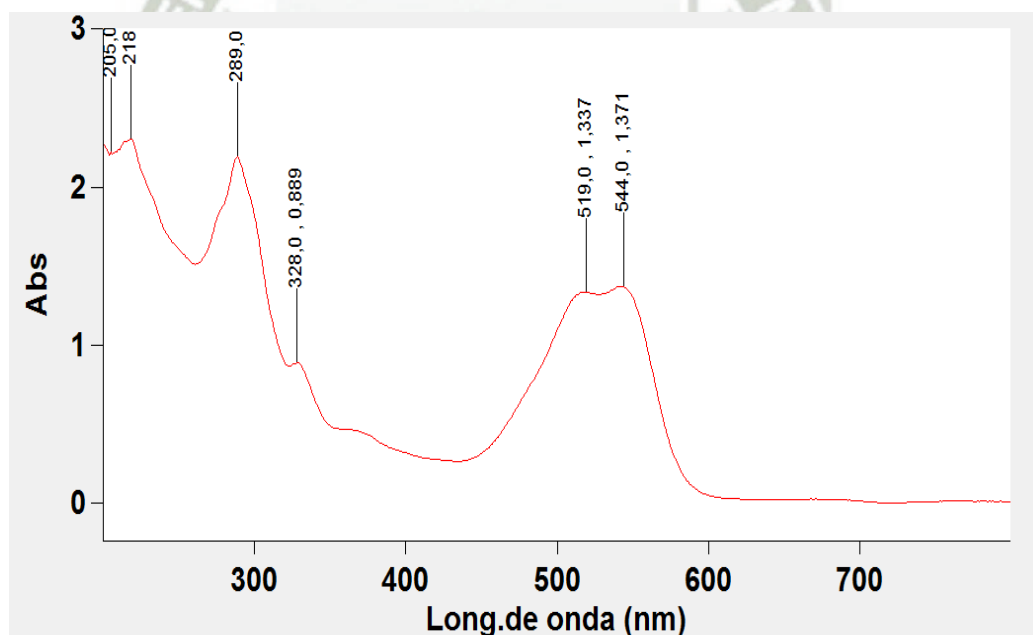
### 3. Curvas de calibración del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)

En la Figura N° 9 se muestra la estructura química del colorante aniónico Synozol Red K3BS, el cual tiene un grupo azo como cromóforo, a su vez tiene un grupo vinilsulfónico y un grupo monoclorotriazina, por lo cual pertenece al grupo de los colorantes reactivos bifuncionales.

Para la determinación de la longitud de onda de mayor absorción se realizó un barrido del espectro UV-Vis como se puede ver en la Figura N°10, obteniendo la longitud de onda de mayor absorción a 544 nm.



**Figura 9:** Estructura química del colorante azo bifuncional (Synzol Red K3BS)



**Figura 10:** Espectro UV-Vis para el colorante azo bifuncional (Synzol Red K3BS)

En la Tabla N° 14 se presentan los datos de absorbancia por triplicado para realizar la curva de calibración del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS).

**Tabla 14. Datos de absorbancias obtenidos para la curva de calibración**

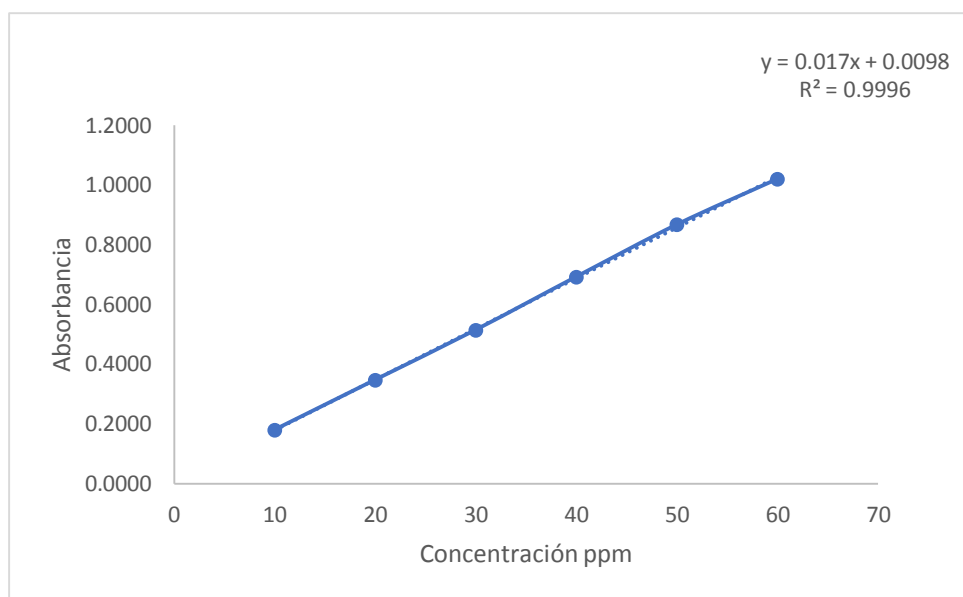
Concentración mg·L <sup>-1</sup>	1	2	3	Promedio	D.S.	Coefficiente de variación %
10	0.1890	0.1757	0.1757	0.1801	0.0077	4.2628
20	0.3645	0.3422	0.3461	0.3509	0.0119	3.3937
30	0.5324	0.5073	0.5060	0.5152	0.0149	2.8882
40	0.7173	0.6826	0.6897	0.6965	0.0183	2.6318
50	0.8894	0.8523	0.8637	0.8685	0.0190	2.1882
60	1.0305	0.9981	0.9996	1.0094	0.0183	1.8118

En la Figura N° 11 se aprecia la curva de calibración promedio con un coeficiente de correlación de 0.9996.

Según Shabir, al haber obtenido un coeficiente de correlación  $\geq 0.999$ , nuestra curva de calibración tiene una buena linealidad, y siendo los coeficientes de variación menores al 5 % se estima que el método es preciso.<sup>73,74</sup>

Según la AOAC, uno de los factores que puede influir en la precisión es la concentración del analito, es así que se puede observar que a menor concentración el coeficiente de variación aumenta.<sup>73</sup>

De acuerdo a los datos de calibración se obtuvo un límite de detección de 1.224 mg·L<sup>-1</sup>, y un límite de cuantificación de 3.710 mg·L<sup>-1</sup>.



**Figura 11: Curva de calibración del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

#### **4. Ensayo preliminar de adsorción de los residuos de la fermentación cervecera frente al colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Se realizó un ensayo preliminar de remoción del colorante reactivo Synozol Red K3BS frente a los residuos de la fermentación cervecera en sus diferentes tamaños de partícula, así como frente a los óxidos de hierros sintetizados, luego de tabular los porcentajes obtenidos en Statgraphics se comparó el porcentaje de remoción con el fin de determinar el residuo que tenga una mayor capacidad de remoción del colorante.

El pH de las soluciones es uno de los factores más influyentes en los estudios de adsorción. Este puede afectar la carga superficial y el grado de ionización de diferentes contaminantes. El cambio en el pH inicial trae como consecuencia la disociación de grupos funcionales en los grupos activos del adsorbente. Esto resulta en variaciones en la cinética y las características al equilibrio del proceso de adsorción.<sup>75,76</sup>

Diversos estudios de adsorción de colorantes reactivos aniónicos se han llevado a cabo en residuos agroindustriales, siendo que tienen como pH óptimo 2, es así que se tomó este pH como referencia para solo hacer la comparación entre los diferentes residuos y tamaños de partícula ensayados. <sup>75-81, 82</sup>

En la Tabla N° 15 muestra los porcentajes de remoción del colorante reactivo obtenidos, donde se puede observar que los residuos con mayor porcentaje de remoción del colorante fueron la levadura de cerveza y el bagazo de grano con tamaño de partícula de 75-150  $\mu\text{m}$ , por lo cual se realizó un análisis ANOVA para determinar si existe o no diferencia estadísticamente significativa entre los residuos estudiados.

**Tabla 15. Porcentajes de remoción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Residuo	% de Remoción			Promedio %	D.S.
	1	2	3		
Levadura	90.30	89.40	88.90	89.53	0.71
BG 75-150 $\mu\text{m}$	99.34	99.00	99.52	99.29	0.26
BG 150-850 $\mu\text{m}$	76.08	80.54	76.98	77.87	2.36
BG 850 $\mu\text{m}$ - 1,18 mm	52.53	50.83	51.48	51.71	1.02
BG >1.18 mm	46.51	48.24	45.14	46.63	1.55
Óxidos de hierro	0.52	0.34	0.10	0.32	0.21

De acuerdo con los resultados de la prueba ANOVA para el porcentaje de remoción se observó que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los diferentes residuos ensayados, puesto que el valor p es menor a 0.05 con un nivel de confianza del 95%.

Siendo así se realizó la prueba de múltiples rangos para determinar cuáles eran los residuos que presentaban diferencia estadísticamente significativa. Los resultados se presentan en la Tabla N° 16.

**Tabla 16. Prueba de rangos múltiples para adsorbentes**

Residuo	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Óxidos de hierro	3	0.32	X
BG >1.18 mm	3	46.63	X
BG 850 $\mu\text{m}$ -1,18 mm	3	51.71	X
BG 150-850 $\mu\text{m}$	3	77.87	X
Levadura	3	89.53	X
BG 75-150 $\mu\text{m}$	3	99.29	X

De acuerdo con los resultados el bagazo de grano de tamaño entre 75 – 150  $\mu\text{m}$  es el residuo que tiene mayor porcentaje de remoción. En diversos artículos se ha determinado la importancia del tipo y tamaño de partícula empleado para la remoción de colorantes, en el caso del quitosano Annadurai (2002) observó que la capacidad de adsorción aumenta con la disminución del tamaño de partícula y que las moléculas de colorante se adsorbían de preferencia en la superficie exterior del quitosano, el autor sugirió que esta observación puede ser atribuida a una mayor superficie expuesta en las partículas menores.<sup>83,84</sup>

Similar conclusión tuvo Kara & colaboradores luego de modelar los efectos de la dosis de adsorbente y el tamaño de partícula en la adsorción de colorantes reactivos por cenizas.<sup>85</sup>

Jarusiripot (2014) evaluó la remoción de colorante reactivo por medio de la adsorción en cenizas pretratadas, entre los factores que tomó en cuenta en su estudio se encontró el tamaño de partícula, llegando a la conclusión que la

remoción de colorante aumenta mientras el tamaño de partícula disminuye, indicando claramente un incremento en la área superficial por volumen, haciendo más accesible la adsorción del colorante.<sup>82</sup>

Según Aljeboree & colaboradores, el tamaño de partícula del adsorbente desempeña un papel muy importante en la capacidad de adsorción del colorante, la relación entre la capacidad de adsorción y el tamaño de partícula depende fundamentalmente de dos criterios: i) la estructura química de la molécula del colorante (carga iónica) y su capacidad de formar especies hidrolizadas, y ii) las características intrínsecas del adsorbente ( cristalinidad, porosidad y rigidez de las cadenas poliméricas), es así que el aumento de la capacidad de adsorción con un menor tamaño de partícula sugiere que el colorante se adsorben preferentemente en la superficie externa y no penetra completamente en la partícula debido a impedimento estérico debido al gran tamaño de las moléculas de colorantes.<sup>86</sup>

Los óxidos de hierro sintetizados no presentaron una capacidad de remoción de colorante significativa, similar a lo estudiado por Pirillo & colaboradores, quienes compararon la remoción de colorantes en solución usando óxidos de hierro y quitosano, encontrando que para los colorantes ensayados el mejor adsorbente fue el quitosano comparado con la goetita y magnetita.<sup>87</sup>

El estudio de Nassar & colaboradores indica sin embargo que existen óxidos de hierro magnéticos que remueven colorantes como es el caso de la magemita, la cual removió el color de efluentes textiles reales y sintéticos.<sup>88</sup>

## **5. Modificación del bagazo de grano con micropartículas de óxido de hierro**

Siendo el bagazo de grano de tamaño de partícula entre 75 – 150  $\mu\text{m}$  el residuo con mayor porcentaje de remoción del colorante reactivo Synozol Red K3BS y para poder separarlo de matrices complejas como lo es el efluente textil se planteó

su modificación con óxidos de hierro magnéticos, lo cual le dio características magnéticas al residuo vegetal.

Según Safarik & Safarikova, por este método de modificación, luego del secado, se permite la deposición de agregados de óxidos de hierro magnéticos en el material a tratar.<sup>62</sup>

De acuerdo con Saito & Koopal (2008), la adsorción de partículas cargadas sobre una superficie cargada a partir de soluciones acuosas presenta un equilibrio sutil de interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals (Keesom, Debye y dispersión) e hidrofóbicas entre la partícula y la superficie, y entre las partículas adsorbidas. Las interacciones específicas con la superficie a menudo ocurren mediante la formación de enlaces químicos y de hidrógeno, entre los grupos funcionales de las partículas y los sitios de la superficie.<sup>89</sup>

## **6. Caracterización del bagazo de grano modificado con micro partículas de óxido de hierro**

Luego de lograr la modificación del bagazo de granos con óxidos de hierro magnéticos, y con el fin de caracterizarlos se determinó su morfología por medio del microscopio electrónico de barrido, punto isoelectrico, punto de carga cero, caracterización por espectroscopía de IR, y por medio del magnetómetro de muestra vibrante.

### **6.1. Morfología por microscopía electrónica de barrido**

En las microfotografías tomadas por el microscopio electrónico de barrido de la Figura N° 12 y 13, podemos observar que el bagazo de grano tiene una morfología amorfa, ligeramente lisa en su superficie, pero luego de la modificación con las

micropartículas de óxidos de hierro, la superficie se torna rugosa por el depósito de estos óxidos de hierro en su superficie.

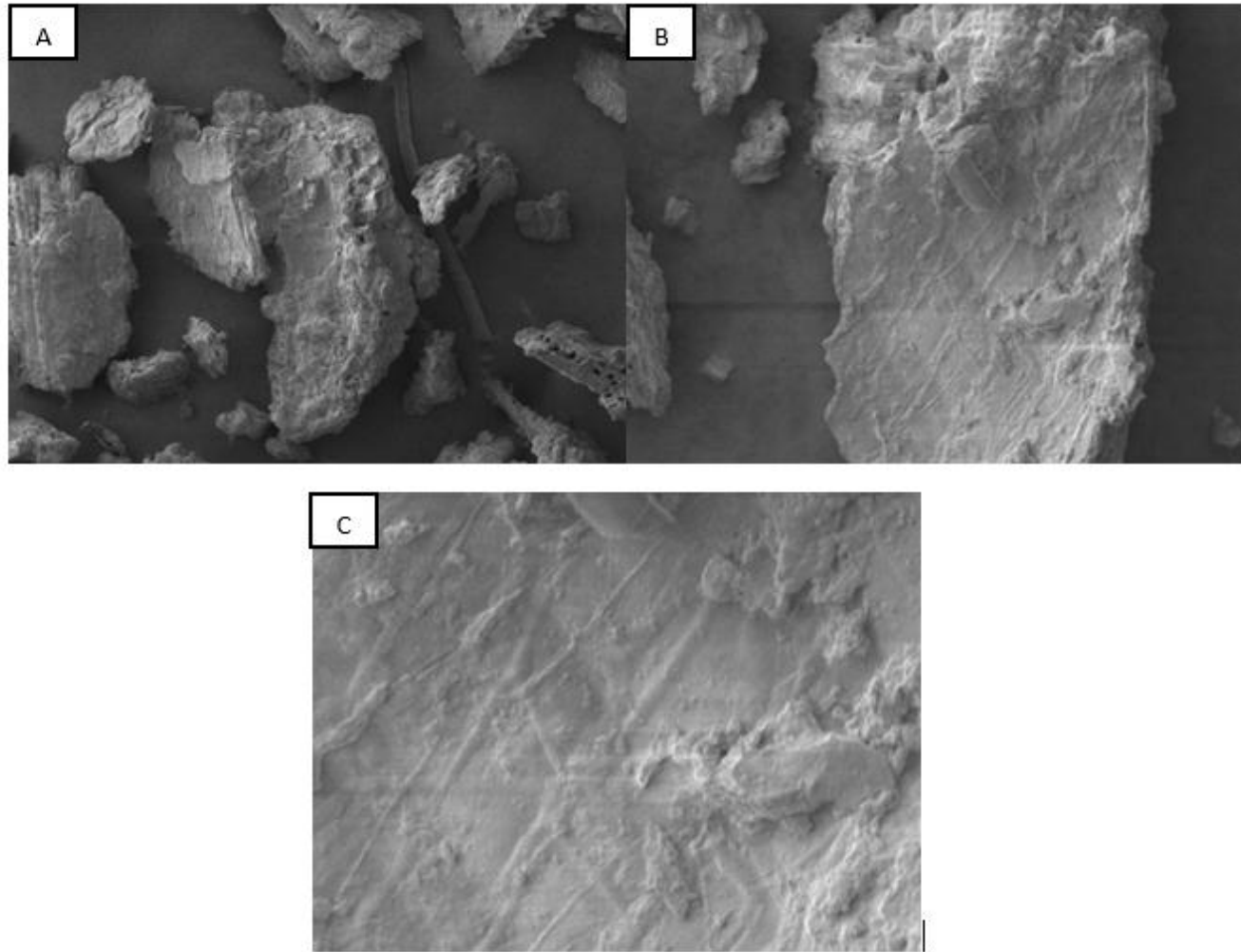
De igual forma que lo reportado por Baldikova & colaboradores (2016) por medio de las micrografías del SEM se puede confirmar la eficiente interacción de las nanopartículas magnéticas con células microbiales, ya que la superficie de estas células está rodeada de nanopartículas magnéticas.<sup>71</sup>

Según lo reportado por Safarik & colaboradores (2012), la superficie de los materiales modificados está cubierta por agregados de nanopartículas de magnemita. Se espera que esta fuerte unión de nanopartículas de óxidos de hierro magnético a la superficie de materiales no magnéticos se haya logrado mediante un sutil equilibrio de fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas e hidrófobas tanto entre las nanopartículas magnéticas y la superficie del material tratado y entre las nanopartículas magnéticas adsorbidas.<sup>58</sup>

## 6.2. Punto isoeléctrico

El punto isoeléctrico fue determinado por el método de potencial considerando un intervalo de pH de 2-11, encontrándose un valor de 11.2 aproximadamente como se puede inferir en la Figura N° 14.

El pH al cual la carga neta positiva está en equilibrio con la carga neta negativa, y las macromoléculas son eléctricamente neutras es llamado el punto isoeléctrico.<sup>90</sup>



**Figura 12: SEM del bagazo de grano cervecero A) 500X, B) 1000X, C) 2300X**

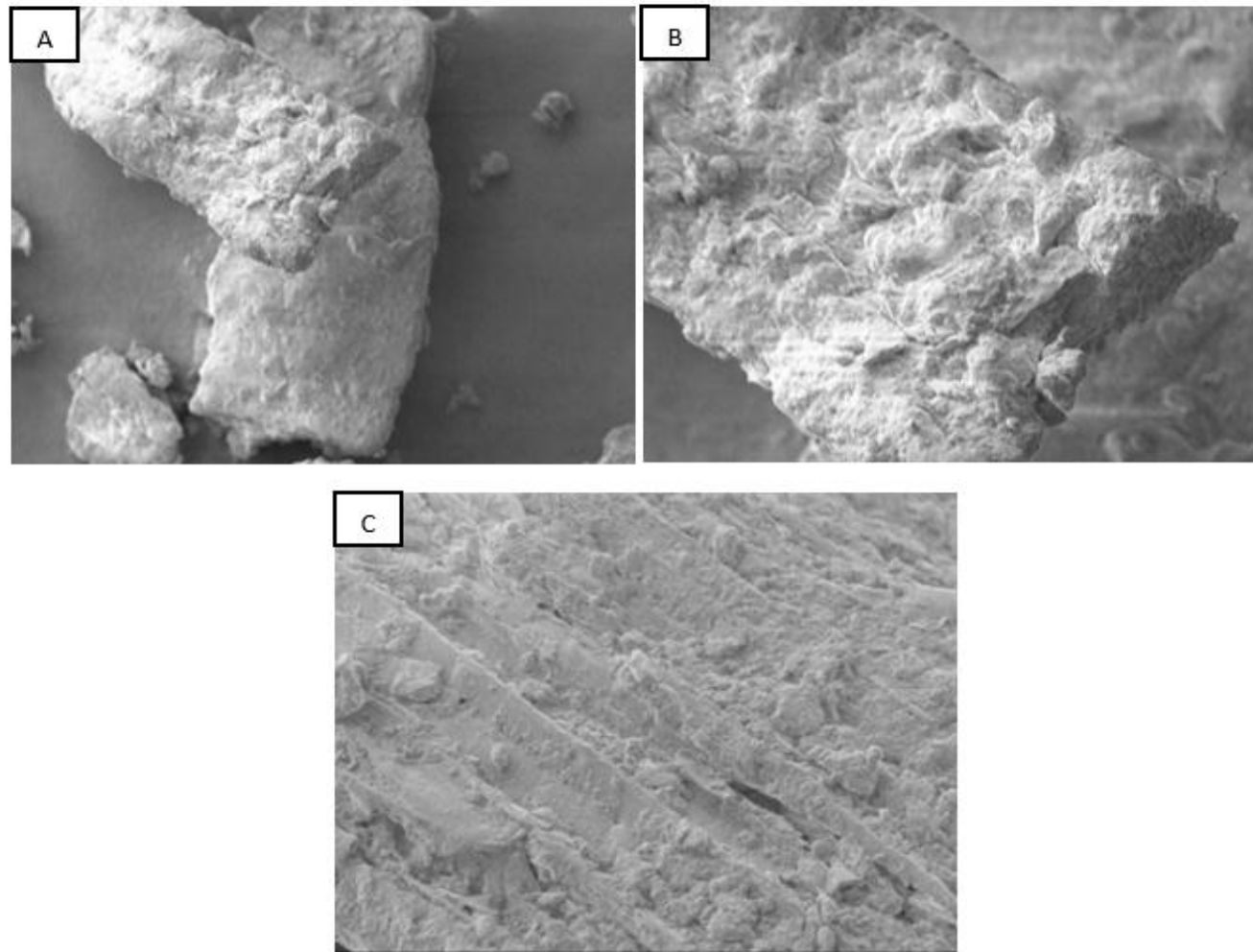
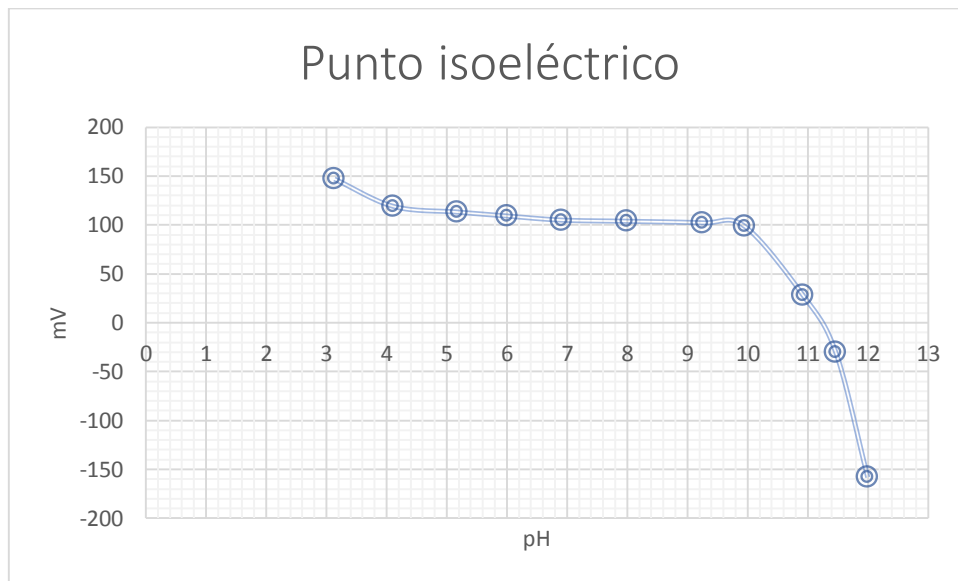


Figura 13: . SEM Bagazo de grano modificado con micropartículas de óxidos de hierro A) 1000X, B) 2300X, C) 3000X



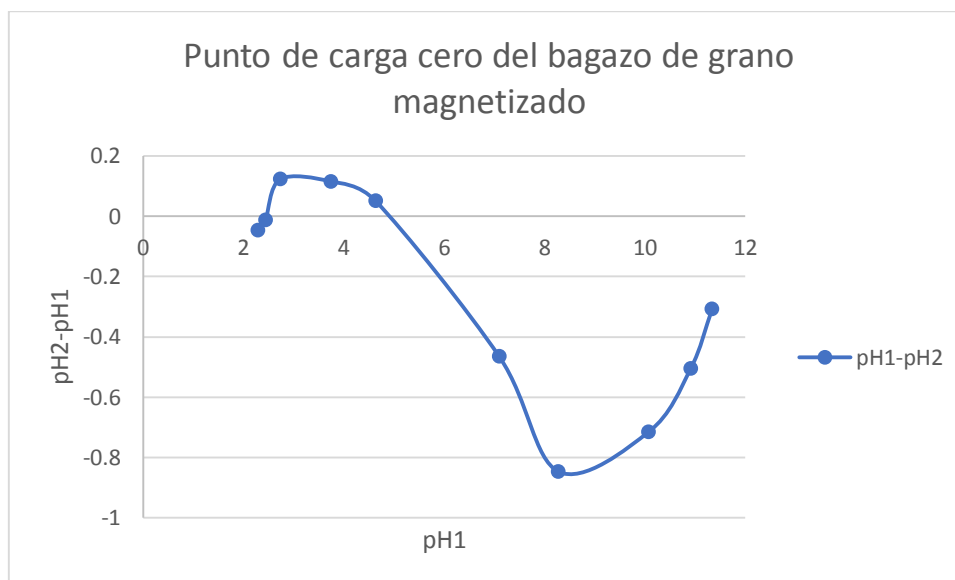
**Figura 14: Punto isoelectrico del bagazo de grano modificado con óxidos de hierro**

### 6.3. Punto de carga cero

Un parámetro de caracterización de la superficie del residuo es el punto de carga cero, el cual está relacionado con el contenido de los grupos superficiales, y permite establecer la carga promedio de la superficie del sólido dependiendo de las condiciones de pH.

En la Figura N° 15 se puede evidenciar que el punto de carga cero es 5 aproximadamente, lo cual concuerda con los datos de Palma & colaboradores, los cuales realizaron la misma metodología con el bagazo de grano y encontraron el punto de carga cero a 5.3, así mismo otros residuos agroindustriales tienen un punto de carga cero semejantes como los tallos de maíz cuyo pH de punto de carga cero fue determinado por El-Sayed & colaboradores, siendo 5.2. El punto de carga cero del marlo de maíz fue determinado por Khan & Sarwar con un valor de 4.4. El punto de carga cero de 5 indica que a un pH menor al punto de carga cero el

residuo estará cargado positivamente y por lo tanto podrá adsorber compuestos aniónicos.<sup>64, 91, 92</sup>



**Figura 15:** Punto de carga cero del bagazo de grano modificado por óxidos de hierro

#### 6.4. Caracterización por espectroscopía IR

Por medio del análisis de espectroscopía IR se evidenció los grupos funcionales de la superficie del bagazo de grano.

Como se observa en la Figura N° 16 están presentados muchos de los grupos funcionales derivados de la lignina. La banda ancha a  $3400\text{ cm}^{-1}$  es característica del estiramiento de grupos hidroxilos en estructuras alifáticas y fenólicas, así mismo las vibraciones de estiramiento del enlace N-H de aminas primarias se encuentra enmascarado en la misma región. La banda a los  $2900\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento de los grupos CH de grupos alifáticos. La región del espectro de  $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  está dominada por bandas de enlaces C-C, C-O, C-H. La banda

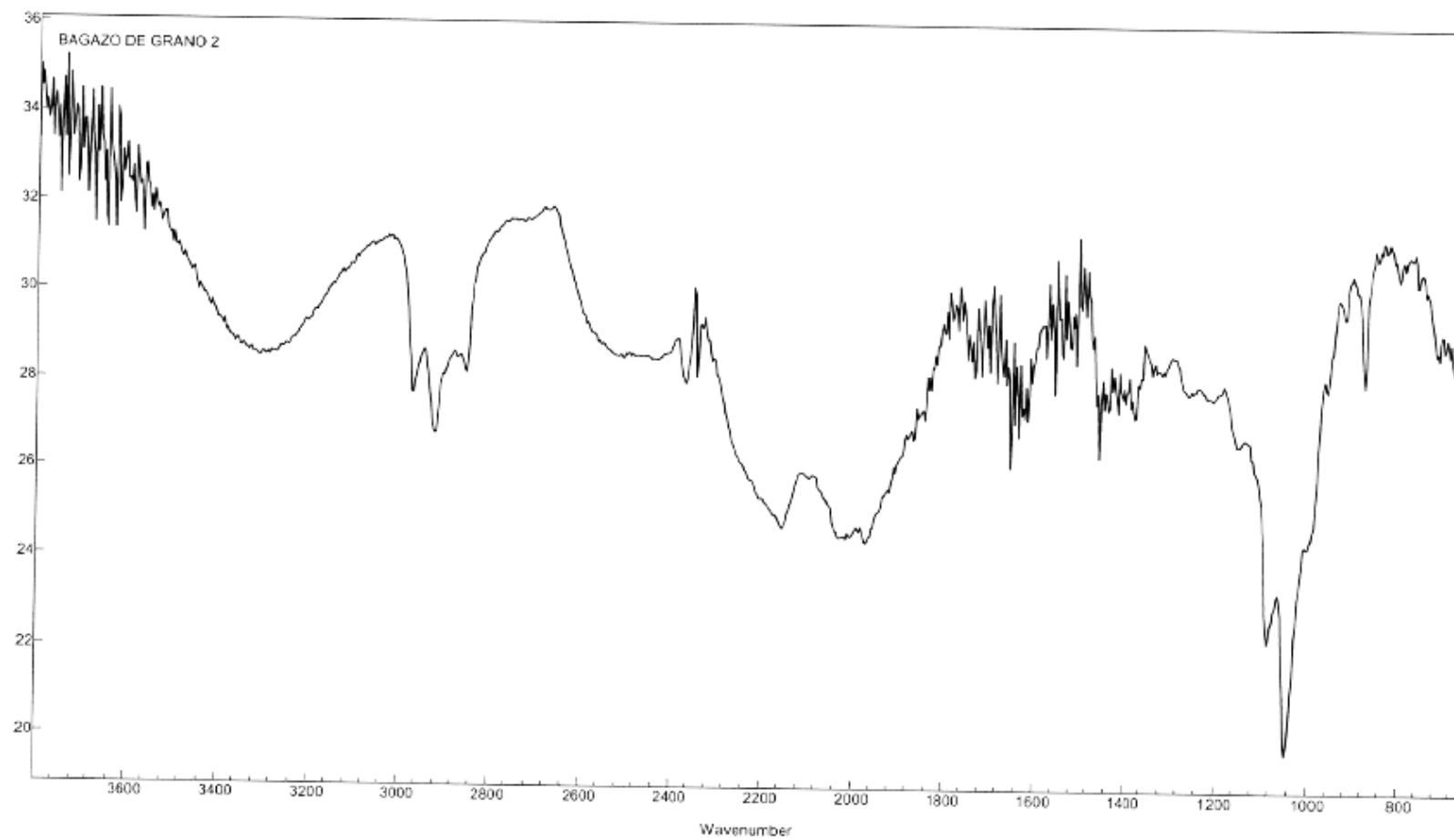
situada a  $1050\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la deformación del enlace C-O de éteres alifáticos y alcoholes secundarios.<sup>93,94</sup>

En la Figura N° 17 podemos observar la comparación de los espectros IR antes y después de la modificación del bagazo de grano con óxidos de hierro, se puede observar que los grupos funcionales superficiales no han tenido ningún cambio representativo. Así mismo no se puede confirmar la modificación con óxidos de hierro por medio del FTIR realizado, dado que los picos producto del estiramiento y flexión del enlace Fe-O se encuentran típicamente a  $600\text{ cm}^{-1}$ , siendo que el presente espectro se realizó desde  $700\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ .<sup>95,96</sup>

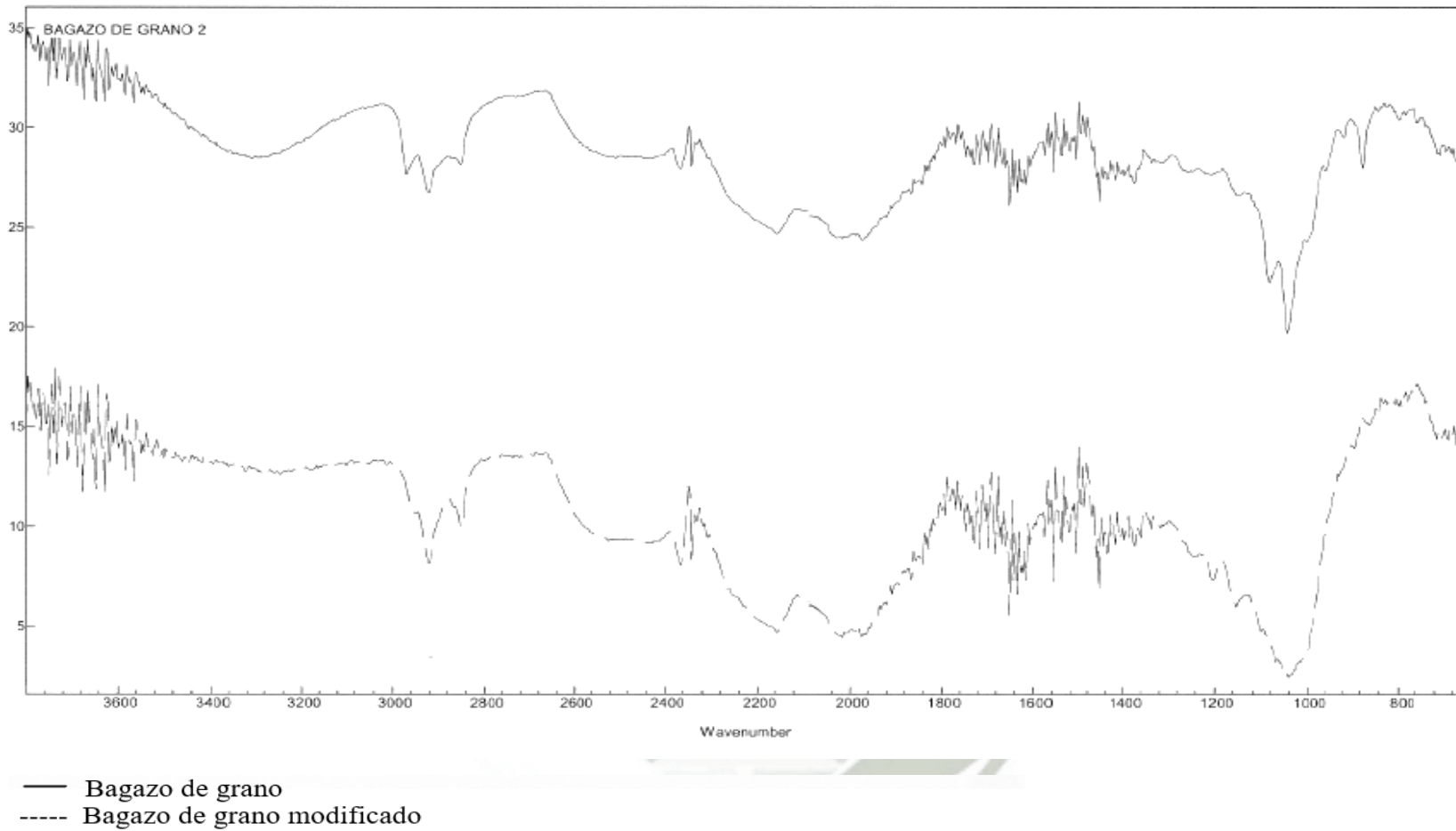
### 6.5. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas están determinadas principalmente por la forma de la curva de histéresis. En la Figura N° 18 podemos observar la curva de magnetización de los óxidos de hierro sintetizados, donde se encontró un campo coercitivo de  $90.3\text{ Oe}$ , y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de  $87.8\text{ emu/g}$  de muestra. , esta magnetización de saturación experimental nos indica que esta suspensión de óxidos de hierro podría estar compuesto de magnetita, la cual tiene un valor de  $M_s$  de  $90\text{ emu/g}$ .<sup>94</sup>

En la figura N° 19 observamos la curva de magnetización del bagazo de grano cervecero modificado con óxidos de hierro, en la cual la diferencia con el de los óxidos de hierro es evidente ya que existe una ligera curva de histéresis, lo cual da la presencia de material magnético, pero sus valores de campo coercitivo y magnetización de saturación son muy bajos, indicando que la muestra orgánica tiene poco material magnético.



**Figura 16: Espectro IR del bagazo de grano**



**Figura 17: Espectro IR del bagazo de grano sin modificar y modificado**

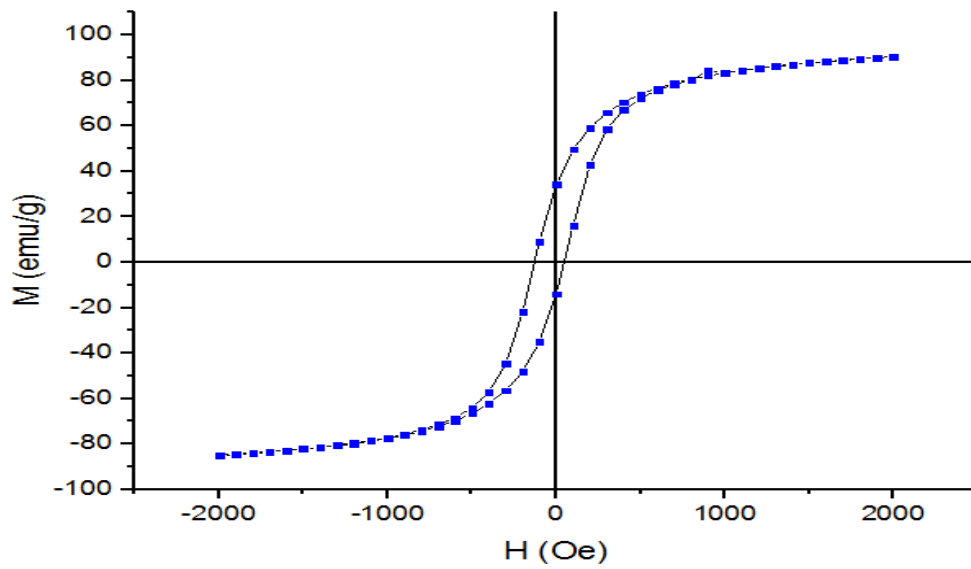


Figura 18: Curva de magnetización de óxidos de hierro

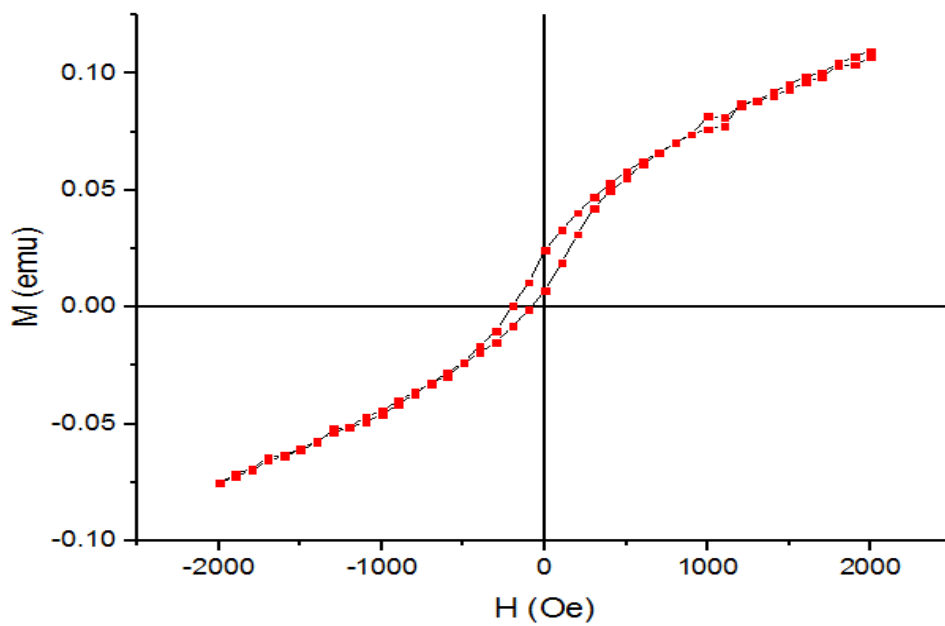


Figura 19: Curva de magnetización del bagazo de grano cervecero  
modificado con óxidos de hierro

## 7. Estudio de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)

Se realizó un diseño de experimentos cribado, donde los factores que se tomaron en cuenta fueron la proporción de óxidos de hierro:residuo, pH, temperatura, dosis de adsorbente y concentración inicial de colorante. En la Tabla N° 17 se muestran los diferentes tratamientos que fueron llevados a cabo. Se puede observar que bajo algunos parámetros se consigue un porcentaje de remoción de colorante del 100%.

De acuerdo al análisis de varianza mostrado en la Tabla N°18 se puede observar que el pH es el parámetro más influyente en el proceso de adsorción, seguido de la dosis de adsorbente y la concentración inicial de colorante.

El colorante Synozol Red K3BS es un colorante reactivo de tipo aniónico debido a los grupos sulfonato que tiene en su composición, los cuales fácilmente se disocian dando lugar a cargas negativas.

Los sitios con cargas negativas del residuo como grupos carboxilo no favorecen la remoción del colorante debido a repulsión electrostática, sin embargo, los grupos amino ( $-NH_2$ ) principalmente encontrados en las moléculas de proteína del residuo pueden protonarse ( $-NH_3^+$ ) y de esta forma ser sitios de enlace con los grupos cargados negativamente del colorante.

En general según Jaikumar & Ramamurthi los colorantes ácidos tienen una remoción alta en soluciones ácidas comparado con condiciones neutras o básicas.<sup>97,98</sup>

**Tabla 17. Diseño cribado para el proceso de adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**

Bloque	Proporción de óxidos de hierro	Concentración inicial de colorante mg.L <sup>-1</sup>	pH	Temperatura °C	Dosis de adsorbente %	% de Remoción
1	1.5	50	4	30	0.3	23.09
1	1	20	2	25	0.1	98.96
1	2	80	2	25	0.1	43.43
1	2	20	6	35	0.1	1.02
1	1	80	6	35	0.1	13.46
1	2	20	6	25	0.5	45.92
1	1	80	6	25	0.5	72.58
1	1	20	2	35	0.5	96.88
1	2	80	2	35	0.5	99.46
1	1.5	50	4	30	0.3	22.50
2	1.5	50	4	30	0.3	23.09
2	2	20	2	25	0.1	97.92
2	1	80	2	25	0.1	62.50
2	1	20	6	35	0.1	32.14
2	2	80	6	35	0.1	0.00
2	1	20	6	25	0.5	83.16
2	2	80	6	25	0.5	12.33
2	2	20	2	35	0.5	98.96
2	1	80	2	35	0.5	99.87
2	1.5	50	4	30	0.3	23.29
3	1.5	50	4	30	0.3	22.90
3	2	20	6	25	0.1	0.00
3	1	80	6	25	0.1	12.83
3	1	20	2	35	0.1	100.00
3	2	80	2	35	0.1	63.02
3	1	20	2	25	0.5	93.75
3	2	80	2	25	0.5	100.00
3	2	20	6	35	0.5	26.02
3	1	80	6	35	0.5	29.81
3	1.5	50	4	30	0.3	23.09
4	1.5	50	4	30	0.3	23.29
4	1	20	6	25	0.1	25.51
4	2	80	6	25	0.1	4.65
4	2	20	2	35	0.1	98.44
4	1	80	2	35	0.1	66.75
4	2	20	2	25	0.5	99.80
4	1	80	2	25	0.5	92.14
4	1	20	6	35	0.5	39.29
4	2	80	6	35	0.5	10.44
4	1.5	50	4	30	0.3	22.90

**Tabla 18. Análisis de varianza en el diseño cribado del proceso de adsorción del colorante Synozol Red K3BS**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p
A: proporción de óxidos de hierro	1488.18	1	1488.18	3.56	0.0715
B: concentración inicial	2024.10	1	2024.10	4.84	0.0377
C: pH	31420.00	1	31420.00	75.08	0.0000
D: temperatura	152.76	1	152.76	0.37	0.5514
E: cantidad adsorbente	4507.37	1	4507.37	10.77	0.0031
AC	1232.36	1	1232.36	2.94	0.099
AE	3.70	1	3.70	0.01	0.9258
BC	114.68	1	114.68	0.27	0.6054
BE	451.49	1	451.49	1.08	0.3093
CD	609.74	1	609.74	1.46	0.2392
CE	200.48	1	200.48	0.48	0.4955
DE	511.87	1	511.87	1.22	0.2797
Bloques	249.75	3	83.25	0.20	0.8961
Error total	10043.30	24	418.47		
R cuadrado	81.05				

Semejante a lo estudiado por Luk & colaboradores (2014), quienes estudiaron el comportamiento de adsorción de colorantes reactivos, directos y ácidos en perlas de quitosano el pH de mayor adsorción es ácido. Este alto porcentaje de remoción se puede deber a las interacciones electrostáticas entre los grupos amino protonados ( $R-NH_3^+$ ) y los grupos aniónicos ( $D-SO_3^-$ ) de las moléculas de los colorantes formadas a través de la disociación bajo condiciones acidas de acuerdo a la siguiente reacción:<sup>99</sup>



La adsorción ocurre a través de la interacción entre los iones:



Estas interacciones son consistentes con lo medido en el punto de carga cero. Las reacciones 1 y 2 solo se dan en condiciones ácidas, donde la superficie del bagazo de grano se carga positivamente. Esto permite la formación de la interacción colorante – residuo que se observa en la reacción 3 , revelando que el mecanismo de remoción depende principalmente de interacciones electrostáticas entre los grupos cargados positivamente del bagazo de grano y el grupo sulfónico cargado negativamente de los colorantes reactivos.<sup>99</sup>

## 8. Estudio cinético de adsorción del colorante Synozol Red K3BS

La naturaleza del proceso de sorción depende de las características físicas y químicas del sistema de adsorción, así como las condiciones del sistema en sí.<sup>100,</sup>  
79

Diversos investigadores utilizaron diferentes modelos cinéticos como el de Lagergren de pseudo primer orden, el de pseudo segundo orden, la ecuación cinética de Elovich y el modelo de difusión parabólica, con el fin de predecir el mecanismo involucrado en el proceso de sorción.<sup>100</sup>

La determinación de los parámetros, de los modelos de adsorción, permiten optimizar las vías del mecanismo de sorción, expresar la dependencia de las propiedades superficiales del adsorbente con los resultados de la sorción, determinar las capacidades de los adsorbentes, y diseñar eficazmente los sistemas de adsorción.<sup>101, 83, 102</sup>

Hay tres etapas en el proceso de adsorción. En primer lugar, la transferencia de masa externa del adsorbato de la solución a la superficie externa del adsorbente,

seguida de la difusión interna del adsorbato a los sitios de sorción y finalmente la propia sorción. Algunos modelos se basan en el hecho de que la sorción es el paso limitante de la velocidad en el proceso de adsorción, otros suponen que la difusión es el paso limitante de la velocidad. Por lo tanto, la adaptación a los modelos permite la elucidación del mecanismo de adsorción.<sup>101</sup>

Se presentaron dos modelos: modelo de adsorción por reacción y modelo de adsorción por difusión. El modelo de adsorción por reacción se origina en la cinética química y es modelado como un sistema de pseudo – primer – orden. La velocidad de adsorción del colorante está basada en la capacidad de adsorción y puede ser modelada con la siguiente ecuación:<sup>103</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $q_t$  (mg de colorante/g de adsorbente) representa la cantidad de colorante adsorbido a un tiempo  $t$ ,  $q_e$  (mg de colorante/g de adsorbente) es la cantidad del colorante adsorbido en el equilibrio, y  $k_1$  es el valor promedio de la velocidad constante. Resolviendo la ecuación (1) con las condiciones iniciales de  $q_t=0$  a  $t=0$ , se obtiene:<sup>103</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación 2}$$

El segundo modelo, de adsorción por difusión, asume tres etapas: el colorante difunde a través de la capa externa que rodea el adsorbente, luego difunde dentro de los poros, y finalmente se adsorben en el sitio activo. Este proceso puede ser modelado con una ecuación de pseudo – segundo – orden:<sup>103</sup>

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

Resolviendo la ecuación 3 con las condiciones iniciales de  $q_t=0$  a  $t=0$ , se obtiene:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_t} + k_2 t \quad \text{Ecuación 4}$$

La cual puede ser ordenada algebraicamente de la siguiente manera:

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

El modelo de difusión intraparticular (Webber & Morris, 1963) asume que la sorción es un proceso de múltiples etapas que envuelven el transporte del adsorbato de la solución acuosa a los sitios de sorción del sorbente (superficie de sorción) y la difusión dentro de los poros (difusión intraparticular). La validez de este modelo es confirmada por los ploteos lineales de la ecuación de Weber & Morris.<sup>104,105</sup>

$$q_t = k_p t^{-0.5} + C \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $K_p$  es la constante de difusión intraparticular ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ )<sup>104</sup>

En el presente estudio, la aplicabilidad del modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intraparticular ha sido probado para la remoción del colorante reactivo Synozol Red K3BS sobre el residuo cervecero modificado con óxidos de hierro. El modelo que mejor se ajustó se seleccionó según el valor de su coeficiente de regresión lineal,  $r^2$ .<sup>100</sup>

En la Tabla N° 19 se presentan los datos experimentales de la adsorción del colorante reactivo Synozol Red K3BS sobre el residuo modificado con óxidos de

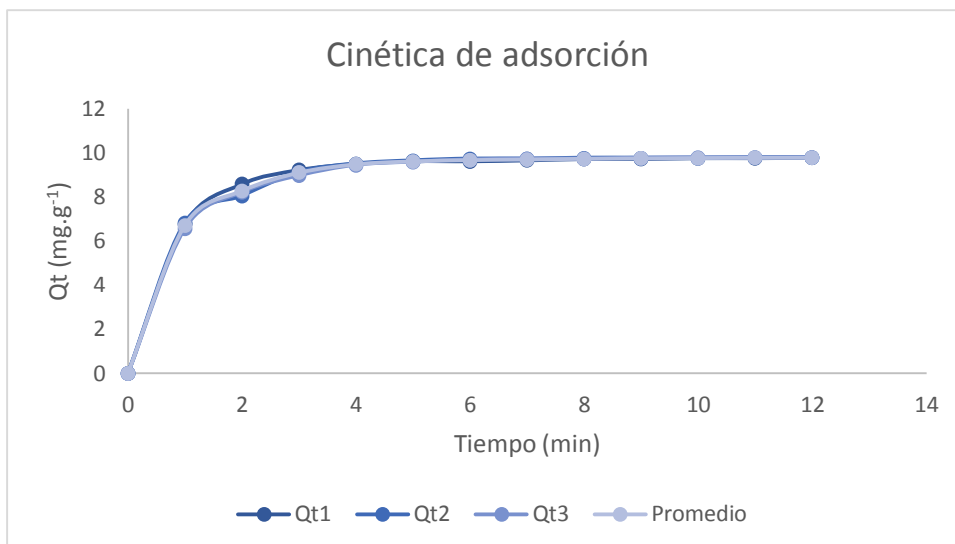
hierro a una concentración inicial de colorante de  $49 \text{ mg.L}^{-1}$ , a un pH de 2 y con una concentración de adsorbente de 0.5 %. El estudio cinético se realizó en 12 minutos, tiempo al cual se había alcanzado el 100 % de remoción del colorante empleado.

**Tabla 19. Datos de  $Q_t$  para la adsorción del colorante Synozol Red K3BS**

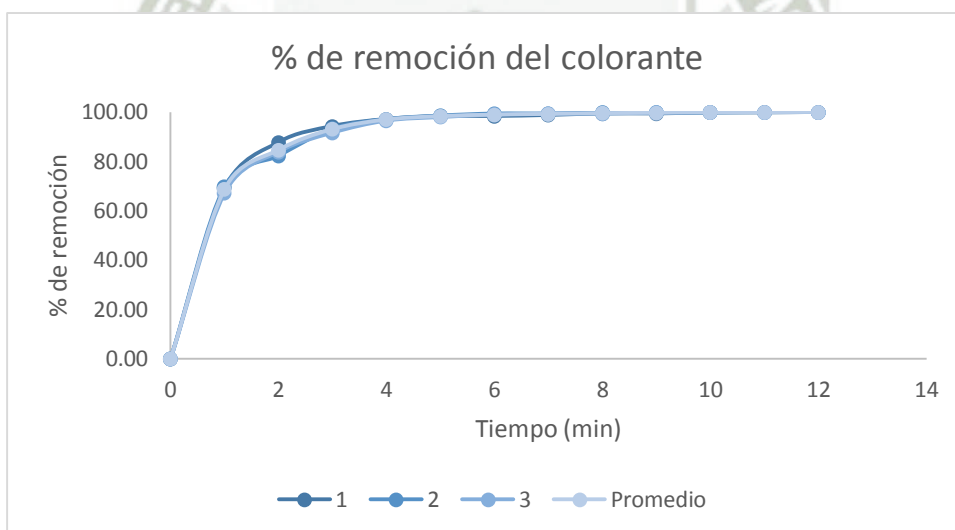
Tiempo	$Q_{t1}$	$Q_{t2}$	$Q_{t3}$	Promedio	D.S.
0	0	0	0	0	0.00
1	6.78	6.84	6.58	6.73	0.14
2	8.6	8.06	8.22	8.29	0.28
3	9.24	9.14	8.98	9.12	0.13
4	9.52	9.52	9.46	9.50	0.03
5	9.64	9.66	9.6	9.63	0.03
6	9.64	9.74	9.7	9.69	0.05
7	9.68	9.74	9.74	9.72	0.03
8	9.74	9.78	9.74	9.75	0.02
9	9.74	9.78	9.78	9.77	0.02
10	9.78	9.78	9.8	9.79	0.01
11	9.78	9.8	9.8	9.79	0.01
12	9.8	9.8	9.8	9.80	0.00

La remoción se encuentra en función del tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, en la Figura N°20 se puede observar que el  $Q_t$  va aumentando conforme aumenta el tiempo de contacto. También se puede observar que la sorción ocurre en dos etapas marcadas, la primera etapa de sorción rápida que ocurre en los primeros 3 minutos, seguido de una segunda etapa más lenta desde los 4 minutos hasta los 12 minutos ensayados.

De igual manera en la Figura N° 21 se puede observar que al primer minuto se tiene un porcentaje de adsorción mayor al 50%, y a partir de los 3 minutos el porcentaje de remoción es mayor al 90 %.

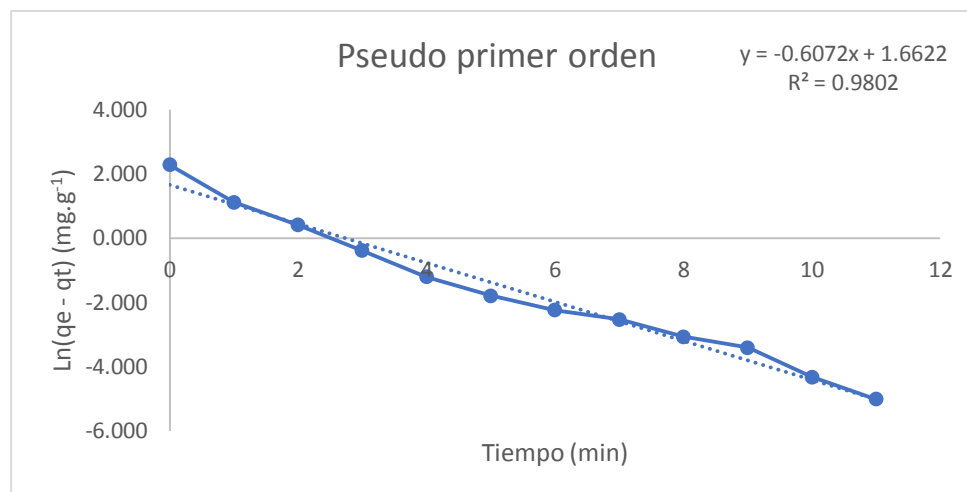


**Figura 20: Cinética de adsorción del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS)**



**Figura 21: Porcentaje de remoción del colorante azo bifuncional (Synozol Red K3BS) en función del tiempo**

En la Figura N° 22 podemos observar cómo se ajustan los datos experimentales obtenidos al modelo de pseudo – primer – orden obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9802.



**Figura 22: Ecuación de pseudo - primer - orden para la adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) en bagazo de grano modificado con óxidos de hierro**

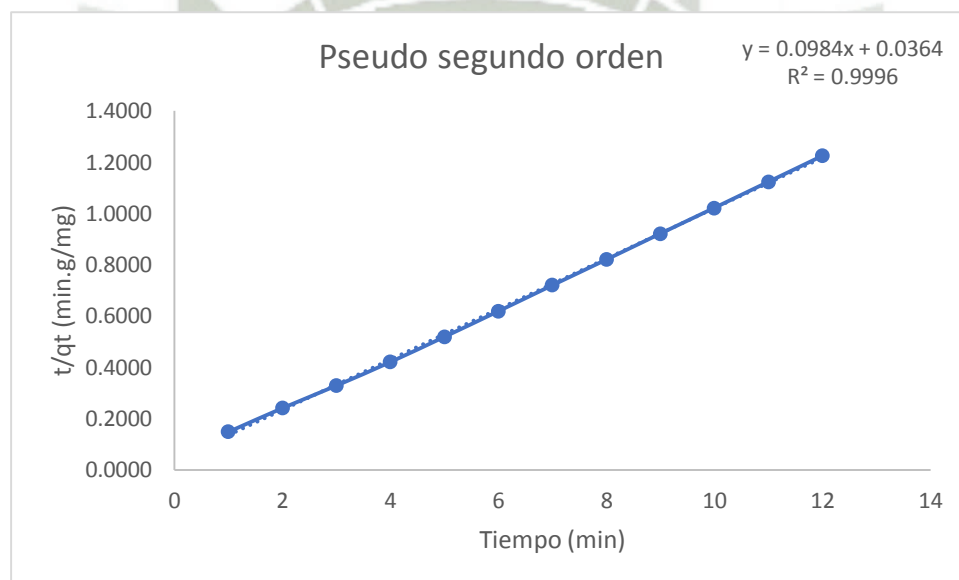
En la Figura N° 23 podemos observar los datos tratados para ajustar al modelo de pseudo – segundo – orden, obteniendo un  $R^2 = 0.9996$ .

Se probó la posibilidad de difusión intraparticular trazando un gráfico entre la cantidad de colorante adsorbido y el tiempo  $t^{-0.5}$  a diferentes intervalos de tiempo como se puede observar en la Figura N°24. Existe una doble naturaleza, es decir, la porción curvada inicial está relacionada con el efecto de difusión de la capa límite y la porción lineal final se debe al efecto de difusión intraparticular.

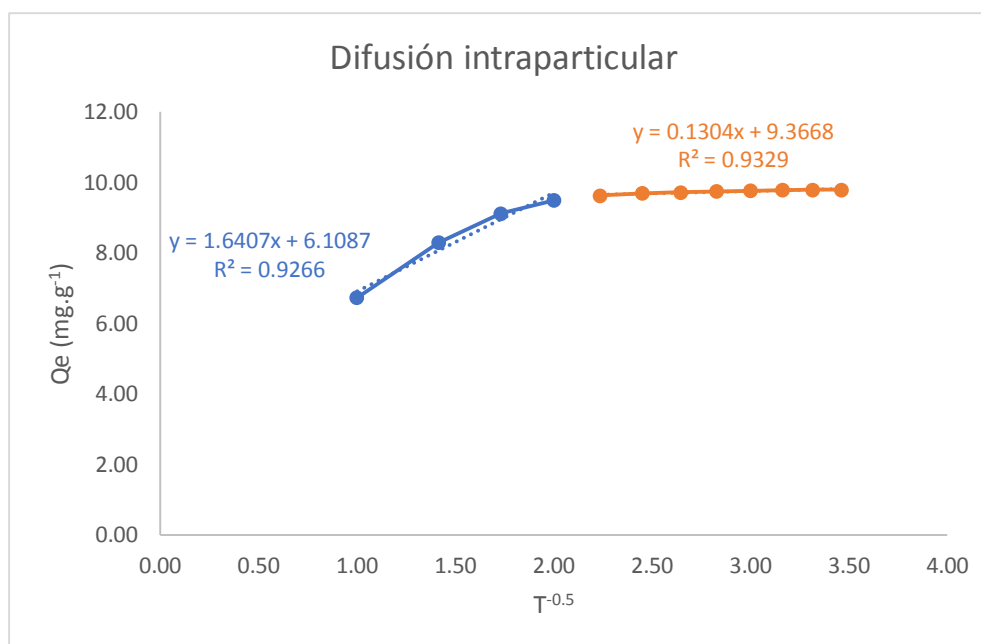
A partir del gráfico de difusión intraparticular obtenido, la primera parte de la línea indica la adsorción superficial (difusión de la capa límite a través de los poros meso) seguida de la difusión intraparticular (por difusión de microporos) en la

segunda región, esto muestra también que los procesos de adsorción se dieron no solo por la difusión intraparticular, sino que la difusión en capa desempeña un rol primordial también. Según Gamal & colaboradores (2010) estos otros mecanismos envueltos en la adsorción podrían ser por complejación, o por intercambio iónico.<sup>106-108</sup>

Las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, de pseudo-segundo orden y de difusión intraparticular,  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_p$ , el valor calculado de  $q_e$  y el correspondiente valor de coeficiente de correlación  $R^2$  para los modelos matemáticos se resume en la Tabla N° 20.



**Figura 23: Ecuación de pseudo - segundo - orden para la adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) en bagazo de grano modificado con óxidos de hierro**



**Figura 24: Ecuación de difusión intraparticular para la adsorción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) en bagazo de grano modificado con óxidos de hierro**

El coeficiente de correlación más cercano a la unidad en el caso del modelo de pseudo – segundo – orden sugiere que el sistema de adsorción puede ser mejor representado por este modelo, así mismo sugiere que el proceso por el cual se remueve el colorante es por quimisorción. La quimisorción puede ocurrir por los grupos funcionales del residuo los cuales actúan como agentes enlazantes.<sup>100</sup>

Según Amran & colaboradores (2011) generalmente la cinética de adsorción es mejor representada por la ecuación de pseudo – segundo – orden en el caso de adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos.<sup>92</sup>

**Tabla 20. Parámetros cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular para la remoción de colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) frente al bagazo de grano modificado con óxidos de hierro**

Temperatura (°C)	25
Concentración inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	49
<b>Pseudo primer orden</b>	
q <sub>e</sub> experimental (mg.g <sup>-1</sup> )	9.8
q <sub>e</sub> calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	5.27
k <sub>1</sub> min <sup>-1</sup>	0.607
R <sup>2</sup>	0.9802
<b>Pseudo segundo orden</b>	
q <sub>e</sub> experimental (mg.g <sup>-1</sup> )	9.8
q <sub>e</sub> calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	10.163
k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.266
R <sup>2</sup>	0.9996
<b>Difusión intraparticular</b>	
Kp <sub>1</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup> )	6.8187
R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.9844
Kp <sub>2</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup> )	9.3584
R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.9591

De acuerdo con lo encontrado por Hamzeh & colaboradores (2012) donde emplearon como biosorbente los tallos de la canola para la remoción del colorante ácido orange 7 y el colorante reactivo Remazol black 5, encontraron que en el caso de ambos colorantes obtuvieron una mejor correlación con el modelo cinético de pseudo segundo orden, al igual que en la presente investigación. Además sugieren que la quimisorción sería un paso determinante, el cual envuelve fuerzas de valencia a través del intercambio y del compartir de electrones entre el sorbente y el sorbato.<sup>79</sup>

Según Gulnaz, Kaya & Dincer (2006) quienes utilizaron lodos activados para la adsorción de un colorante reactivo, encontraron que los datos experimentales se

ajustaban a una cinética de pseudo segundo orden, esto indicaba que la adsorción del colorante reactivo Black 5 es controlada por procesos químicos.<sup>109</sup>

Según Baldikova & colaboradores (2016), quien estudió la remoción de colorantes orgánicos en paja de cebada modificada magnéticamente, encontró que la cinética de adsorción para los 4 colorantes estudiados siguió una cinética de pseudo – segundo – orden.<sup>110</sup>

## 9. Isotermas de adsorción del colorante Synozol Red K3BS

Los datos de equilibrio de adsorción, comúnmente conocidas como isotermas de adsorción, son básicos para el diseño de los sistemas de adsorción. Los modelos de Langmuir y Freundlich son usados para describir las características del equilibrio de adsorción.<sup>106,111</sup>

La ecuación de Langmuir ha sido aplicada para la adsorción en monocapa en una superficie con un número finito de sitios idénticos, con una interacción insignificante entre las moléculas adsorbidas.<sup>106,111</sup>

Siendo su ecuación la siguiente:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e}$$

Ecuación 7

La forma linearizada presenta la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{QbC_e}$$

Ecuación 8

La constante  $Q$  representa la máxima cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida en la superficie, y  $b$  es la constante de la isoterma.

La ecuación de Freundlich es una de las ecuaciones empíricas más usadas, la cual asume una superficie heterogénea, y una distribución exponencial de los sitios activos en el sorbente. Este modelo asume que si la concentración del adsorbato aumenta, la concentración del adsorbato en la superficie del adsorbente también aumentará, de igual manera la energía de sorción disminuirá exponencialmente al completarse los centros de sorción del adsorbente.<sup>103,104,112</sup>

El modelo empírico está representado por la siguiente expresión:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $q_e$  representa la cantidad de colorante ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) adsorbido en el equilibrio,  $C_e$  representa la concentración de colorante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la solución al equilibrio, y  $k_f$  y  $n$  son parámetros que dependen del adsorbato y adsorbente. La ecuación puede ser linearizada<sup>103</sup>

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecuación 10}$$

Los valores de  $n$  mayores a 1 indican una adsorción favorable.<sup>103</sup>

Para determinar la capacidad máxima de adsorción en el caso de la isoterma de Freundlich es necesario operar con una concentración inicial constante ( $C_0$ ) y con cantidades variables de adsorbente. Según Halsey:

$$k_f = \frac{q_m}{C_0^{1/n}}$$

Ecuación 11

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de colorante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), y  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción según la isoterma de Freundlich ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).<sup>113,114</sup>

En el presente trabajo se utilizaron los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para analizar los datos de equilibrio, siendo las Ecuaciones 8 y 10 las empleadas.

En la Tabla N° 21 se muestran los datos obtenidos a partir de la linearización de dichos modelos.

**Tabla 21. Parámetros de equilibrio del colorante azo bifuncional reactivo (Synozol Red K3BS) frente al bagazo de grano modificado con óxidos de hierro**

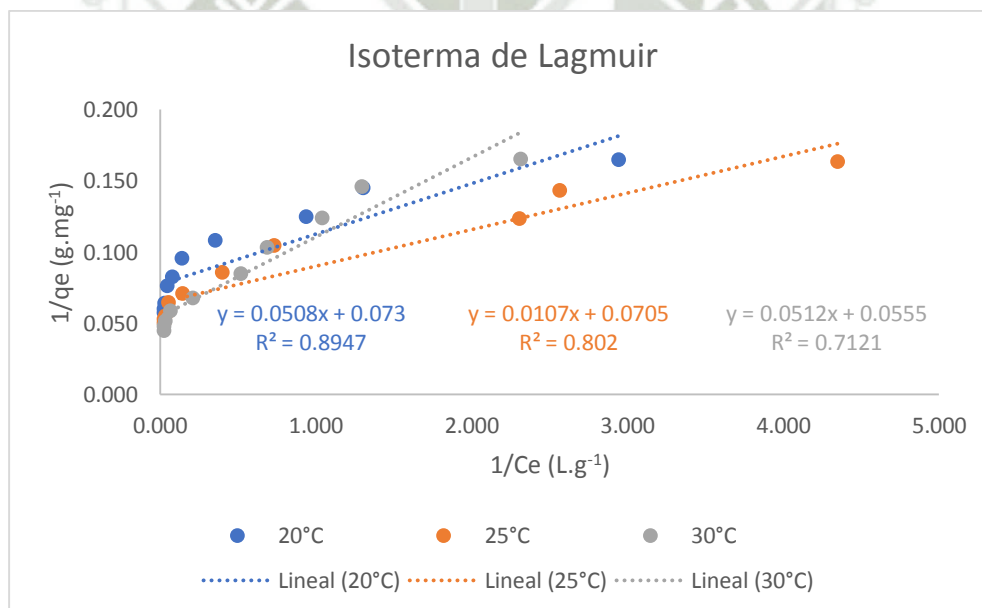
<b>Langmuir</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Qmax (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>b (<math>\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	
20	13.70	1.44	0.8947	
25	14.18	6.59	0.8020	
30	18.02	1.08	0.7121	
<b>Freundlich</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>kf (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>)(<math>\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}</math>)<sup>1/n</sup></b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Qm (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>
20	7.27	4.70	0.9801	16.64
25	8.92	4.79	0.9846	20.11
30	8.32	3.77	0.9558	23.37

Según la Tabla N° 21, los datos de equilibrio para el colorante reactivo Synozol Red K3BS están mejor representados por la ecuación de isoterma de Freundlich con un  $R^2$  desde 0.9558 a 0.9846. Al calcular el valor de n, este es mayor a 1, lo cual indica que la adsorción es favorable. Generalmente los valores de n entre 2-

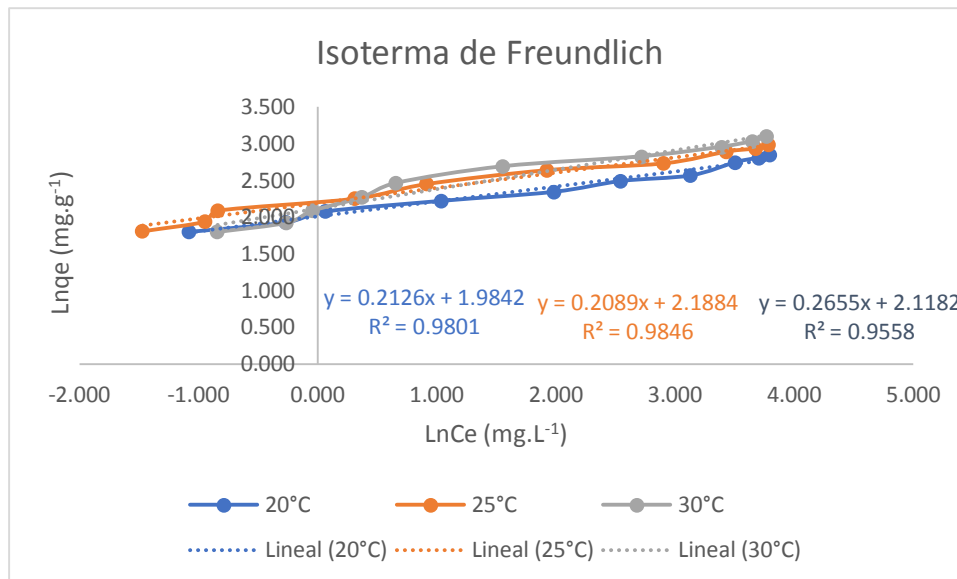
10 indican buena adsorción, 1-2 adsorción moderada, y menos de 1 adsorción pobre.<sup>115</sup>

En la Figura N° 25 podemos observar la isoterma de Langmuir y en la Figura N° 26 tenemos la isoterma de Freundlich, en ambos casos linearizadas.

Según Inyinbor & colaboradores (2016), quien estudió la adsorción del colorante rhodamine B en el epicarpio de la fruta *Raphia hookeri*, encontró que si bien sus datos de equilibrio podían ser modelados por la isoterma de Langmuir y por la de Freundlich, tenían un mejor ajuste con la isoterma de Freundlich, lo cual sugiere una adsorción en multicapa.<sup>116</sup>



**Figura 25: Linearización de la isoterma de Langmuir**



**Figura 26: Linearización de la isoterma de Freundlich**

Sumanjit & colaboradores (2013), que estudiaron la remoción del colorante rojo congo usando residuos orgánicos como adsorbentes, encontraron que sus datos de equilibrio eran modelados con la isoterma de Freundlich.<sup>117</sup>

Segun Luk & colaboradores, quienes estudiaron el comportamiento de adsorción de colorantes reactivos, directos y ácidos en perlas de quitosano, encontraron que la isoterma de Freundlich modelaba la adsorción en los diferentes colorantes que emplearon, sugiriendo que la adsorción se estaba dando en sitios de adsorción heterogéneos, y dado que esta isoterma no predice ninguna saturación en la superficie adsorbente, muestra así la existencia de fisisorción y la ocurrencia de una cobertura superficial infinita.<sup>99,118</sup>

## CONCLUSIONES

- El residuo de la fermentación cervecera con mayor porcentaje de remoción fue el bagazo de grano de tamaño de partícula de 75 – 150  $\mu\text{m}$ , con un porcentaje de remoción de 99.29%.
- La síntesis por microondas de óxidos de hierro produjo micropartículas de tamaño en promedio de 227.3 nm con características magnéticas.
- La modificación magnética del bagazo de grano con la suspensión de óxidos de hierro se logró por medio de la metodología planteada en la presente investigación, lo cual permite la separación del residuo de diferentes matrices por medio de un imán permanente.
- La caracterización del residuo modificado por medio del microscopio electrónico de barrido, evidencia los depósitos de aglomerados de óxidos de hierro en la superficie del residuo, se obtuvo un punto isoeléctrico de 11,2 y un punto de carga cero de 5, por medio del estudio IR con transformada de Fourier se encontró entre los grupos funcionales presentes el OH y se presume también la presencia de grupos  $-\text{NH}_2$ , por medio del magnetómetro de muestra vibrante se evidenció una ligera curva de histéresis lo cual confirma el comportamiento magnético de la muestra modificada.
- De acuerdo al diseño experimental cribado los parámetros óptimos para la remoción del colorante azo bifuncional (Synozol Red K3BS) a una concentración de 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  incluyen el pH a 2, proporción de óxidos de hierro : residuo 1:1, dosis de adsorbente de 0.5% y temperatura de 25°C.
- Los datos cinéticos y de isothermas de la capacidad de adsorción del bagazo de grano modificado con óxidos de hierro se ajustan al modelo de pseudo segundo orden y al de Freundlich respectivamente, lo cual nos presume un mecanismo de adsorción de quimisorción.

## RECOMENDACIONES

1. Realizar ensayos en efluentes reales de la industria textil.
2. Realizar ensayos con diferentes tóxicos que afecten los ecosistemas acuáticos como metales pesados.



## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Selvaraju, N. *Biochem. Pharmacol.* **2013**, 88.
- (2) Shankar, D.; Sivakumar, D.; Thiruvengadam, M.; Manojkumar, M. *Poll. Res* **2014**, 33 (May), 499–503.
- (3) Sivakumar, D.; Shankar, D. **2012**, 2 (3), 1386–1397.
- (4) Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B. *J. Environ. Manage.* **2016**, 182, 351–366.
- (5) Aouni, A.; Fersi, C.; Cuartas-uribe, B.; Bes-pía, A.; Alcaina-miranda, M. I.; Dhahbi, M. **2012**, 297, 87–96.
- (6) Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2011**, 42 (1), 138–157.
- (7) Rawat, D.; Sharma, R. S.; Karmakar, S.; Arora, L. S. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 148 (October 2017), 528–537.
- (8) Rawat, D.; Mishra, V.; Sharma, R. S. *Chemosphere* **2016**, 155, 591–605.
- (9) Dalal, B. M. M.; Desai, K. R. *Am. Dyest. Report.* **1996**, No. April.
- (10) Gabriel, A.; Martins, R.; St, P.; Vista, B.; Silva, E. S. **2016**, 6 (1), 1–5.
- (11) Aliyu, S.; Bala, M. **2011**, 10 (3), 324–331.
- (12) Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. *Journal of Cereal Science.* 2006.
- (13) Backus. Backus Planta Arequipa <http://backus.pe/nosotros/plantas-y-distribuidoras/plantas/planta-arequipa/> (accessed Dec 5, 2016).
- (14) Adegoke, K. A.; Bello, O. S. *Water Resources and Industry.* 2015.
- (15) Pérez, V.; Rodríguez, C. *Rep. Financ. Burkenroad Perú* **2010**, 1–16.
- (16) Fernandez-Stark, Karina, Bamber, Penny, Gereffi, G. *Peru in the high quality cotton textile and apparel global value chain; Center on globalization, governance & competitiveness*, 2016.
- (17) ADEPIA. Las exportaciones de la región Arequipa

- <http://www.adepia.com.pe/web/las-exportaciones-de-la-region-arequipa/>  
(accessed Dec 5, 2016).
- (18) Kaur, H.; Sharma, G. *Int. J. Humanit. Soc. Sci.* **2015**, No. April, 59–63.
- (19) Macedonia, R. **2014**, No. November.
- (20) Mattioli, D.; Florio, L. De; Giordano, A.; Tarantini, M.; Enea, S.; Ipts, M. A.; Bianchi, R.; Depur, B. L.; Mornasco, F.; Witters, H.; Genné, I.; Vito, S.; Spanjers, H.; Bisschops, I.; Associates, L.; Hanke, G.; Loos, R.; Ies, J. L.; Osset, P.; Ecobilan, C. V.; Centexbel, I. D. V. **2005**, 1–18.
- (21) Mezohegyi, G.; Zee, F. P. Van Der; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. *J. Environ. Manage.* **2012**, 102, 148–164.
- (22) Anjaneyulu, Y.; Sreedhara Chary, N.; Samuel Suman Raj, D. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2005**, 4 (4), 245–273.
- (23) Zaharia, C.; Suteu, D. *Org. Pollut. ten years after Stock. Conv. - Environ. Anal. Updat.* **2010**, 55–86.
- (24) Verma, A. K.; Dash, R. R.; Bhunia, P. *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd 2012, pp 154–168.
- (25) Allègre, C.; Moulin, P.; Maisseu, M.; Charbit, F. *J. Memb. Sci.* **2006**, 269 (1–2), 15–34.
- (26) El-Gohary, F.; Tawfik, A. *Desalination* **2009**, 249 (3), 1159–1164.
- (27) Golob, V.; Vinder, A.; Simonič, M. *Dye. Pigment.* **2005**, 67 (2), 93–97.
- (28) dos Santos, A. B.; Cervantes, F. J.; van Lier, J. B. *Bioresour. Technol.* **2007**, 98 (12), 2369–2385.
- (29) Ciabatti, I.; Tognotti, F.; Lombardi, L. *Desalination* **2010**, 250 (1), 222–228.
- (30) Joo, D. J.; Shin, W. S.; Choi, J. H.; Choi, S. J.; Kim, M. C.; Han, M. H.; Ha, T. W.; Kim, Y. H. *Dye. Pigment.* **2007**, 73 (1), 59–64.
- (31) Gozávez-Zafrilla, J. M.; Sanz-Escribano, D.; Lora-García, J.; León Hidalgo, M. C. *Desalination* **2008**, 222 (1), 272–279.
- (32) Selcuk, H. *Dye. Pigment.* **2005**, 64 (3), 217–222.

- (33) Lau, W.-J.; Ismail, A. F. *Desalination* **2009**, 245 (1–3), 321–348.
- (34) Phalakornkule, C.; Polgumhang, S.; Tongdaung, W.; Karakat, B.; Nuyut, T. *J. Environ. Manage.* **2010**, 91 (4), 918–926.
- (35) Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Romero, M. D.; Díaz, C.; Barreiro, M.; García, J. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, 46 (2), 163–172.
- (36) Paschoal, F. M. M.; Anderson, M. A.; Zanoni, M. V. B. *Desalination* **2009**, 249 (3), 1350–1355.
- (37) Haroun, M.; Idris, A. *Desalination* **2009**, 237 (1), 357–366.
- (38) Debik, E.; Kaykioglu, G.; Coban, A.; Koyuncu, I. *Desalination* **2010**, 256 (1–3), 174–180.
- (39) Bayramoglu, M.; Kobya, M.; Can, O. T.; Sozbir, M. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 37 (2), 117–125.
- (40) Merzouk, B.; Madani, K.; Sekki, A. *Desalination* **2010**, 250 (2), 573–577.
- (41) Üstün, G. E.; Solmaz, S. K. A.; Birgül, A. *Resour. Conserv. Recycl.* **2007**, 52 (2), 425–440.
- (42) Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. **2001**, 77, 247–255.
- (43) Hessel, C.; Allegre, C.; Maisseu, M.; Charbit, F.; Moulin, P. *J. Environ. Manage.* **2007**, 83 (2), 171–180.
- (44) Vivienda Construcción y Saneamiento, M. de. *Diario El Peruano*. Lima November 20, 2009, pp 406305–406307.
- (45) Zaharia, C.; Suteu, D. In *Organic pollutants ten years after the Stockholm Convention-Environmental and Analytical update*.
- (46) Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**.
- (47) Ali, H. *Water air soil Pollut.* **2010**, No. March, 251–273.
- (48) Nikfar, S.; Jaberidoost, M. *Dyes and Colorants*, Third Edit.; Elsevier, 2014; Vol. 2.
- (49) Lewis, D. M. **2014**, 382–412.

- (50) Jović, M.; Stanković, D.; Manojlović, D.; Anđelković, I.; Milić, A. **2013**, 8, 168–183.
- (51) Kariyajjanavar, P.; Narayana, J.; Nayaka, Y. A.; Umanaik, M. **2010**, 28 (4), 265–277.
- (52) Maria, F.; Chequer, D.; Augusto, G.; Oliveira, R. De; Raquel, E.; Ferraz, A.; Cardoso, J. C. .
- (53) Rodriguez, S.; Bermúdez, R.; Serrat, M.; Kourouma, A. *Rev. Mex. Micol.* **2015**, No. January 2006, 9–15.
- (54) Pearce, C. I.; Lloyd, J. R.; Guthrie, J. T. *Dye. Pigment.* **2003**, 58, 179–196.
- (55) Thiago, R. D. S. M.; Pedro, P. M. D. M.; Eliana, F. C. S. *J. Brew. Distill.* **2014**, 5 (1), 1–9.
- (56) Darin, C.; Kimberly, M.; Deepa, G. *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation*; Nigam, P., Pandey, A., Eds.; 2014.
- (57) Genc, S.; Derin, B. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2014**, 3, 118–124.
- (58) Safarik, I.; Horska, K.; Pospiskova, K.; Safarikova, M. *Powder Technol.* **2012**, 229, 285–289.
- (59) Safarikova, M.; Horska, K.; Safarik, I.; Xu, L.; He, J. H.; Wang, L.; Wang, L. No. 2011, 2011.
- (60) Safarik, I.; Prochazkova, G.; Pospiskova, K.; Branyik, T.; Safarik, I.; Prochazkova, G.; Pospiskova, K.; Branyik, T. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2016**, 8551 (August).
- (61) Safarik I, Pospiskova K, P. G. *Lett. Appl. Microbiol.* **2013**, 56, 456–461.
- (62) Safarik, I.; Safarikova, M. *Int. J. Mater. Res.* **2014**, 105 (1), 104–107.
- (63) Alberto, F.; Villa, A.; Anaguano, A. H. *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.* **2013**, Julio-dici, 27–36.
- (64) Palma, C.; Contreras, E.; Sep, L. *Int. J. Chem. Eng.* **2012**, 2012.
- (65) Holland, H.; Yamaura, M. *VII Int. Latin-American Conf. Power Technol.* **2009**, No. Ptech.

- (66) Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (2), 23501.
- (67) Wang, W.; Zhu, Y.; Ruan, M. *J. nanoparticle Res.* **2007**, *9*, 419–426.
- (68) Mohammadi, S. Z.; Jahani, S.; Yousefi, M. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol* **2012**, *8* (2), 87–92.
- (69) Lu, A.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int.* **2007**, 1222–1244.
- (70) Kijima, N.; Yoshinaga, M.; Awaka, J.; Akimoto, J. *Solid State Ionics* **2011**, *192* (1), 293–297.
- (71) Baldikova, Z. M. E.; Safarik, K. P. I.; Safarikova, M. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *13* (7), 1653–1664.
- (72) Baldikova, E.; Safarikova, M.; Safarik, I. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *380*, 181–185.
- (73) AOAC. **2002**, 1–38.
- (74) Shabir, B. Y. G. A. In *Analytical methods validation*; Institute of validation technology.
- (75) Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Puchana-rosero, M. J.; Saucier, C.; Umpierres, C. S.; Vagheti, J. C. P.; Catalu, R.; Leandro, G.; Ruggiero, R. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *268*, 43–50.
- (76) Palamthodi, S.; Lele, S. S. *Biochem. Pharmacol.* **2016**, *4* (4), 4299–4309.
- (77) Suteau, D.; Blaga, A. C.; Zaharia, C. *Rev. Inven.* **2014**, *17* (84).
- (78) Bireller, E. S.; Aytar, P.; Gedikli, S.; Cabuk, A. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2012**, *71*, 632–639.
- (79) Hamzeh, Y.; Ashori, A.; Azadeh, E.; Abdulkhani, A. *Mater. Sci. Eng. C* **2012**, *32* (6), 1394–1400.
- (80) Mahmoud, M. S. *HBRC J.* **2014**.
- (81) Akar, T.; Turkyilmaz, S.; Celik, S.; Akar, S. T. *J. Clean. Prod.* **2016**, *112*, 4844–4853.
- (82) Jarusiripot, C. *Procedia Chem.* **2014**, *9*, 121–130.

- (83) Annandurai, G. *Iran. Polym. J.* **2002**, *II* (4), 237–244.
- (84) Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. *Journal of Environmental Management.* 2010.
- (85) Kara, S.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; Kobya, M.; Dizge, N. *Desalination* **2007**, *212*, 282–293.
- (86) Aljeboree, A. M.; Alshirifi, A. N.; Alkaim, A. F. *Arab. J. Chem.* **2014**.
- (87) Pirillo, S.; Pedroni, V.; Rueda, E. *Quim. Nova* **2009**, *32* (5), 1239–1244.
- (88) Nassar, N. N.; Marei, N. N.; Vitale, G.; Arar, L. A. **2015**, *93* (September), 1965–1974.
- (89) Saito, T.; Koopal, L. K.; Nagasaki, S.; Tanaka, S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (5), 1339–1349.
- (90) Banerjee, S.; Chattopadhyaya, M. C. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S1629–S1638.
- (91) Khan, M. N.; Sarwar, A. *Surf. Rev. Lett.* **2007**, *14* (3), 461–469.
- (92) Amran, M.; Salleh, M.; Mahmoud, D. K.; Azlina, W.; Abdul, W.; Idris, A. *DES* **2011**, *280* (1–3), 1–13.
- (93) Adamafio, N. A.; Kyeremeh, K.; Datsomor, A.; Osei-Owusu, J. *Asian J. Sci. Res.* **2013**, *6* (4), 812–818.
- (94) Belessi, V.; Zboril, R.; Tucek, J.; Mashlan, M.; Tzitzios, V.; Petridis, D. *chem. mater* **2008**, No. 12, 3298–3305.
- (95) Bini, R. A.; Fernando, R.; Marques, C.; Santos, F. J.; Chaker, J. A.; Jafelicci, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324* (4), 534–539.
- (96) Suriyaprabha, R.; Khan, S. H.; Pathak, B.; Fulekar, M. H. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *13* (June), 169–175.
- (97) Farah, J. Y.; El-gendy, N. S. **2013**, 146–161.
- (98) Jaikumar, V. *Internatitonal J. Chem.* **2007**, *1* (1), 2–12.
- (99) Luk, C. J.; Yip, J.; Marcus, C. *J. fiber Bioeng. informatics* **2014**, *1* (March), 35–52.
- (100) Vadivelan, V.; Kumar, K. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 90–100.

- (101) Largitte, L.; Pasquier, R. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**.
- (102) Annadurai, G.; Ling, L. Y.; Lee, J. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 337–346.
- (103) Piergiovanni, P. R. *J. Chem. Educ.* **2014**.
- (104) Suteu, D.; Zaharia, C.; Malutan, T. *J. Serbian Chem. Soc.* **2011**, *76* (4), 607–624.
- (105) Sivashankar, R.; Sathya, A. B.; Vasantharaj, K.; Sivasubramanian, V. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **2014**, *1–2*, 36–49.
- (106) Palanisamy, P. N.; Agalya, A.; Sivakumar, P. *Indian J. Chem. Technol.* **2013**, *20* (July), 245–251.
- (107) Nethaji, S.; Sivasamy, A.; Mandal, A. B. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2013**, *10*, 231–242.
- (108) Gamal, A. M.; Farha, S. A. A.; Sallam, H. B.; Mahmoud, G. E. A.; Ismail, L. F. *M. Nat. Sci.* **2010**, *8* (11), 95–110.
- (109) Gulnaz, O.; Kaya, A.; Dincer, S. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *134* (May 2004), 190–196.
- (110) Baldikova, E.; Politi, D.; Maderova, Z.; Pospiskova, K.; Sidiras, D.; Safarik, I. *J. Sci. food Agric.* **2016**, *96* (June), 2204–2214.
- (111) Schimmel, D.; Fagnani, K. C.; Santos, J. B. O.; Barros, M. A. S. D.; Silva, E. A. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2010**, *27* (2), 289–298.
- (112) Vijayakumar, G.; Tamilarasan, R.; Dharmendirakumar, M. *J. Mater. Environ. Sci.* **2012**, *3* (1), 157–170.
- (113) Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 381–394.
- (114) Halsey, G. D. *Adv. catalisys* **1952**, *4*, 259–269.
- (115) Armagan, B.; Toprak, F. *Pol. J. Environ. Stud.* **2013**, *22* (4), 1007–1011.
- (116) Inyinbor, A. A.; Adekola, F. A.; Olatunji, G. A. *Water Resour. Ind.* **2016**, *15*, 14–27.
- (117) Sumanjit, K.; Seema, R.; Rakesh, K. M. *J. Chem.* **2013**, 1–12.
- (118) Kyzas, G. Z.; Kyzas, G. Z.; Lazaridis, N. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331* (1),