



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS AGROPECUARIAS

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS AGRÍCOLAS Y FORESTALES

Optimización de método de adsorción de colorante de agua contaminada
por medio de nanopartículas.

TESIS

Que para obtener el título de
Licenciatura en Ingeniería en Agronomía para la Producción Sustentable

PRESENTA:

LIZETH MONZALVO HERNÁNDEZ

DIRECTOR

Dra. JUDITH PRIETO MÉNDEZ

CO DIRECTOR

Dr. FRANCISCO PRIETO GARCÍA

TULANCINGO DE BRAVO, HIDALGO. MÉXICO

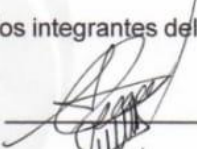


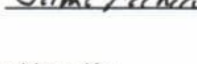

NOVIEMBRE 2019



M en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
 PRESENTE

Por este conducto le comunico que el Comité Revisor asignado al alumno **Lizeth Monzalvo Hernández**, del "PE de Ingeniería en Agronomía para la Producción Sustentable", con número de cuenta **278019**, que presenta el manuscrito de tesis titulado "**Optimización de método de adsorción de colorante de agua contaminada por medio de nanopartículas**", después de revisar el trabajo antes referido, ha decidido autorizar la impresión del mismo hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE	Dr. Francisco Prieto García	
SECRETARIO	Dra. Eliazar Aquino Torres	
VOCAL	Dra. Judith Prieto Méndez	
SUPLENTE	Dr. Sergio Rúben Pérez Ríos	
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Jaime Pacheco Trejo	

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
 Tulancingo de Bravo, Hgo. a 12 de febrero del 2021.


Dra. Judith Prieto Méndez
 Director de Tesis




Dr. Francisco Prieto García
 Co-Director de Tesis


Dr. Armando Peláez Acero
 Director del ICAP



DEDICATORIAS

A mis padres, Petra y Antonio, por su amor, trabajo y sacrificio todos estos años, gracias a ustedes es que hoy he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy. Es un gran orgullo y privilegio ser su hija, son los mejores padres.

A mis hermanos, Diego y María José por estar siempre presentes, acompañándome y por todo su cariño y amor que me brindaron.

A mi hijo, Jesús, a quien con el corazón lleno de tristeza tuve que robarle horas de convivencia, cuidados y juegos para poder terminar mi carrera. Para ti mi pequeño Chuchín, que desde que naciste eres mi ilusión, mi valentía, mi fuerza, mi alegría y mis ganas de seguir adelante.

A mis directores, Dra. Judith Prieto y Dr. Francisco Prieto por su supervisión y orientación durante la elaboración de este Trabajo, y por ofrecerme su ayuda y asesoramiento cuando fueron necesarios.

A Claudia Lucio, por convivir y compartir grandes momentos conmigo y por todo su apoyo, cariño y paciencia durante estos años.

A Verónica Ruiz y J. Eustaquio Cruz, por ser mis amigos incondicionales y regalarme momentos inolvidables que siempre llevare en mi mente y corazón, por darme sus valiosos consejos y brindarme su apoyo cuando más lo necesité. Los quiero mucho

A mi amiga incondicional Azucena, porque fueron tantas horas de alegría contigo, tantos momentos inolvidables y apoyo mutuo en todo. Gracias por todos tus consejos y por las travesuras compartidas. Te quiero mucho amiga.

A Evelin Téllez y Rocío Miranda, mis amiguitas que me apoyaron en los momentos críticos de la universidad y que siempre me estuvieron motivando a seguir adelante.

A la señora Emma Canales González, por brindarme todo su apoyo al darme la oportunidad de concluir mis estudios y por el gran cariño brindado todo este tiempo, muchas gracias.

A todos mis compañeros y amigos que me apoyaron durante mi estancia en la universidad, muchas gracias.

*Y una dedicatoria especial a JLA, quien en poco tiempo me ha demostrado que la vida es maravillosa y que es necesario proponernos metas y objetivos que, aunque parezcan difíciles se pueden lograr porque **NADA ES IMPOSIBLE**.*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Judith Prieto, por haberme guiado, no solo en la elaboración de este trabajo de titulación, sino a lo largo de mi carrera universitaria y por brindarme el apoyo para desarrollarme profesionalmente y seguir cultivando mis valores.

Al Dr. Francisco Prieto, por haber compartido sus conocimientos conmigo a lo largo de la preparación de este trabajo que, gracias a sus consejos y correcciones, hoy puedo terminar este trabajo.

A la Dra. Eliazar Aquino, por sus consejos y apoyo en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Jaime Pacheco Trejo, por apoyarme siempre y de vez en cuando hacernos sonreír.

Al Dr. Juan Pablo Hernández Uribe, por brindarme su apoyo, prestándome el equipo necesario para elaborar mi trabajo.

A todos los profesores que me han visto crecer como persona, y gracias a sus conocimientos hoy puedo sentirme dichosa y satisfecha.

Índice de Contenido

I. Introducción	7
II. Justificación	10
III. Objetivos	11
General.....	11
Específicos	11
IV. Marco teórico	12
Nanotecnología y sus usos.....	12
Uso de adsorbentes como descontaminantes de agua	13
Residuos de colorantes en fuentes de agua.....	16
Uso del azul de metileno	16
Propiedades de las nanopartículas de hierro en la remediación de contaminantes	19
V. Metodología	21
Materiales para la experimentación.....	21
Establecimiento de los parámetros para la optimización del método de adsorción	21
Diseño de Optimización y matriz experimental.....	22
Pruebas de adsorción de color del AM.	23
VI. Resultados y discusión	25
Curva de calibración para determinaciones de azul de metileno (AM).	25
Adsorción de azul de metileno (AM).....	26
VII. Conclusiones	33
VIII. Referencias	34

Índice de Tablas

Tabla 1. Matriz del diseño del experimento.	22
Tabla 2. Diseño del experimento metodología de parámetros de Taguchi del tipo $L_9 (3)^4$	23
Tabla 3. Promedio del porcentaje de rendimiento por tratamiento y adsorbente evaluados.	27
Tabla 4. Cantidad de colorante adsorbido por minuto de contacto con adsorbente para cada tratamiento.	28
Tabla 5. Condiciones con mayor porcentaje de eficiencia para cualquier adsorbente.	30
Tabla 6. Resultados de experimento comprobatorio.	31

Índice de Figuras

Figura 1. Principales aplicaciones de la nanotecnología. (Avalos and Morales, 2013).	13
Figura 2. Estructura química (catiónica) del azul de metileno (AM).	25
Figura 3. Preparación de curva de calibración de colorante AM	25
Figura 4. Curva de calibrado a 700 nm.	26
Figura 5. Experimentos de las pruebas de adsorción de AM	28
Figura 6. Valores de la capacidad adsorbente de los materiales probados en los nueve experimentos.	29
Figura 7. Resultados para mejores condiciones Minitab®18.1.	30
Figura 8. Experimento comprobatorio	32

I. Introducción

Las actividades industriales y agrícolas han conducido a la contaminación química del agua por metales, colorantes, plaguicidas y otros compuestos. En años recientes se ha detectado en el agua la presencia de sustancias denominadas contaminantes emergentes, entre los que se contemplan fármacos principalmente de tipo endocrino y otras sustancias orgánicas que se incrementan día con día, favoreciendo su acumulación. Ante esta situación se han desarrollado alternativas de tratamiento de agua residual. En la literatura se reportan diferentes métodos para la eliminación de contaminantes en solución acuosa, algunos de ellos emplean técnicas de precipitación química (Caviedes et al., 2015; Meneses et al., 2019), intercambio de iones (Sánchez et al., 2016), procedimiento de separación de membrana (Caviedes et al., 2015; Otero, 2017), degradación biológica (Garzón et al., 2017; Mendoza, 2018), oxidación química (Hernández et al., 2019), extracción con disolventes y adsorción (Valladares et al., 2017); este último método, ha demostrado ser prometedor para la eliminación de contaminantes en medios acuosos siendo una tecnología sumamente atractiva por su bajo costo, facilidad, simplicidad, alta eficiencia y sobre todo por la degradabilidad de los materiales naturales.

En el campo de la investigación se han presentado avances y descubrimientos importantes en el desarrollo de materiales adsorbentes, que se han vuelto una prioridad en el quehacer científico para la producción de nuevos materiales con potenciales aplicaciones en el desarrollo sustentable y que han llevado el desempeño de la ciencia al campo de las nanopartículas, que tienen en la actualidad un sinnúmero de aplicaciones, y mucho campo por investigar para aplicaciones en diversas áreas. La investigación y el desarrollo de nanotecnología (NT) para remediar o mejorar el ambiente va creciendo pues se considera que estas tecnologías emergentes son una opción económica y viable para enfrentar la contaminación de fuentes de agua, suelo y aire (Chávez, 2018); sus productos representan uno de los mercados de mayor crecimiento, en la actualidad el uso de

nanopartículas ha sobresalido como una de las soluciones más efectivas en la adsorción de contaminantes presentes en los cuerpos de agua.

La nanotecnología se ha vuelto una prioridad en el desarrollo científico para la producción de nuevos materiales. El uso de nanopartículas de zinc, titanio, circonio, plata entre otros, han podido obtener nanomateriales con propiedades químicas, mecánicas y físicas superiores a los materiales convencionales. El interés científico por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas se debe a que estas partículas poseen una mayor relación de superficie-volumen y por tanto una mayor superficie de contacto con el entorno lo que las vuelve excelentes anti-bacteriales, sensores, catalizadores y más atractivos para su explotación en múltiples sectores (Mosquera, 2015).

Los procesos de adsorción han sido ampliamente utilizados en la remoción de colorantes y el tratamiento de aguas residuales (Rafatullah et al., 2010). El empleo de la nanotecnología está siendo cada vez más importante tanto en el campo científico, industrial como en la remediación ambiental. En el campo del tratamiento del agua, la nanotecnología ha permitido el diseño de nuevos materiales que se caracterizan por ser más selectivos, más eficientes, inocuos, ser mejores adsorbentes y ofrecer más resistencia química, térmica y mecánica. Suelen tener tamaños menores a 100 nm.

La adsorción es un proceso físico que se produce por interacciones débiles de largo alcance (fuerzas de van der Waals), lo que permite que partículas, moléculas, o iones queden atrapados o retenidos sobre la superficie de un material. La sustancia que se adsorbe se llama adsorbato y el material que se emplea para su adsorción es el adsorbente o sustrato. Dependiendo de las fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, se define el tipo de proceso de adsorción. En los procesos de remoción se busca evitar que las moléculas se transformen o degraden, por ruptura o por intercambio de grupos funcionales, evitando la generación de compuestos más reactivos y tóxicos que el compuesto original (Sivaraj et al, 2001).

Los problemas relacionados con la contaminación de los cuerpos de agua tienen alcance global. Varios factores, como el crecimiento demográfico, la urbanización y la industrialización (asociados con un aumento de la producción y del consumo), han colocado en estrés continuo a los recursos hídricos del planeta (UNESCO, 2016).

Muchos investigadores sostienen que la nanotecnología podría transformar el agua contaminada en agua apta para consumo humano, saneamiento y riego; pues ofrece alternativas más económicas, eficientes y duraderas, porque podrían mitigar los problemas del agua si se resuelven los retos técnicos que presenta la remoción de contaminantes como bacterias, virus, arsénico, mercurio, flúor, pesticidas, etc. (Grimshaw, D., 2009).

Las nanotecnologías forman parte de una nueva plataforma tecnológica con capacidad para mejorar los métodos de tratamiento de cuerpos de agua contaminados. Varios países están aplicando procesos basados en nanotecnología para resolver problemas relacionados con el vital líquido. Diferentes aplicaciones nanotecnológicas hacen uso de estas capacidades novedosas para el tratamiento del agua (Kharisov et al., 2012).

El uso de nanomateriales para el tratamiento del agua tiene sus ventajas y desventajas, entre las ventajas se encuentra que la capacidad de adsorción de las nanopartículas es alta debido a su valor de área superficial, minimiza el uso de insumos químicos, reduce drásticamente el volumen de lodos generados, y existe una gran variedad de nanopartículas comercialmente disponibles; por otro lado las desventajas que tiene emplear las nanopartículas son su tamaño reducido, ya que este puede ser un riesgo para la salud humana de quien lo manipule, debido a su fácil incorporación en el ser humano, dificultad de separar el material del líquido y sus costos elevados en los materiales comercialmente disponibles (López, M. Z., 2013).

II. Justificación

El tratamiento de aguas residuales es uno de los temas con mayor relevancia debido a que las industrias vierten a los cuerpos de agua una gran cantidad de contaminantes de tipos diversos entre los que se encuentran metales pesados, colorantes provenientes de diferentes industrias, así como plaguicidas entre otros compuestos contaminantes. Pocas industrias en la actualidad realizan tratamiento al agua residual que contaminan, debido a que es un proceso de alto costo ya que requiere equipos de alta tecnología, por lo que a la mayoría de las industrias medianas y pequeñas no les es redituable costear.

Actualmente se está innovando con tecnologías de adsorción con materiales novedosos que han resultado efectivos en la remoción de algunos contaminantes, y que tienen un costo menor que otras tecnologías, estas nuevas tecnologías emplean materiales conocidos como convencionales (carbón activado, alúmina activada, arenas y zeolitas) y no convencionales (verdes o bio-adsorbentes, entre otros); y que se han empleado en la remoción de contaminantes de agua como residuos de plaguicidas y colorantes. El azul de metileno es uno de los colorantes más utilizados en las diferentes áreas de industria (medicina, producción de papel, textiles, cosméticos, entre otras) y que tiene mayor incidencia en los cuerpos de agua, ocasionando disminución de la penetración de la luz solar, reduciendo la fotosíntesis y otras actividades biológicas propias de los organismos acuáticos, como problemas relacionados con la DBO y DQO, y así como también repercute en el aspecto estético; es por ello que este trabajo tiene como objetivo la optimización de métodos de adsorción para el colorante azul de metileno con el uso de nanopartículas de hierro.

III. Objetivos

General

Optimizar el método de adsorción del colorante azul de metileno por medio del uso de materiales adsorbentes como la sílica gel, así como productos sintetizados como las nanopartículas de hierro y sílica gel dopada con nanopartículas de hierro.

Específicos

- Evaluar el método de adsorción de colorante azul de metileno con el uso de tres materiales adsorbentes: sílica gel, nanopartículas de hierro y sílica gel dopada con nanopartículas de hierro.
- Determinar las variables o parámetros a optimizar para la adsorción del azul de metileno (colorante) con el uso de los adsorbentes.
- Determinar las condiciones o parámetros a utilizar para la optimización del método de adsorción con el uso de los adsorbentes.
- Determinar las condiciones con mayor porcentaje de eficacia en la adsorción del azul del metileno con el uso de los adsorbentes, por medio del diseño de optimización.
- Realizar experimentos confirmatorios de las mejores condiciones, para corroborar los resultados obtenidos en el diseño experimental.

IV. Marco teórico

Nanotecnología y sus usos.

La nanotecnología es el diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales a escala manométrica, que se comporta de manera inesperada y adopta propiedades nuevas que podrían reportar beneficios increíbles a la sociedad presente y futura.

En cuanto a la agricultura, en la última década, la NT puede utilizarse como mejora del desarrollo de los recursos agroindustriales convencionales, que tienen como finalidad el potenciar el sector agrícola; esta tecnología tiene un futuro prometedor y es una de las áreas estratégicas de estudio, pero la falta de inversión en los países pobres representa solo una oportunidad para los países en desarrollo, limitando la investigación de propiedades y aplicaciones de los nanomateriales (Neira, 2015).

La nanotecnología se ha utilizado para el desarrollo de materiales, tratamiento de agua residual, desalinización de agua, descontaminación de suelos, tratamiento de residuos, reciclaje de sustancias y nanosensores para la detección de sustancias químicas dañinas o gases tóxicos, entre otros.

Recientemente se empleó para el tratamiento de sitios con desechos peligrosos (de los Santos et al., 2019); o como la remediación de agua residual mediante la utilización de nanopartículas de Hierro (Coral y Mera, 2017;); éstas, obtenidas a base de extractos de eucalipto.

En la figura 1 se muestra una esquematización acerca de los usos y aplicaciones de la nanotecnología.



Figura 1. Principales aplicaciones de la nanotecnología. (Avalos and Morales, 2013).

Uso de adsorbentes como descontaminantes de agua

De las tecnologías disponibles para reducir la presencia de colorantes y metales pesados en agua y que ha mostrado buena aceptación es la adsorción, que gana terreno dentro de las técnicas de tratamiento de efluentes textiles por su eficiencia en la eliminación de colorantes, principalmente para aquellos compuestos estables que no pueden removerse o eliminarse por métodos convencionales (Valladares-Cisneros et al., 2017).

El empleo de material nanoparticulado en la remediación de contaminantes mediante adsorción es de especial interés dado que el tamaño reducido del material implica un gran aumento de la superficie específica y, por tanto, una eficacia de adsorción mucho mayor.

La adsorción constituye un proceso de eliminación de una sustancia (adsorbato) presente en una fase líquida o gaseosa, por adhesión a la superficie de una fase sólida (adsorbente o sustrato). Esta adhesión puede ser producto del establecimiento de interacciones débiles de Van der Waals (fisisorción) o de la

formación de enlaces químicos (quimisorción) entre adsorbato y adsorbente (Casal, P., 2015).

La adsorción ha demostrado ser un método prometedor para la eliminación de contaminantes en medios acuosos. En la investigación “Estudios preliminares de la biomasa seca de *Eichhornia crassipes* como adsorbente de plomo y cromo en aguas”, Atehortua, E. y Gartner, C. (2013), estudiaron la planta seca y triturada como material adsorbente de metales pesados en aguas residuales, específicamente de plomo y cromo. Encontraron que este material es un adsorbente eficaz de metales pesados dado que pudo adsorber plomo y cromo de soluciones, concluyendo que la biomasa de la *E. crassipes* puede ser usada eficientemente como material adsorbente para descontaminación de aguas residuales (Atehortua & Gartner, 2013).

Esperanza Durán y colaboradores (2019), emplearon el uso de bentonita como adsorbente para remover pesticidas del agua. Se evaluó su capacidad de adsorción para eliminar tres plaguicidas ampliamente utilizados en cultivos andaluces (terbutilazina, tebuconazol y MCPA) del agua y se comparó con la organoarcilla comercial Cloisite® 10A (Clo10). Las bentonitas modificadas adsorbieron los pesticidas seleccionados en un porcentaje del 30 al 100%, mientras que la adsorción en Clo10 varió del 30 al 90% (Durán et al., 2019).

Se realizaron estudios de adsorción para dos pesticidas (MCPA e Imazapic) en dos diferentes tipos de material carbonoso (CAT y CARBOPAL). Ambos materiales parecen ser muy efectivos removiendo estos contaminantes, pero el material CAT demuestra tener una mayor capacidad de adsorción. El MCPA ajustó mejor al modelo de Langmuir para ambos adsorbentes y el Imazapic se adaptó mejor a un modelo multicapa de Guggenheim-Anderson-de Boer en ambos materiales (Spaltro et al., 2019).

Navarro y colaboradores (2016), modificaron carbones activados producidos a partir de residuos de coronta de maíz y pepa de ciruela con nanopartículas de ZnO, las cuales están presentes en la superficie de los carbones activados. La cinética de

adsorción de los carbones activados modificados con ZnO procedente de la coronta de maíz mejora con la presencia de radiación UV en el proceso. Sin embargo, los carbones activados adsorben mejor que los modificados con ZnO debido a que las nanopartículas de ZnO bloquean parcialmente los poros del carbón activado y el acceso a los sitios activos (Navarro et al., 2016).

Chaparro y colaboradores (2014), en su trabajo evaluaron diferentes factores en la adsorción del colorante azul de metileno, como la concentración inicial de este, concentración de la dispersión de óxido de grafeno, tiempo de oxidación y pH de la dispersión de óxido de grafeno, relación en volumen y tiempo de contacto entre el colorante y el óxido de grafeno, obteniendo como resultados que el equilibrio de adsorción se alcanza en aproximadamente 2 minutos y que la capacidad de adsorción aumenta a valores altos de pH. El valor determinado para la adsorción del AM fue de 671.14 mg/g y el porcentaje de remoción alcanzado fue del 88,5% para este colorante. Con este estudio se demostró que el óxido de grafeno es un adsorbente efectivo y que puede ser usado para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes (Chaparro et al, 2014).

La denominada “síntesis verde”, es relativamente novedosa, ha permitido la formación de nano-estructuras metálicas a partir de la utilización de hongos, bacterias, plantas y extractos, representándola de esta manera como una alternativa de síntesis amigable con el medio ambiente y que además en algunas ocasiones igualan o sobrepasan los rendimientos y características de las nanopartículas obtenidas, por método químico; siendo más eficientes en cuanto a costo (Neira, 2015).

En la síntesis verde de nanopartículas se han empleado diferentes especies vegetales, entre las que se encuentran el cedro (*Aloysia triphylla*), laurel (*Laurelia sempervirens*), ruda (*Ruta chalepensis*), eucalipto (*Eucalyptus globulus*) entre otros. Otras de las técnicas de síntesis verde de nanopartículas incluyen el uso de ajo (*Allium sativum*) como agente reductor mediante la preparación de un extracto de ajo hervido para adicionarlo posteriormente a una solución de AgNO₃ (Cardeño et Londoño, 2014).

Residuos de colorantes en fuentes de agua

La presencia de los colorantes en agua, aún en muy bajas concentraciones, es notoria y no deseable. A través de la estructura química los colorantes son clasificados como catiónicos, aniónicos y no iónicos. De acuerdo con el Índice Internacional del Color (CI, por sus siglas en inglés) y por su forma de aplicación, los colorantes se clasifican como: ácidos, básicos, directos, dispersos, con brillo fluorescente, para piel, mordentes, pigmentos, reactivos, azufrados y cuba. El grupo funcional responsable de impartir el color a la molécula se denomina cromóforo, y es considerado por el CI para clasificar a los colorantes como azoicos, nitrosos, nitro, antraquinona, triarilmetano, metino, azina, oxacina, índigo, ftalocianina, estilbeno, xanteno, acridina, quinolina, triazol y tintes de complejos metálicos.

Una de las preocupaciones ambientales prioritarias e importantes se deriva de la contaminación del agua por descargas de colorantes y tintes, debido a las actividades industriales, textiles, producción de papel, cosméticos y por las industrias procesadoras de alimentos. Los colorantes son altamente visibles aun en concentraciones inferiores a las concentraciones traza (ppm), provocando problemas estéticos y ecológicos para los ecosistemas acuáticos y en su fabricación, los colorantes emplean como materias primas, sustancias que son carcinogénicas y/o mutagénicas (Valladares-Cisneros et al., 2017).

Los colorantes presentes en agua residual provocan considerables variaciones en las características del agua particularmente en el pH, el color, así como la disminución de la penetración de la luz solar, reduciendo la fotosíntesis y otras actividades biológicas propias de los organismos acuáticos, como problemas relacionados con la DBO y DQO, y así como también repercute en el aspecto estético.

Uso del azul de metileno

Uno de los colorantes más utilizados, tanto en las industrias como a nivel de laboratorio, es el azul de metileno, ya que es un colorante modelo para colorear fácilmente cualquier superficie y para realizar experimentos científicos, además es

abundante y fácil de obtener. El azul de metileno es un colorante utilizado en la industria textil, cosmética, farmacéutica, alimenticia, de plásticos, papel, educativa, investigativa, entre otras; es de naturaleza catiónica y pertenece a la familia de las fenotiazinas. Las descargas de estas industrias contienen tintes los cuales son altamente visibles a bajas concentraciones y producen problemas de contaminación como aumento de la demanda química de oxígeno y de la toxicidad, además de la disminución de la penetración de la luz y por ende de la fotosíntesis, sin mencionar, el efecto estético sobre la superficie del agua (Albis et al., 2017).

Altas concentraciones de AM pueden causar lesiones permanentes en la córnea y la conjuntiva de seres humanos y animales. Inhalado, puede causar períodos cortos de dificultad para respirar, mientras que ingerido (cuatro dosis de 500 mg en adultos), náuseas, dolor abdominal, dolor precordial, mareos, dolor de cabeza, sudoración profusa y confusión mental (Ponnusami et al., 2008).

En otros estudios, además de estos síntomas, ha sido reportados ictericia, incremento del ritmo cardiaco, shock, metahemoglobinemia, cuadriplejía y tejido necrótico (Tan et al., 2008; Bulut y Aydin, 2006; Ponnusami et al., 2008). El AM presenta una DL50 para ratas y ratones, por vía oral, de 1180 y 3500 mg kg⁻¹ respectivamente (Ponnusami et al., 2008).

Se han realizado estudios de adsorción de azul de metileno donde se evalúan y comparan diferentes variables para determinar cuál es el tratamiento que ofrece una mayor adsorción. En el trabajo de Albis y colaboradores, titulado “Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada químicamente con ácido oxálico” evaluaron el potencial de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido oxálico para remover azul de metileno de soluciones acuosas. Determinaron las mejores condiciones de temperatura (40-60 °C), tiempo (1-3 h) y relación másica ácido oxálico/biomasa (1,5-2) para la modificación. Obtuvieron porcentajes de remoción de hasta 99,48% y capacidad de adsorción de 24,87 mg/g con cáscara de yuca modificada a 50°C por dos horas y 1,75 de relación ácido oxálico/ biomasa. El proceso de adsorción se ajustó al modelo

de isothermas de Freundlich y la cinética de adsorción a un modelo de pseudo segundo orden (Albis et al., 2018).

Albis y colaboradores (2017), reportan en su trabajo la modificación de la cáscara de la yuca (*Manihot esculenta*) con ácido fosfórico para la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas, en el cual utilizaron una metodología experimental con diseño compuesto central 3^2 +estrella, variando la temperatura de modificación de la cáscara de yuca (113°C a 127°C), la relación biomasa- ácido fosfórico (1:0.5 a 1:1.5) y la concentración inicial del colorante (100 a 800 mg/L), utilizando como variables de respuesta el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción. Encontraron que, para el porcentaje de remoción del colorante, la variable más importante es la temperatura y que la capacidad de adsorción se favorece a concentraciones altas de colorante. La cáscara de yuca modificada a la temperatura más alta (127°C) y relación másica de biomasa- ácido 1:1 presentó mayores valores tanto para el porcentaje de remoción como para la capacidad de adsorción, los cuales fueron de 99.984% y 79.975 mg/g, respectivamente (Albis et al., 2017).

Moreno y colaboradores (2012), determinaron las mejores condiciones para el proceso de adsorción bajo sistema discontinuo, obteniendo las variables de pH, dosificación del adsorbente, concentración de colorante y tiempo de contacto, manteniendo temperatura, agitación y tamaño de partícula constantes. Obtuvieron una remoción máxima del 99% a pH= 9.0, dosificación de 3.5 mgL⁻¹, concentración de 10 mgL⁻¹ y tiempo de contacto de 163 minutos. El diseño estadístico permitió alcanzar una alta eficiencia en la remoción del colorante azul de metileno sobre la cascarilla de arroz (Moreno et al., 2012).

En el estudio realizado por Ardilla y colaboradores (2018), evaluaron la adsorción de una mezcla de colorantes utilizados en la industria textil sobre cáscaras de piña cultivadas en regiones del Chocó y Urabá Antioqueño, tomando en cuenta pH, tamaño de partícula del adsorbente y tiempo de contacto entre los adsorbentes y la mezcla contaminante. Otros parámetros de operación como la concentración de contaminantes (50 ppm) y cantidad de adsorbente (150 mg) se fijaron de acuerdo a pesquisas en la literatura. Encontraron que para pH de 2.1, diámetro promedio de

partícula de adsorbente de 0.6 mm y 8 horas de operación se logran porcentajes de recuperación del 59.2 ± 1.9 de los colorantes con las cáscaras de piña del Urabá y del 51.7 ± 2.1 con las cáscaras de piña del Chocó, mientras que, bajo las mismas condiciones, la recuperación con carbón activado es del 34.1 ± 2.1 , similar al que se logra recuperando las cáscaras de piña y reutilizándolas dos veces en el proceso (Ardila, C. et al., 2018).

Castellar y colaboradores (2013), realizaron un estudio sobre la adsorción del colorante azul de metileno (AM) en disolución acuosa sobre carbón activado granular (CAG) a 25°C. Realizaron experimentos por lote para determinar el efecto de la concentración inicial ($300-1100 \text{ mg.dm}^{-3}$) y del pH (4-8), sobre la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción. Los isothermas de equilibrio fueron analizadas a partir de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich usando el coeficiente de correlación, mostrando un ajuste satisfactorio con el modelo de isoterma de Langmuir. Obtuvieron valores de adsorción de AM en monocapa de 76,3; 79,4; 80,6; 83,3 y 87 mg.g^{-1} a los pH de 4, 5, 6, 7 y 8, respectivamente, mostrando una relación directa entre el pH de la disolución y la capacidad de adsorción (Castellar et al., 2013).

Propiedades de las nanopartículas de hierro en la remediación de contaminantes

El hierro y sus óxidos son materiales empleados desde los años 90' en el tratamiento de aguas debido a su capacidad de eliminación de diversos contaminantes como metales pesados, colorantes y compuestos halogenados y sulfurados. Una de las vías más importantes de eliminación de estos contaminantes es la adsorción (Casal, P., 2015).

Kaushik Gupta y Chand Ghosh (2008), investigaron la remoción de arsénico usando nano-óxido bimetálico de hierro (III) y titanio (IV) como superficie de adsorción, alcanzando eficiencias de hasta el 100% con dosis de 40 g/L y del 98% con 38 g/L, en ambos casos con tiempos de 4 h y 300 rpm de agitación. El tamaño de partícula fue de 11 nm (Gupta & Ghosh, 2008).

Morgada y colaboradores (2009), utilizaron nanopartículas de hierro valencia cero, para remover arsénico (V) del agua. En este ensayo lograron eficiencias próximas al 90% con dosis de 0.05 a 0.1 g/L, el tiempo de contacto fue de 150 min y 150 rpm de agitación. Por otro lado, al adicionar ácidos húmicos (2 mg/L) y radiación UV (5000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) al sistema, obtuvieron eficiencias del 95% y 98% para dosis de 0.01 y 0.025 g/L respectivamente. El tamaño de partícula varió entre 5 y 15 (Morgada et al., 2009).

Xiaoli Zhao y colaboradores (2010), utilizaron nanopartículas magnéticas como adsorbente para remover flúor del agua. Este novedoso material está constituido por óxido de aluminio hidratado embebido con nanopartículas de Fe_2O_3 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al(OH)}_3$). El área superficial del material fue 147 m^2/g y el rango de tamaño de partícula varió entre 240 y 340 nm. Reportaron una eficiencia de remoción de 82.2% en 30 minutos de tiempo de contacto, partiendo de una solución de 60 mg/L y una dosis de 1 g/L. El pH del sistema fue de 6.5 y 25° C de temperatura. Para un pH de 5 la eficiencia fue del 90% (Zhao et al., 2010).

H. Parham y Rahbar (2019), propusieron un nuevo método para la determinación de trazas de iones de flúor, para ello usaron nanopartículas magnéticas de óxido de hierro como adsorbente. En el proceso obtuvo remociones del 100% para pH de 2.5 empleando 1 g/L de adsorbente y 2 minutos de agitación. Se usaron magnetos para separar el sólido del agua. Encontró que la dosis óptima fue 0.25 g/L (Parham & Rahbar, 2009).

V. Metodología

Materiales para la experimentación.

Se utilizaron como materiales adsorbentes la sílica gel (Si), conocido adsorbente universal en forma granular con 100 micras de tamaño de grano, nanopartículas de hierro (nFe) que fueron obtenidas según trabajos anteriores (Martínez-García, 2019) y sílica gel dopada con nFe (FeSi).

Se utilizó igualmente, azul de metileno (AM) indicador, grado reactivo para preparar las disoluciones para experimentar la adsorción.

Establecimiento de los parámetros para la optimización del método de adsorción

Para establecer la metodología a emplear, en particular, para la optimización del método de adsorción se partió de los trabajos realizados por Martínez-García (2019). Se propusieron, dado los resultados obtenidos por el trabajo antes mencionado, tres tiempos de contacto del adsorbente (20, 40 y 80 min), con la muestra contaminada (disolución con colorante AM). Se escogieron estos tiempos con base a lo propuesto por Martínez-García (2019), que trabajo a tiempos de contacto entre 10 y 80 minutos. Se utilizaron tres niveles de masa de adsorbentes (0.1, 0.3 y 0.5 g) de silicagel (Si), nanopartículas de hierro (nFe), y del producto sintetizado de la sílica gel dopada con las nanopartículas de hierro (SiFe), respectivamente; en el trabajo de Martínez-García se utilizó una masa constante de 0.2 g.

Los tamaños de partícula preponderantes que se obtuvieron (Martínez-García, 2019), se emplearon para cada adsorbente 50 mL de las soluciones de azul de metileno (AM) a tres concentraciones (20, 40 y 60 mg/L) y con tres velocidades de agitación de 125, 350 y 700 rpm.

La tabla 1 muestra la matriz de factores de control o variables a optimizar y sus niveles.

Tabla 1. Matriz del diseño del experimento.

Variables				
Niveles	A Tiempo (min)	B Masa de adsorbente (g)	C Concentración AM (mg/L)	D Veloc. Agit. (rpm)
1	20	0.1	20	125
2	40	0.3	40	350
3	80	0.5	60	700

De acuerdo con esto, cuatro factores a tres niveles, nos arroja la propuesta de un diseño de tipo factorial fraccionado $L_9 (3)^4$, utilizando para la optimización la metodología de parámetros de Taguchi, con el programa Minitab®18.1.

Todo el procedimiento se realizó por triplicado para cada material probado como adsorbente.

Diseño de Optimización y matriz experimental

La matriz del diseño experimental para optimizar el proceso de adsorción del contaminante Azul de metileno (AM), presenta 4 variables a optimizar a 3 niveles. Es decir, como se indicó, un diseño del tipo L_9 significa llevar a cabo un total de 9 experimentos que considerando a tres réplicas por ensayo dan un total de 27 resultados a esperar, por medio del programa Minitab®18.1. La matriz del diseño experimental se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Diseño del experimento metodología de parámetros de Taguchi del tipo $L_9 (3)^4$

Exp	Factores de Control				Réplicas		
	A Tiempo (min)	B Masa de adsorbente (g)	C Concentración AM (mg/L)	D Veloc. Agit. (rpm)	R1	R2	R3
1	20	0.1	20	125	1	2	3
2	40	0.3	40	750	4	5	6
3	80	0.5	60	350	7	8	9
4	20	0.3	40	700	10	11	12
5	40	0.5	20	350	13	14	15
6	80	0.1	60	125	16	17	18
7	20	0.5	60	700	19	20	21
8	40	0.1	20	350	22	23	24
9	80	0.3	40	125	25	26	27

Pruebas de adsorción de color del AM.

Para las pruebas de adsorción se utilizaron las muestras de adsorbentes de silicagel (Si) y nanopartículas de hierro (nFe), como materias primas utilizadas y del producto sintetizado de la sílica gel dopada con las nanopartículas de hierro (SiFe), con los tamaños de partícula preponderantes que se obtuvieron. Se realizaron las 9 corridas experimentales con sus respectivas réplicas, en matraces erlenmeyer a pH=8 (adicionando gotas de NaOH 0.1 M) y temperatura ambiente. Como matriz de respuestas se obtuvieron los valores de adsorbancia, medidas en un espectrofotómetro Genesys 10S Vis a una longitud de onda de 700 nm (Ramírez et al., 2016; Pathania et al., 2017). Previamente se realiza una curva de calibración.

La eficiencia de la adsorción de azul de metileno (%E) de los 27 experimentos será calculada mediante la ecuación:

$$\%E = [(C_0 - C_t)/C_0] \cdot 100$$

Donde C_0 es la concentración inicial de AM (mg/L), y C_t es la concentración de AM (mg/L) en el tiempo t (min) de contacto.

La cantidad de AM adsorbido o capacidad de adsorción (q_t , mg/g.min) para el tiempo t (min) para cada experimento será calculada mediante la Ecuación:

$$q_t = [(C_0 - C_t) \cdot V] / W \cdot t$$

Donde q_t es la cantidad de AM adsorbido (mg/g.min) en el adsorbente probado en el tiempo t (min), C_0 y C_t son las mismas que las anteriores, V es el volumen experimental de la solución (en litros) y W es el peso de material adsorbente usado (en gramos) (Ramírez et al., 2016; Núñez et al., 2016; Albis et al., 2017; Pathania et al., 2017; Albis et al., 2018).

VI. Resultados y discusión

Curva de calibración para determinaciones de azul de metileno (AM).

Se preparó una disolución de 1000 ppm (mg/L) de AM (100 mg AM disueltos y aforado a 100 ml). Se le adiciona 1 ml de disolución de NaOH 0.1 M para garantizar un pH aproximado de 8.0, al cual se conserva de manera estable el color azul de estructura catiónica del AM (la estructura química del AM en medio básico se muestra en la Figura 2).

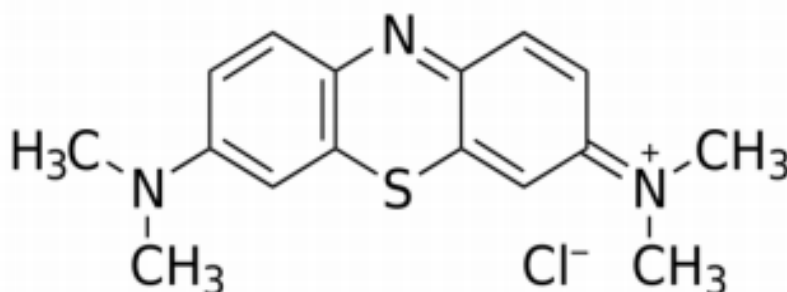


Figura 2. Estructura química (catiónica) del azul de metileno (AM).

A partir de la solución patrón, se preparó una curva de calibración con concentraciones entre 0-100 mg/L. En las Figuras 3 y 4 se observa la misma.

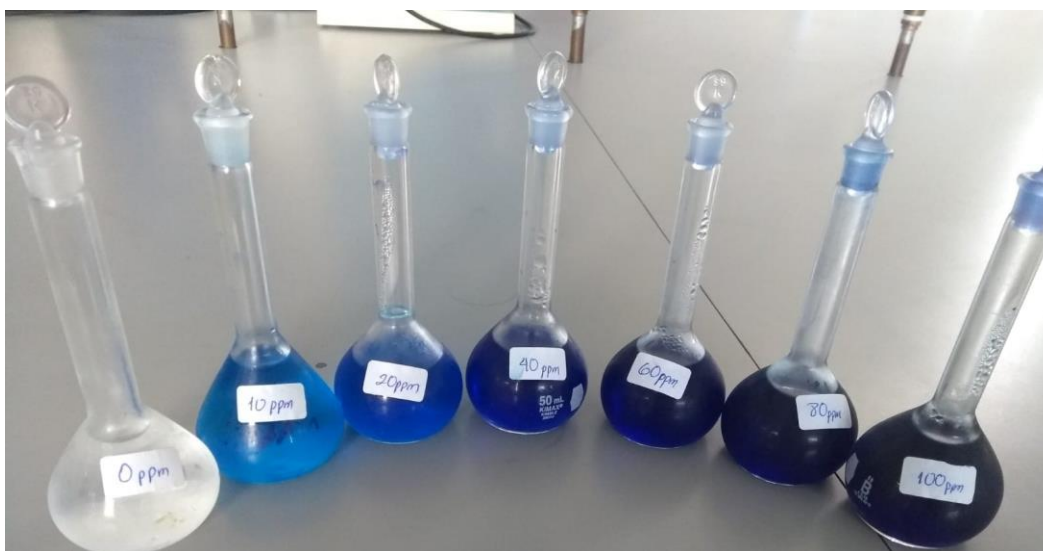


Figura 3. Preparación de curva de calibración de colorante AM

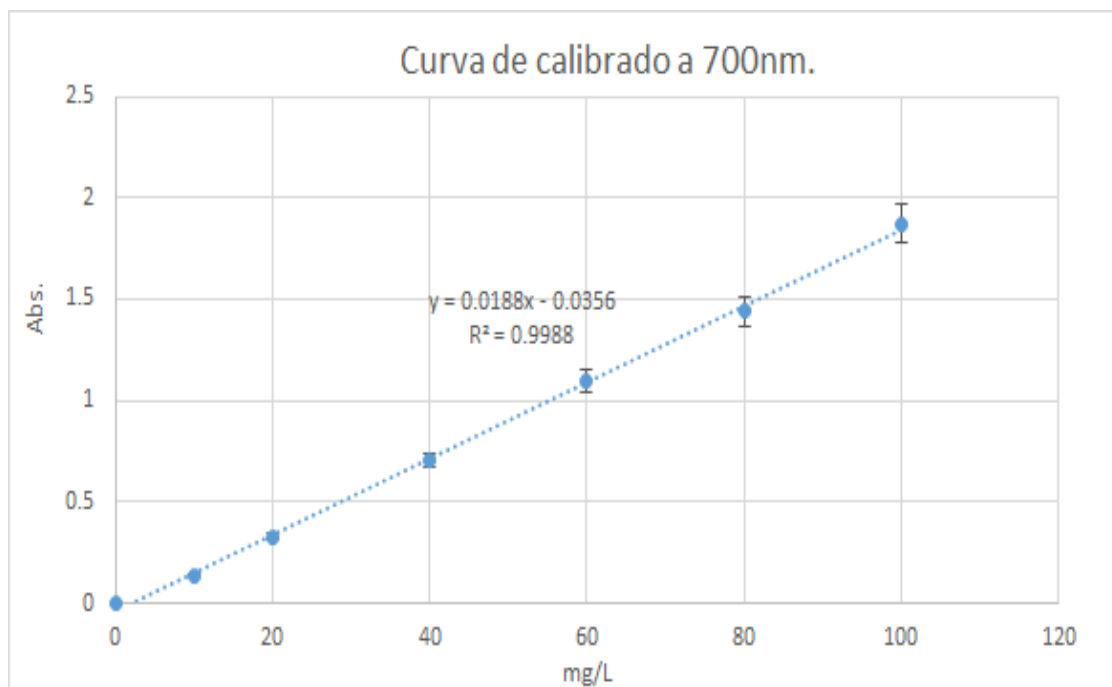


Figura 4. Curva de calibrado a 700 nm.

Adsorción de azul de metileno (AM)

La evaluación del método de adsorción de colorante azul de metileno con el uso de tres adsorbentes: sílica gel (Si), nanopartículas de hierro (nFe) y sílica gel dopada con nanopartículas de hierro (SiFe), realizado anteriormente por Martínez-García (2019), se hizo considerando las variables fijas (concentración de AM 50 mg/L, 60 min y 100 rpm) y se observó que el adsorbente sílica gel y sílica dopada con nanopartículas de Hierro mostraron buena capacidad de adsorción.

Partiendo del análisis anterior y de los estudios previos realizados (Martínez-García, 2019), se establecieron los parámetros de experimentación (ver tabla 1), para el análisis de optimización por la metodología de Taguchi y obtención del mejor tratamiento, con los tres adsorbentes probados.

Partiendo de lo anterior, se realizaron en el laboratorio las pruebas y se obtuvieron los porcentajes de rendimiento promedio para cada adsorbente por experimento diseñado (tabla 3), donde se puede observar que, para el caso de la sílica gel (Si),

se tienen los mayores rendimientos, para todos los experimentos, seguido del adsorbente de hierro (nFe) y por último el de sílice dopada con nanopartículas de hierro (SiFe).

Tabla 3. Promedio del porcentaje de rendimiento por tratamiento y adsorbente evaluados.

Exp	Factores de Control				Adsorbentes		
	A	B	C	D	% Eficiencia		
	Tiempo (min)	Masa de Adsorbente (g)	Conc. de AM (mg/L)	Veloc. Agit. (rpm)	nFe	SiFe	Si
1	20	0.1	20	125	54.27	42.82	73.58
2	40	0.3	40	700	93.06	85.36	94.51
3	80	0.5	60	350	93.74	88.59	96.42
4	20	0.3	40	700	92.69	77.42	94.67
5	40	0.5	20	350	86.13	85.57	89.73
6	80	0.1	60	125	53.80	43.07	85.48
7	20	0.5	60	700	94.81	75.41	96.45
8	40	0.1	20	350	86.85	69.32	89.25
9	80	0.3	40	125	84.61	78.02	94.50

Los mejores porcentajes de rendimientos observables (tabla 3), llegan al 96.45 % (experimento 7) en el caso del adsorbente sílica gel, lo que era de esperarse ya que se conocen los atributos de la sílica gel como un buen adsorbente de diferentes compuestos, y que se corresponde con lo encontrado por Martínez-García (2019). En el caso del adsorbente con nanopartículas de hierro probado por primera vez para evaluar la eficiencia como adsorbente de colorante, se pudo observar que llega a un 94.81 % (coincidiendo igualmente con el experimento 7) y para la sílica dopada con nanopartículas de hierro llega a 88.59 % pero en este caso en el experimento 3.

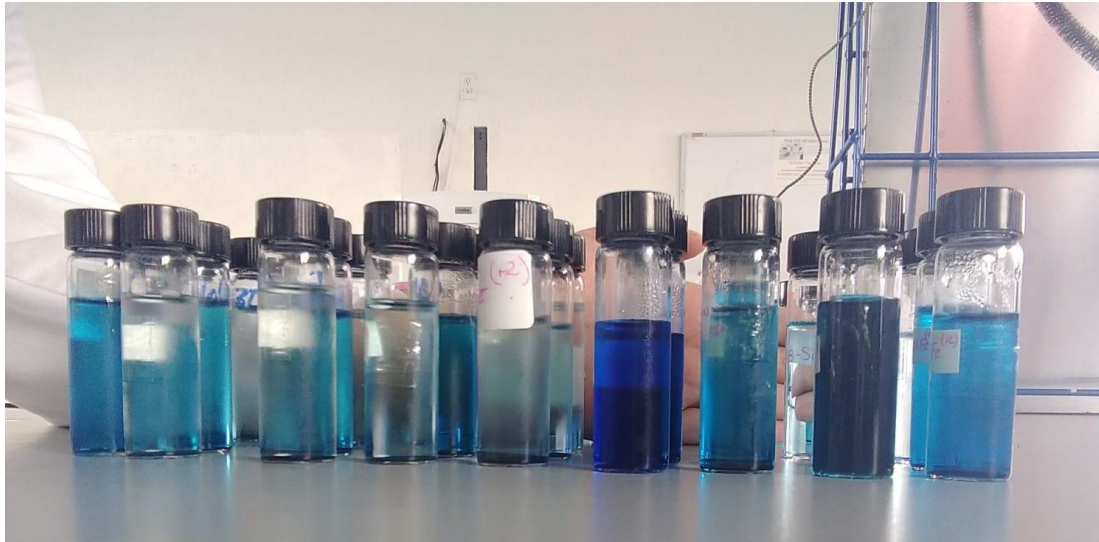


Figura 5. Experimentos de las pruebas de adsorción de AM

La cantidad de AM adsorbido o capacidad de adsorción (q_t , mg/g.min) para el tiempo t (min) para cada experimento, se muestra en la tabla siguiente (tabla 4).

Tabla 4. Cantidad de colorante adsorbido por minuto de contacto con adsorbente para cada tratamiento.

Adsorbente	nFe	SiFe	Si
Expe	q_t (mg/L*min)		
1	0.27a	0.21a	0.28a
2	0.16a	0.14b	0.16a
3	0.07a	0.07a	0.07a
4	0.31a	0.26a	0.32a
5	0.04a	0.04a	0.04a
6	0.19b	0.16b	0.31a
7	0.28a	0.23b	0.29a
8	0.22a	0.17b	0.22a
9	0.07a	0.07a	0.08a

Puede apreciarse que las eficiencias de adsorción de colorante (q_t) expresados en mg/g.min (tabla 4); son altos en los experimentos 4 y 7 para el adsorbente nFe comparables con el de Si, no mostrando diferencias significativas de la capacidad de adsorción por minuto de nFe con respecto a Si (tabla 4), demostrándose una vez más la potencialidad de nFe como adsorbente de colorante en agua contaminada.

Para los experimentos 1, 2, 5 y 9, no existieron diferencias significativas analizadas con prueba de medias en programa Minitab®18.1, con cada adsorbente utilizado; en el experimento 6 bajo las condiciones de este experimento la sílica gel mostró diferencias significativas y mejor capacidad adsorbente por minuto que los otros dos adsorbentes.

Visto de manera gráfica, la figura 4 muestra como resalta los experimentos 4 y 7, que, a su vez, corrobora que las nFe resulta ser un excelente adsorbente para el AM, comparable con el tradicional adsorbente como lo es la sílica gel, que se comporta de manera similar en todos los experimentos.

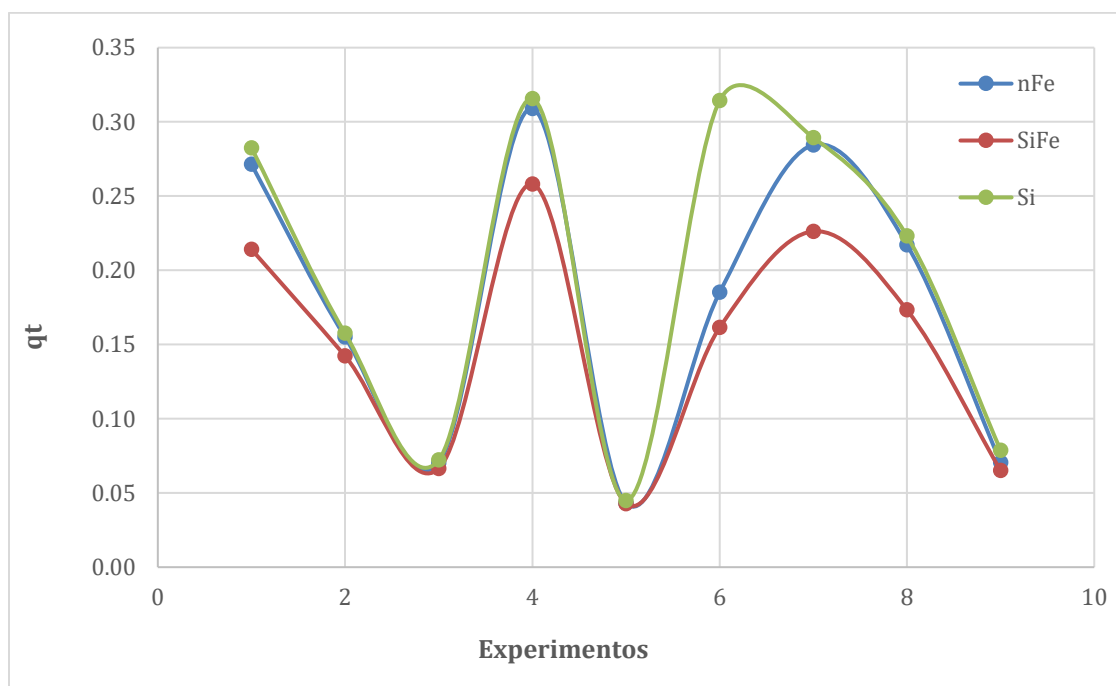


Figura 6. Valores de la capacidad adsorbente de los materiales probados en los nueve experimentos.

Al realizar el análisis estadístico de la matriz del diseño experimental, se puede observar que, los resultados obtenidos que determinan las mejores condiciones utilizando cualquiera de los adsorbentes (parámetros óptimos), como aquellos valores que han de presentar el mayor porcentaje de eficiencia de adsorción sobre el colorante AM son los que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones con mayor porcentaje de eficiencia para cualquier adsorbente.

Tiempo (min)	Masa de adsorbente (g)	Conc. de AM (mg/L)	Velocidad de agitación (rpm)
80	0.3	40	700

Dada las condiciones obtenidas (tabla 5 y figura 5), se realizó el experimento comprobatorio para corroborar que son las condiciones que presentan el mayor porcentaje de eficiencia en la adsorción del colorante AM. Se realizaron tres repeticiones con dichas condiciones, obteniendo en promedio los resultados mostrados en la tabla 6, donde el uso de las nanopartículas de hierro (nFe) muestran nuevamente gran capacidad adsorbente, llegando a casi un 95% de eficiencia de remoción del colorante, cercano a la eficiencia que muestra la sílica gel (96%).

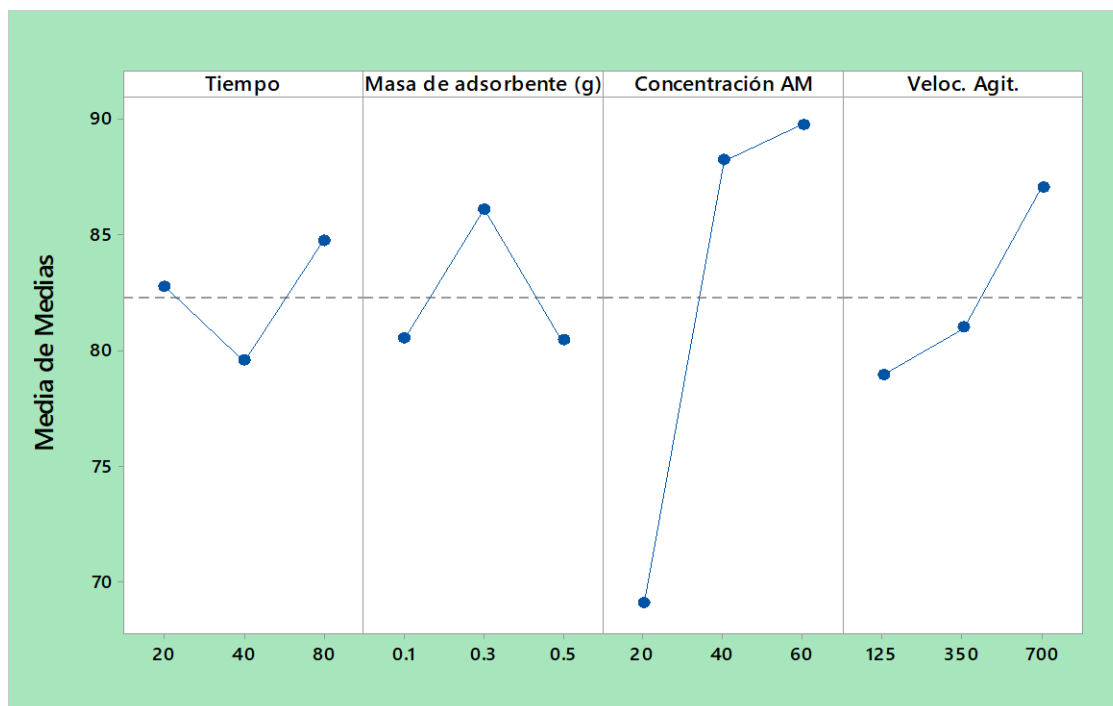


Figura 7. Resultados para mejores condiciones Minitab®18.1.

Los porcentajes de eficiencia (tabla 6), muestran que con las condiciones obtenidas del diseño de optimización (tabla 5 y figura 5), refleja semejanza a los valores más altos obtenidos en la experimentación inicial en el experimento 7 (Condiciones 20 min, 0.5 g de adsorbente, 60 ppm AM y 700 rpm agitación), para el adsorbente nFe, donde se obtuvo un 94.81 % de eficiencia de remoción del colorante de agua y de adsorción de colorantes de 28.44 mg/g.min; para la sílica gel se obtuvo 96.45 % de eficiencia de remoción del colorante de agua y de adsorción de colorantes 28.94 mg/g.min; mientras que para SiFe el resultado mejor se obtuvo en el experimento 3 (80 min, 0.5 g de adsorbente, 60 ppm de AM y 350 rpm) con un 88.59 % de eficiencia.

Después de realizado el análisis mediante la metodología de parámetros de Taguchi del tipo $L_9(3)^4$ que resume la mejor condición posible con cualquiera de los adsorbentes utilizados con el paquete estadístico Minitab®18.1 (tabla 5) y realizando las pruebas experimentales de confirmación se puede determinar que las condiciones arrojadas por el diseño son adecuadas para obtener un mayor porcentaje de eficiencia en la adsorción del colorante AM para cualquiera de los tres adsorbentes utilizados, teniendo muy buenos resultados con el adsorbente nFe, corroborando una vez más que las nFe resultan ser un excelente adsorbente para el AM.

Tabla 6. Resultados de experimento comprobatorio.

Adsorbentes	% Eficiencia	qt
nFe	94.78	0.32
SiFe	82.10	0.27
Si	96.16	0.32

En el experimento confirmatorio (tabla 6) se corrobora que los mejores porcentajes de eficiencias corresponden con las mejores capacidades de adsorción (qt).

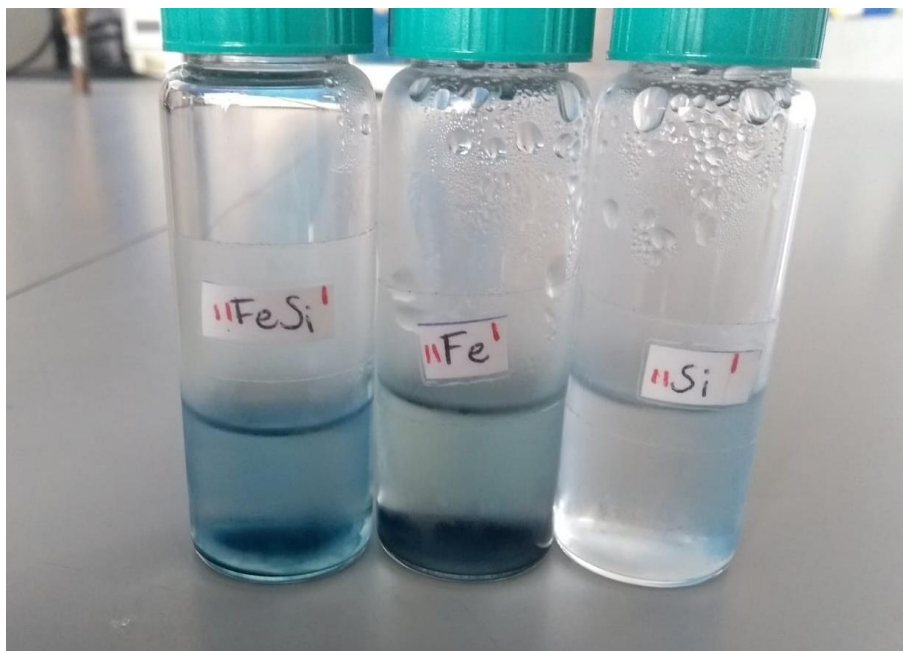


Figura 8. Experimento comprobatorio

VII. Conclusiones

Los adsorbentes probados (Si, nFe y SiFe) reportan importantes porcentajes de eficiencias de adsorción del colorante catiónico AM en los 9 experimentos realizados, así como buena capacidad de adsorción.

Se demuestra que el adsorbente nFe tiene gran potencialidad para la remoción de colorantes de agua contaminada llegando a un 95% de eficiencia de remoción y a una capacidad de adsorción similar a la sílica, llegando a 0.28 mg/g.min para las condiciones del experimento 7.

Al realizar el análisis estadístico para corroborar las mejores condiciones arrojadas en la optimización del método de adsorción que incremente los valores de q_t podemos observar que las condiciones obtenidas como mejores para cualquier adsorbente se vuelven a obtener con el experimento 7.

Los experimentos confirmatorios corroboran que la eficiencia y la capacidad de adsorción de nFe son comparables con las de Si, demostrando su potencialidad como adsorbente.

VIII. Referencias

Albis, A. A., López, A. J., & Romero, M. C. (2017). Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospect*, 60-73.

Albis, A., Llanos-Reales, H., Galeano, J., & García, D. (2018). Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada químicamente con ácido oxálico. *Revista Ion*, 99-110.

Ardila, c., Palacio, A., Barrera, R. (2018). Cáscara de Piña como Adsorbente de colorantes Típicos de la Industria Textil. *Ciencia en Desarrollo*, 161-168.

Atehortua, E., & Gartner, C. (2013). Estudios preliminares de la biomasa seca de *Eichhornia crassipes* como adsorbente de plomo y cromo en aguas. *Revista Colombiana de Materiales*, 81-92.

Avalos, A., & Morales, p. (2013). Nanopartículas de plata aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Complutense de Ciencias Veterinarias*, 1-23.

Bulut, Y., Aydin, H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 2006. 194: p. 259-267.

Cardeño, L., and Londoño, M. (2014). Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante el uso de Ajo (*Allium sativum*). *Soluciones de Postgrado EIA*, 129-140.

Casal, P. (2015). Síntesis de nanopartículas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible. *Tesis de fin de grado*.

Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A., & Charris, D. (2013). Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. *U. D. C. A Act. & Div. Cient.*, 263-271.

Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., Sandoval Rojas, I. J. (2015). Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. A Review. *Revista Ingeniería y Región*;13(1):73-90.

Chaparro, C., Cabanzo, R., Mejía, E. (2014). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno. *Revista colombiana de materiales*, 131-139.

Chávez-Lizárraga, G. A. (2018). Nanotechnology an alternative for wastewater treatment: Advances, Advantages and Disadvantages. *J. Selva Andina Res. Soc.*; 9(1):52-61.

Coral, D. F. y Mera, J. A. (2018). Una guía para el estudio de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro con aplicaciones biomédicas. Parte II. *Ing. cienc.*, vol. 13, no. 26, pp. 207–232.

de los Santos, C., Barajas Fernández, J., Pérez Hernández, G., Hernández Rivera, M. A., Díaz Flores, L. L. (2019). Adsorption of copper (II) and cadmium (II) in aqueous suspensions of biogenic nanostructured CaCO₃. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Volume 58, Issue 1, Pages 2-13

Durán, E., Bueno, S., Hermosin, M. C., Cox, L., & Gámiz, B. (2019). Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. *Science of the Total Environment*, 743-751. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.014>

Garzón J. M., Rodríguez-Miranda J. P., Hernández-Gómez C. (2017). Revisión del aporte de la biorremediación para solucionar problemas de contaminación y su relación con el desarrollo sostenible. *Rev Univ. Salud*;19(2):309-318. DOI:<http://dx.doi.org/10.22267/rus.171902.93>

Grimshaw, D. J. (2009). Nanotecnología para obtener agua limpia: hechos y cifras. *Scidevnet*. Recuperado de: <https://www.scidev.net/americas/>

latina/agua/especial/nanotecnolog-a-para-obtener-agua-limpia-hechos-y-c.html

Gupta, K., & Chand Ghosh, U. (2008). Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)–titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 884-892.

Hernández-Medina, N., Bejarano-Ayala, S. A., Mena-Guerrero, N., Machuca-Martínez, F. (2019). Treatment of Residual Water From Gas Stations by Catalytic Ozonization. *Ingeniería y Competitividad*, Volumen 21, No. 1, p. 23 - 34

Kharisov, B. I., Rasika Dias, H. V., Kharissova, O. V., Jiménez-Pérez, V. M., Olvera-Perez, B., Muñoz-Flores, B. (2012). Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Advances*, 2, 9325–9358.

López, M. Z. (2013). Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada (Tesis para obtener el grado de doctor en ciencia de materiales). Centro de investigación en materiales avanzados, s.c. Division de estudios de posgrado, Chihuahua, Chih., México.

Martínez-García, Q., Prieto-Méndez, J., Aquino-Torres, E., Marmolejo-Santillán, Y., Prieto-García, F.; Trejo-González, N. (2019). Silicagel doped with iron nanoparticles, synthesized in Eucalyptus globulus extract and its nanoadsorbent coloring and toxic capacities. *Revista Dyna*. Colombia. Bajo Revisión.

Mendoza Correa, X. A. (2018). Las chinampas del humedal de xochimilco: Sistemas de biorremediación para la Sostenibilidad. Tesis de Maestría. Colegio de la Frontera Norte, México.

Meneses Barroso, Y. M., Patiño Mantilla, P. A., Betancur, J. F. (2019). Removal of chromium in industrial wastewater using biomass of *Spirulina* sp,

primary sedimentation and chemical precipitation. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. Bogotá - Colombia, Vol. 10 No. 1: 141-152.

Moreno, A., Figueroa, D., Hormaza, A., (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Producción más limpia*, 9-18.

Morgada, M. E., Levy, I. K., Salomone, V., Fariás, S. S., Lòpez, G., & Litter, M. i. (2009). Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: Effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today*, 261-268.

Mosquera E.; Rosas N.; Debut A.; Guerrero V. H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio obtenidas por el Método de Sol-Gel. *Revista Politécnica*, Vol. 36, No. 3, 1-7.

Navarro, D., Cruz, G., Rimaycuna, J., Solís, J., Keiski, R., & Gómez, M. (2016). Adsorción de azul de metileno en medio acuoso empleando carbones activados y carbones activados modificados con partículas de ZnO. *Soc Quim Perú*, 61-71.

Neira, I. (2015). Síntesis de nanopartículas para la eliminación de medios acuosos. Obtenido de síntesis de nanopartículas para la eliminación de medios acuosos

Núñez, J.; Colpas, F.; Fernández, R. (2016). Xantação de resíduos de sawdust para adsorção de íons de chumbo a partir de soluções aquosas. *Periódico Tche Quimica*. (Brasil). 14(27):131-138.

Otero Fernández, A. (2017). Aplicaciones de la nanofiltración para el acondicionamiento del agua potable destinada a la industria farmacéutica y tratamiento de vertidos tóxicos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional a Distancia UNED, Facultad de Ciencias.

Parham, H., & Rahbar, N. (2009). Solid phase extraction-spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta*, 664-669.

Ponnusami, V., Gunasekar, V., Srivastava, S.N., Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 169: p. 119-127.

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

Rosas, J. (2012). Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes (Tesis para obtener el grado de maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias químicas. Nuevo León.

Sánchez Rodríguez, A., Oliver López, Y., Rodríguez Rico, I. L., Cabrera Carrazana, R. J., y Guerra Valdés, B. (2016). Evaluación, modelización y optimización de una columna de intercambio iónico empleada en el tratamiento de aguas de procesos. *AFINIDAD LXXIII*, 575, 210-218.

Sivaraj R., Namasivayam, C., and Kadirvelu, K. (2001) "Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, vol. 21, n.º 1, pp.105-110.

Spaltro, A., Caputo, M., Pila, M., Colasurdo, D., Laurella, S., Ruiz, D., Allegretti, P. (2019). Remoción de plaguicidas MCPA e Imazapic de solución acuosa con materiales carbonosos. Obtenido de Centro de Estudios de Compuestos Orgánicos (CEDECOR): <https://pdfs.semanticscholar.org/f4c1/50ad6daccbd27c03de77b1dfdcd0bd3233c4.pdf>

Tan, I.A., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 2008. 225: p. 13-28.

UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization) (2016). Water for sustainable world. Recuperado de: <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>.

Valladares-Cisneros, M. G., Valerio, C., De la Cruz, P., & Melgoza, R. M. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 57-73.

Zhao, X., Wang, J., Wu, F., Wang, T., Cai, Y., Shi, Y., & Jiang, G. (2010). Removal of fluoride from aqueous media by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}(\text{OH})_3$ magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 102-109.