

# REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES USANDO BIOABSORBENTES DE BAJO COSTO

## REMOVAL OF METHYLENE BLUE IN INDUSTRIAL WASTEWATER USING LOW COST BIOABSORBENTS

Zenaida Guerra Que <sup>1</sup>, Pedro García Alamilla <sup>2</sup>, Juan Manuel Urrieta Saltijeral <sup>3</sup>,  
José Gilberto Torres Torres <sup>4</sup>, Diana Rubí Oropeza Tosca <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Doctora en Ciencias con orientación en Materiales. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología, [zenaida.gq@villahermosa.tecnm.mx](mailto:zenaida.gq@villahermosa.tecnm.mx), 99330461111, Km. 3.5 Carretera Villahermosa–Frontera, Cd. Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

<sup>2</sup> Doctor en Ciencias en Alimentos. División Académica de Ciencias Agropecuarias (DACA), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT). [pedro.garciaa@ujat.mx](mailto:pedro.garciaa@ujat.mx), 9932150675, Carretera Villahermosa-Teapa Km 25 Ra. La Huasteca. Centro, Tabasco. C.P. 86280, México

<sup>3</sup> Maestro en Ciencias en Alimentos. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología. [juan.us@villahermosa.tecnm.mx](mailto:juan.us@villahermosa.tecnm.mx), 9933110762 Km. 3.5 Carretera Villahermosa–Frontera, Cd. Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

<sup>4</sup> Doctor en Química y Energía. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada del estado de Tabasco (CICAT), División Académica de Ciencias Básicas (DACB), Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, [gilberto.torres@ujat.mx](mailto:gilberto.torres@ujat.mx), Km.1 carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

<sup>5</sup> Doctora en educación. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología. [diana.ot@villahermosa.tecnm.mx](mailto:diana.ot@villahermosa.tecnm.mx), 9931525205 Km. 3.5 Carretera Villahermosa–Frontera, Cd. Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

**Resumen** -- En este proyecto se estudió la adsorción del colorante Azul de Metileno (AM) utilizando bioadsorbentes sintetizados a partir de los residuos lignocelulósicos del proceso poscosecha del cultivo de cacao. Durante el proceso poscosecha que incluye desgranado, fermentación, secado y tostado de granos de cacao, se producen residuos de biomasa conocidos como vaina o mazorca de cacao, los cuales son la materia prima de este trabajo. La finalidad de remover eficientemente la molécula contaminante AM de las descargas de agua residuales de la industria textil, es debido a que el AM es muy soluble en el agua, por lo que el agua contaminada que contiene AM será peligrosa para los entornos acuáticos debido a la interrupción de la fotosíntesis, y su toxicidad supone un reto para los ecosistemas, la salud humana y de todos los seres vivos. Para mejorar la capacidad de adsorción y de remoción de AM hemos usado tratamientos químicos de soluciones de NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre los residuos frescos de biomasa y posteriormente aplicando los materiales sintetizados en experimentos de adsorción evaluando efectos de tipo de tratamiento, temperatura y pH. Como resultado de los experimentos desarrollados se obtuvo una remoción eficiente del 91% de la molécula de AM aplicando materiales alcalinos mientras que con los materiales tratados ácidamente tuvieron una remoción menor de 42% en un tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato de 180 min.

**Palabras Clave:** Adsorción de Azul de Metileno, Tratamiento Eficiente, Residuos Lignocelulósicos, Biomasa, Bioadsorbentes.

**Abstract** -- This project studied the adsorption of the dye Methylene Blue (MB) using bioadsorbents synthesized from cocoa post-harvest lignocellulosic wastes. During the postharvest processing of cocoa beans that include fermentation, drying and toasting of cocoa beans, it is generated biomass wastes known as Cocoa Pod Husk (CPH). The objective of efficiently removing pollutant molecule AM from wastewater discharges from the textile industry, it is due to MB is very soluble in water, therefore, contaminated water containing MB will be dangerous for aquatic environments due to the interruption of photosynthesis, and its toxicity poses a challenge to ecosystems, human health and for all life beings. In order to improve adsorption capacity, we have used chemical treatments of solutions of NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over the fresh biomass wastes and applying the treated materials in adsorption experiments evaluating the effects of type of treatment, temperature and pH. Obtained results showed, a 91% MB efficiency removal by applying alkaline materials while the acidic treated materials had a lower adsorption capacity of 42% removal in a contact time between the adsorbent and the adsorbate of 180 min.

**Key words** –Methylene Blue Adsorption, Efficient Treatment, Lignocellulosic Wastes, Biomass, Bioadsorbents.

### INTRODUCCIÓN

Los tratamientos convencionales de aguas residuales que incluyen los fisicoquímicos y biológicos, es decir, el primario (físico), secundario (químico) y terciario

(biológico) son costosos ya que requieren consumibles operativos que deben ser continuamente suministrados los 365 días del año, como ejemplo de estos consumibles operativos son los coagulantes, floculantes, cepas de microorganismos. Además, estos tratamientos convencionales no son eficientes para eliminar del agua contaminantes orgánicos tóxicos como los Compuestos Orgánicos Persistentes. Estos compuestos orgánicos tóxicos peligrosos tienden a resistir los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Estas moléculas persistentes o también llamadas refractarias son consideradas teratogénicas, mutagénicas y cancerígenas con una baja biodegradabilidad por lo que igual se categorizan como residuos peligrosos en medios acuosos [1-2].

Una de las preocupaciones más importantes a nivel mundial, es el tema del agua y de la disponibilidad de acceso a agua dulce inocua, es decir, que no provoque daños en la salud del ser humano que la consume. Las fuentes localizadas de agua de consumo humano en la tierra consisten de mantos acuíferos o aguas subterráneas y cuerpos de agua superficial dulce que contienen aproximadamente 0.25 millones de km<sup>3</sup>. Sin embargo, debido a que existe una mala gestión de los residuos que se vierten a las aguas de los cuerpos de agua dulce, es que cada día ponemos más en peligro este vital líquido y estamos deteriorando cada vez más los cuerpos de agua dulce que tenemos disponible. Peligrando en el presente y en un futuro cercano, la disponibilidad del agua dulce y, por lo tanto, provocando la carencia de este vital recurso por la disminución de fuentes de agua de consumo humano accesibles [3].

Según el Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas del 2017, la base de datos de la FAO (AQUASTAT) calcula que cada año se extraen en el mundo unos 3.928 km<sup>3</sup> de agua dulce, siendo devuelta al medio ambiente como agua residual en forma de efluentes municipales e industriales y agua de drenaje agrícola, siendo el 16% de la producción de las aguas residuales provenientes del Sector Industrial. El incremento de los vertidos de aguas residuales tratada de forma inadecuada está contribuyendo al incremento del deterioro de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas [4].

En países en desarrollo, alrededor del 90%, de aguas residuales se descargan sin tratamiento a diferentes cuerpos de agua y aproximadamente dos millones de toneladas de residuos industriales, domésticos y agrícolas, son desechados de igual forma en ríos o canales [5].

Dentro del Sector Industrial, la Industria Textil es una de las Industrias más importantes, sin embargo, es una de las que mayor consumo de agua generan. Las aguas residuales producidas durante sus operaciones poseen gran cantidad de contaminantes que pueden ser vertidos al medio ambiente ya que gran parte de los colorantes que

utilizan en sus procesos de teñido son descargados en aguas residuales sin un correcto tratamiento, estos compuestos están diseñados para ser altamente resistentes e incluso resistentes a la degradación microbiana, lo que dificulta su eliminación en plantas de tratamiento convencionales [6].

Se estima que hasta un 50% de los colorantes utilizados en la Industria Textil termina en las aguas descargadas por este Sector Industrial debido a su bajo grado de fijación en las telas [7].

En el programa sectorial de Medio ambiente y Recursos naturales emitido por la Secretaría de Medio ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) de nuestro país, menciona esta problemática “en el caso de la contaminación del agua, una gran parte de las cuencas en el territorio reciben volúmenes importantes de aguas residuales sin tratamiento provenientes de las zonas urbanas e industriales, así como las que escurren de las zonas agrícolas cargadas de agroquímicos, afectando la biodiversidad y reduciendo la disponibilidad del líquido, lo que se traduce en que la capacidad nacional de tratamiento de aguas residuales es aún insuficiente, ya que cubre tan sólo el 63% de las aguas recolectadas en los sistemas de alcantarillado”.

Es por esta problemática, que varios investigadores de diferentes partes del mundo, están proponiendo métodos más efectivos y menos costosos para el tratamiento de aguas residuales industriales que están constituidas de Compuestos Orgánicos Refractarios entre ellos fenol, tintes o colorantes sintéticos, en específico con el uso de los materiales bioadsorbentes, preparados a partir de residuos lignocelulósicos o biomasa [8]. En los Países de la Unión Europea nacen los materiales bioabsorbentes como tecnologías emergentes para nuevas estrategias que son más efectivas y sustentables en comparación entre las que existen para tratamientos llamados convencionales de Aguas Industriales, gracias a la disponibilidad de los residuos de biomasa lignocelulósica que hacen de esta tecnología una opción de bajo costo y fácil operación. Se han utilizado hasta ahora residuos de cáscara de coco, de sandía, de nuez, de pistache, nueces, entre otros, que han demostrado ser una alternativa confiable a los métodos de tratamiento convencionales, son llamadas, por lo tanto, tecnologías emergentes [9-13].

Es por ello que se deben implementar eficientes procesos de tratamiento de aguas residuales en México como ya lo están investigando en otras partes del mundo, por lo que este proyecto presenta un método de doble propósito y por lo tanto doble beneficio, al utilizar un residuo orgánico contaminante, los llamados residuos lignocelulósicos, para eliminar residuos acuosos nocivos para la salud proveniente de la industria textil. En particular, el uso de materiales bioadsorbentes a partir de biomasa ha mostrado ser eficiente para eliminar tintes o colorantes debido a su alto contenido lignocelulósico.

Dentro de estos residuos, se encuentra la vaina de cacao, es un residuo del proceso poscosecha de Cacao, durante la producción agroindustrial del Theobroma Cacao, es una biomasa de agri-residuo que se ha ocupado en otras partes del mundo, para producción de carbón activado debido a su contenido de celulosa y hemicelulosa. Este residuo es generado durante los pasos iniciales del procesamiento del grano de cacao (que incluye el desgranado, fermentado, secado y tostado) y debido a que los productores desconocen metodologías idóneas para el manejo y aprovechamiento de este residuo, es que las mazorcas son desechadas inadecuadamente a vertederos o tiraderos de cielo abierto [12, 14].

La gestión adecuada de este residuo comúnmente se aprovecha en compostaje, sin embargo, la degradación es lenta y muchas veces ineficiente, por lo que considerando el volumen de las mazorcas su eliminación ocupa grandes áreas dentro de la plantación, esto genera efectos de riesgo en la plantación, de ámbito sociales y medioambientales, por ejemplo, durante la degradación de las mazorcas, la producción de esporas puede provocar la propagación de enfermedades al cultivo afectando la inocuidad del producto agrícola, además con su proceso de degradación natural sobre el suelo producen Gases de efecto Invernadero como el Metano los cuales contaminan el aire y líquidos lixiviados en suelo que tienen el potencial de afectar los mantos freáticos cercanos [15].

Se conoce que se pueden generar aproximadamente diez toneladas de cáscara de vaina de cacao por cada tonelada de granos de cacao seco extraído, por lo que este desecho representa un nicho de oportunidad renovable ambiental importante, económica y de innovación tecnológica [16]. El cultivo del cacao es una de las prácticas más reconocidas de la Región Sureste, especial atención tiene Tabasco debido a las tierras fértiles del Estado y las condiciones climatológicas que se presentan en la región, siendo por ello que, de los 17 Municipios de Tabasco, 10 de ellos estén en primer lugar en producción de este fruto. El primer municipio productor en Tabasco es Comalcalco, después, Cárdenas, Cunduacán y Huimanguillo, en llevar a cabo esta actividad primaria, los cuales según, el Centro de Estudios para el Desarrollo Rural Sustentable y la Soberanía Alimentaria (CDRESSA, 2020), producen en conjunto el 87% de la producción en el Estado. Siendo a Nivel Nacional la Región Tabasqueña el principal productor de cacao aportando el 64% de las toneladas de la producción en México, haciendo esta actividad agrícola por tanto un generador de empleos y fuentes de ingresos para familias de los trabajadores del campo. El estado de Tabasco cuenta con el 68% de 37 mil familias productoras de cacao en el país [17].

Por lo que Tabasco, cuenta con esta área de oportunidad para beneficiar a México y al mundo, con el procesamiento potencial y vasto de vaina o mazorca de cacao para sintetizar materiales adsorbentes para eliminación o remoción de contaminantes tóxicos acuosos.

## DESARROLLO

### Metodología

#### Síntesis de los bioadsorbentes a partir de biomasa

La finalidad de la metodología propuesta para la producción de bioadsorbentes a escala nanométrica es explorar alternativas para que los materiales preparados a partir de biomasa residual, obtengan mejores características estructurales, como mayor porosidad, área superficial y la generación de grupos funcionales expuestos, como hidroxilos y carbonilos, favorables para una adsorción máxima o mejorada sobre colorantes catiónicos, en específico en este proyecto evaluamos la capacidad de adsorción de azul de metileno. El procedimiento desarrollado en este proyecto de investigación está basado en literatura científica de alta calidad [18-21].

Las vainas de cacao que se obtuvieron luego del proceso de extracción del grano de cacao sin fermentar, eliminando previamente el endocarpio y exocarpio, luego fueron lavadas con agua desionizada caliente para poder eliminar la suciedad y partículas adheridas en la superficie, luego se secaron a 100 °C durante 24 h para eliminar la humedad, hasta que alcanzaron peso constante. El adsorbente seco, se trituro en granos, se tamizo para diferentes tamaños de partícula y luego se conservaron en desecadores para su posterior uso en el tratamiento químico respectivo.

Para el tratamiento ácido se evaluaron 2 diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, siendo 0.5 y 10 M. El material seco y pulverizado fue tratado con la respectiva solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usando una relación de 1/10 (vaina: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p/p) a temperatura ambiente por 12 h. Los polvos tratados se lavaron con exceso de agua desionizada hasta alcanzar el pH del filtrado de 7. Los polvos lavados se secaron al horno a 80 °C durante 24 h y se almacenaron en un desecador antes de su uso en el proceso de adsorción con la molécula problema. El propósito de este tratamiento es para eliminar las sustancias cerosas e impurezas en la superficie del polvo.

El tratamiento alcalino fue llevado a cabo usando NaOH, al igual que en la técnica ácida, se propusieron 2 diferentes niveles de concentración 0.1 y 5 M. Los polvos de vaina de cacao fueron secados al horno y sumergidos en una solución de hidróxido de sodio respectiva (relación sólido-líquido de 100 g/L) a temperatura ambiente por 12 h. La suspensión se filtró y lavo a fondo con agua desionizada hasta que se obtuvo un pH neutro del filtrado, luego se lavó con agua desionizada el material. Se secaron en un horno a 80 °C hasta que se alcanzó peso constante en el material, se consideró un tiempo prudente de 24 h. Finalmente, se preservaron en un desecador antes de su uso en el proceso de adsorción con la molécula problema.

#### Experimentos de adsorción usando la molécula problema azul de metileno (AM)

La metodología experimental se realizó con el fin de investigar la influencia de diferentes parámetros tales como el pH, temperatura y tiempo de contacto sobre el desempeño del proceso de adsorción usando biomasa tratada de vaina de cacao. El desarrollo de los experimentos propuestos de adsorción se apoyó en la revisión bibliográfica pertinente [18-21].

Los residuos lignocelulósicos de vaina de cacao fueron tratados con NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> previamente a los experimentos planteados. Se evaluó el material adsorbente antes y después del tratamiento químico para verificar cuál de ellos presentaba la mayor capacidad de adsorción del contaminante orgánico persistente ocupado.

Las concentraciones de AM fueron medidas usando un espectrofotómetro UV-Vis en una longitud de onda máxima de 663 nm. La curva de calibración del estándar fue preparada con diferentes concentraciones de soluciones de AM, en un rango de 0.1 a 1 de absorbancia. Se preparó una solución madre de 500 ppm de Azul de metileno en 2 vasos de precipitado de 600 mL, utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH 2 y pH 6 respectivamente. Para los experimentos de adsorción, se utilizaron los materiales adsorbentes que obtuvieron una mayor área superficial específica, para los experimentos con adsorbentes ácidos se tomó el de 10 M y para los experimentos con materiales alcalinos se ocupó el de 5 M. En todos los experimentos de adsorción se llevó a cabo el mismo proceso.

En un vaso de precipitado de 250 mL se le adiciono 0.4 g de vaina de cacao tratada y 100 mL de la solución problema de AM con pH 2 o pH 6. El vaso de precipitado fue montado sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética, regulando la velocidad de agitación constante a 250 rpm y la temperatura. El tiempo óptimo del proceso fue de 180 min. Se realizó una serie de experimentos en los que se evaluaron el efecto de la temperatura (35 y 65 °C) y pH (2 y 6). Las muestras retiradas fueron analizadas mediante espectrofotometría ultravioleta visible a una longitud de onda máxima de 663 nm comparándola con una curva de calibración.

La Tabla 1, indica los experimentos propuestos donde se evaluó la cinética de adsorción con las variables seleccionadas en base al estado de arte de este campo de investigación, manteniendo constante concentración inicial del contaminante de 500 ppm, volumen de la solución 100 mL, velocidad de agitación de 250 rpm y tiempo del proceso de 180 min. Las muestras fueron depositadas en tubos eppendorf, envueltas con papel aislante de la luz y guardadas en refrigerador, para su posterior análisis.

### Diseño experimental factorial

Se realizó un diseño experimental 2<sup>3</sup>, evaluándose 3 factores con 2 niveles diferentes, el número total de experimentos propuestos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1. Experimentos con el diseño factorial 2<sup>3</sup> de adsorción de AM.

Experimento	Tipo de tratamiento: Alcalino (Alc) o Ácido (Ac)	Temperatura (°C)	pH
1	Alc	35	2
2	Alc	65	2
3	Ac	35	2
4	Ac	65	2
5	Alc	35	6
6	Alc	65	6
7	Ac	35	6
8	Ac	65	6

### Técnicas de caracterización para los bioadsorbentes sintetizados

#### Caracterización textural: Área Superficial Específica BET

La Fisisorción de Nitrógeno se usó para establecer las isotermas de adsorción, la distribución de tamaño de poro y el Área Superficial Específica. Las Áreas Superficiales Específicas (ASE) de las muestras se determinaron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C en un Micromeritics Tristar 3020 II. Antes del análisis, las muestras se deberán desgasificar a 400 °C durante 4 h. Los datos de adsorción serán analizados utilizando el software ASAP 2020 basado en la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras de los materiales adsorbentes sintetizados con mayor área y el blanco (sin tratamiento), fueron analizados por Microscopía Electrónica de barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre una cinta conductora de carbón de doble cara en una porta muestra de Aluminio. Posteriormente se observó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA.

Las condiciones de análisis fueron a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X y 35000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes fueron procesadas en el Software InTouchScope™ Version 1.03A (JEOL TECHNICS LTD) utilizando el Software ASAP 2020 basado en la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### Análisis instrumental para el seguimiento de la cinética de adsorción

### Espectroscopía Líquida Ultravioleta-Visible

La concentración de Azul de metileno se midió durante intervalos de 30 min en un periodo total de 180 min, fue medida usando una curva de calibración de Azul de metileno a un valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  de 663 nm con un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 3000. Las muestras líquidas a analizar fueron filtradas para asegurar lecturas de absorbancia libre de sólidos, además que se verifico que estuvieran libres de aire, al momento de medir.

El porcentaje de remoción de Azul de metileno fue calculado usando la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Remoción de Azul de metileno} = \frac{c_o - c_t}{c_o} \times 100$$

Ec. (1)

Donde  $c_o$  es la concentración inicial de azul de metileno en la fase líquida,  $c_t$  es la concentración de la molécula Azul de Metileno en la fase líquida a diferentes tiempos, pero tomados periódicamente en intervalos de 30 min, en  $\text{mg L}^{-1}$ .

### DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### Caracterización de los bioadsorbentes sintetizados

La materia prima fue brindada por uno de las proveedoras de cacao de la Chocolatería Artesanal Citlalli presentada en la Figura 1 b) por parte del productor de cacao Sr. Efrén Hernández Maldonado, cuyo rancho está ubicado en la Ranchería Miahuatlán, Cunduacán, Tabasco.

Se seleccionó un lote de 15 vainas de cacao, en su mayoría de tipo Trinitario, con un peso aproximado inicial de 4 kg. Este lote se tomó el material base para los dos tratamientos Ácido y dos Alcalino, así como las réplicas, a que se sometería el adsorbente.

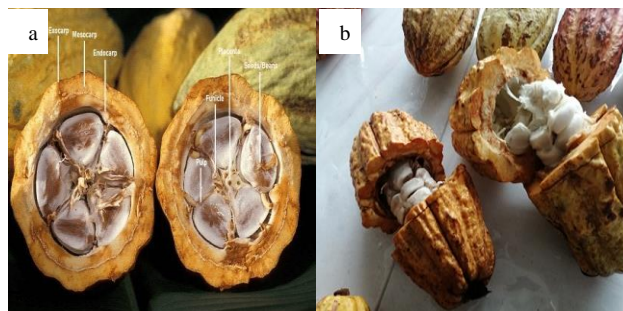


Figura 1. Vaina de cacao a) Corte seccional de una vaina de cacao b) Fase del desgranado del proceso poscosecha.

En el procesamiento del grano, se realizó la extracción de las semillas con el mucílago, que se encuentran dentro de la vaina de cacao. Posterior a ello se limpia la vaina eliminando endocarpo y exocarpo dejando solamente mesocarpo, con este parte de la vaina, se prepararon los bioadsorbentes [17].

La estructura de la superficie y la morfología del material adsorbente luego de los tratamientos químicos y sin tratamiento (blanco) se analizaron mediante el equipo de Microscopía Electrónica de Barrido a cargo de la M.I.

Anabel González Díaz encargada del laboratorio de análisis y caracterización de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco [19].

El análisis de Fisisorción de nitrógeno mediante la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se realizó mediante el equipo Micromeritics TrisStar II Surface Area and Porosity, ubicado en el Centro de Investigación de Ciencias y Tecnología Aplicada del estado de Tabasco. La encargada del Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, la M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos brindó el apoyo en el manejo de software y la técnica experimental [8].

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las Áreas superficiales Específicas (ASE) de las muestras usando tratamiento Ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a diferentes concentraciones de 0.5 y 10 M respectivamente.

Tabla 2. ASE de los bioadsorbentes sintetizados con tratamiento ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Experimento	ASE ( $\text{dm}^2/\text{g}$ ) (original y réplica)	ASE promedio ( $\text{dm}^2/\text{g}$ )
Ácido al 0.5 M	9.8, 15.93	13
Ácido al 10 M	26, 26.15	27
Blanco	1.69, 5.7	4

A partir de los resultados ASE en la Tabla 2 se observa que el tratamiento Ácido a 10 M obtuvo una mayor ASE en comparación al tratamiento con 0.5 M, y es drástico el cambio en Áreas con respecto al blanco (biomasa sin tratamiento) [22].

En la Tabla 3 se muestran los resultados de las Áreas superficiales Específicas de las muestras de biomasa de vaina de cacao que se tomaron en los experimentos usando tratamiento de NaOH a diferentes concentraciones al 0.5 y 10 M respectivamente.

Tabla 3. ASE de los bioadsorbentes sintetizados con tratamiento alcalino NaOH.

Experimento	ASE ( $\text{dm}^2/\text{g}$ ) (original y réplica)	ASE promedio ( $\text{dm}^2/\text{g}$ )
Alcalino al 0.1 M	2, 2.39	2
Alcalino al 5 M	22.18, 11.09	17
Blanco	1.69, 5.7	4

La Figura 2 a y 2 b permite observar la vaina de cacao sin tratamiento y la Figura 2 c y 2 d, el material bioadsorbente sintetizado luego del tratamiento Ácido al 10 M y Alcalino al 5 M, respectivamente. La muestra de biomasa sin tratamiento presentó una superficie ligeramente rugosa. En las muestras de bioadsorbentes con tratamiento se observan cambios drásticos estructurales. La morfología de los bioadsorbentes con tratamiento

ácido y alcalino era extremadamente diferente y variada al original [23-24].

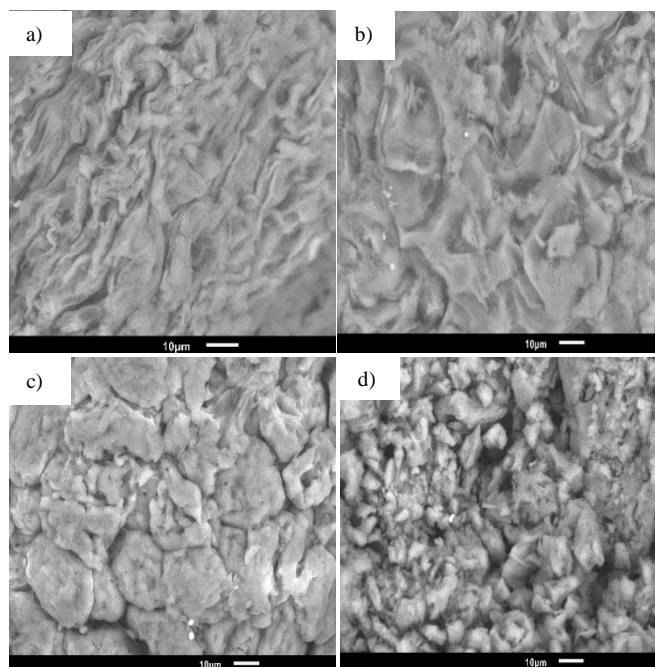


Figura 2. Imágenes de micrografías MEB de muestras a) y b) biomasa sin tratamiento c) bioadsorbente con tratamiento alcalino y d) bioadsorbente con tratamiento ácido.

En particular el tratamiento con Ácido Sulfúrico destapó más cavidades en la vaina de cacao favoreciendo el desarrollo de aberturas con mayor profundidad en comparación al blanco. Estas fosas son dispersas, heterogéneas y amorfas. Estos cambios morfológicos podrían atribuirse a la destrucción parcial de la celulosa, hemicelulosa y lignina producto del tratamiento Ácido [25-26]. Con respecto al tratamiento Alcalino, es una superficie con menor número de fosas o poros, y, por lo tanto, es una superficie menos áspera, en comparación al tratamiento Ácido, así como la biomasa sin tratamiento [16, 27]. Estos resultados vienen a corroborar lo presentado en Fisorción de Nitrógeno, donde la mayor ASE es atribuida a los materiales tratados con Ácido. Se presentan características contrastantes con respecto a la estructura de la biomasa, en la vaina de cacao sin tratamiento y con tratamiento. Podemos identificar en las micrografías MEB aglomerados de mayor tamaño y alargados, aunque de forma irregular y heterogénea para la biomasa sin tratamiento, en cambio la biomasa tratada ya sea Alcalina o Ácidamente, presenta aglomerados de menor tamaño, menos largos, igual irregulares, pero con tendencia a esféricos [28-29].

### Espectroscopía Líquida Ultravioleta-Visible

El análisis de Espectrofotometría UV-Vis se realizó mediante el equipo espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 3000, usando una curva de calibración de Azul de metileno a un valor de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de 663 nm, ubicado en el

Centro de Investigación de Ciencias y Tecnología Aplicada del estado de Tabasco de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco [30-31]. La encargada del Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediaci3n Ambiental, la M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos brind3 el apoyo en el manejo de software y la t3cnica experimental.

Para comparar la capacidad de adsorci3n entre los materiales con biomasa sin tratamiento (blanco) contra los materiales bioadsorbentes con tratamiento 3cido y alcalino, se realizaron experimentos con condiciones del experimento 5 y 8, reportados en la Tabla 4. Las condiciones del experimento 5 se seleccionaron ya que fue el que visiblemente se detect3 que disminuy3 la coloraci3n del AM, indicando que el colorante con el paso del tiempo fue adsorbido o removido eficientemente por el bioadsorbente seleccionado. Con respecto al experimento 8, fue el que se observ3 que las coloraciones de las muestras luego del tiempo del contacto entre el adsorbente y el adsorbato pr3cticamente permanecían iguales [32-33].

Tabla 4. Resultados UV-Vis usando blanco con condiciones del experimento 5.

Tiempo (min)	Concentraci3n (mg/L)	Absorbancia	%remoci3n
0	5	1.0149	0
30	4.45	0.9040	11
60	4.19	0.8542	16
90	4.15	0.8484	17
120	4.11	0.8375	18
150	4.07	0.8302	18
180	3.88	0.7906	22

Podemos observar en los resultados del blanco con las condiciones del experimento 5 que, si hay una ligera disminuci3n en las concentraciones del Azul de Metileno que es la mol3cula problema teniendo una remoci3n a tiempo final, luego de 180 min del 22%. En cambio, con el blanco con condiciones del experimento 8 apenas alcanz3 un 9% de remoci3n (no mostrado) [34-35].

La Figura 3 muestra la cin3tica de adsorci3n de AM usando bioadsorbente con tratamiento 3cido ( $H_2SO_4$ ) con condiciones experimentales 3, 4, 7 y 8. Estas gr3ficas señalan que a los 30 minutos los experimentos 7 y 8 tienen una remoci3n del 11% en comparaci3n a los experimentos 3 y 4 que apenas alcanzaron 3 y 8% respectivamente. Sin embargo, luego de 60 min se muestra la tendencia al incremento en la remoci3n del contaminante para los 4 experimentos. Siendo que se distingue dentro de estos 4 experimentos, el que alcanz3 casi un 43% de efectividad en la remoci3n con el experimento 8, mostrando que las condiciones de este experimento fueron m3s ben3ficas para favorecer la capacidad de adsorci3n del contaminante sobre el

bioadsorbente y por lo tanto una mayor remoción en comparación a los blancos y a los otros bioadsorbentes con tratamiento ácido probados [15, 30].

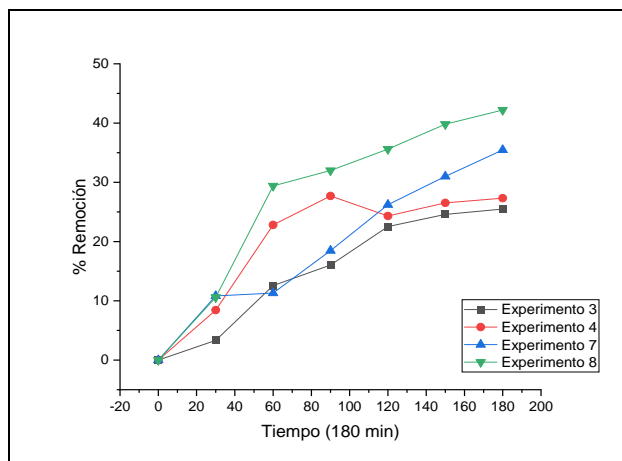


Figura 3. Cinética de adsorción de AM usando bioadsorbente con tratamiento ácido con condiciones experimentales 3, 4, 7 y 8.

Dentro de los experimentos realizados, los alcalinos mostrados en la Figura 4, obtuvieron a los primeros 30 minutos un porcentaje de remoción entre 23% como mínimo para el experimento 2 y como máximo 82% para el experimento 6, pasando un mayor tiempo de contacto, luego de 180 min de adsorción, se muestra el incremento considerable en la remoción obteniendo un 91% de remoción final con el experimento 5 y con el experimento 6 de 90%, en contraste los experimentos 1 y 2 obtuvieron una remoción final del 60 y 36% respectivamente. Se puede decir que los experimentos 5 y 6 obtuvieron los resultados más óptimos entre los alcalinos.

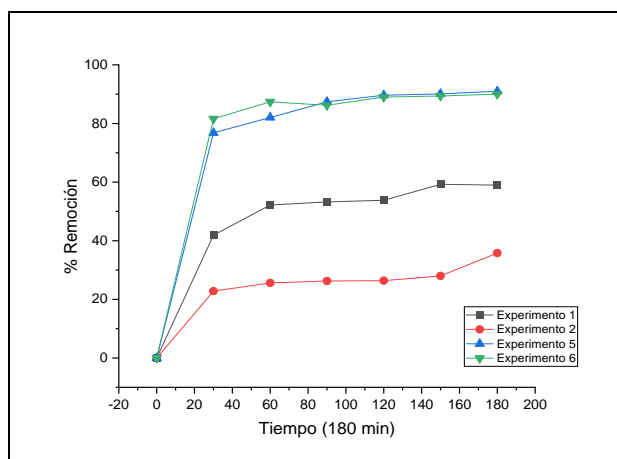


Figura 4. Cinética de adsorción de AM usando bioadsorbente con tratamiento alcalino con condiciones experimentales 1, 2, 5 y 6.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a las ASE medidas por el método de BET, observamos que existe un aumento de la superficie luego del tratamiento Ácido al 5 y 10 M y del tratamiento

Alcalino al 0.1 y 5 M. A mayor concentración de Ácido y de Hidróxido, mayor es el área superficial presentada en el nanoadsorbente, en comparación con el blanco (sin tratamiento). Con las imágenes MEB y análisis elemental EDX comprobamos las observaciones estructurales, obtenidas por ASE. Por lo tanto, el adsorbente preparado a partir de vaina de cacao mediante activación química con NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtiene excelentes propiedades superficiales.

En los experimentos de adsorción de manera cualitativa se observó, que el experimento 5 con bioadsorbente tratado alcalinamente, la coloración fue disminuyendo conforme el tiempo establecido fue concluyendo. Con el análisis de espectroscopia de UV-Vis se comprobó que en efecto las concentraciones del experimento 5 fueron disminuyendo, al igual que el experimento 6 que obtuvo resultados máximos en la disminución de las concentraciones, destacándose en los resultados que los experimentos con bioadsorbentes tratados con solución alcalina en comparación que con los experimentos a los que se les aplico bioadsorbentes tratados ácidamente obtuvieron una máxima eficiencia de remoción de la molécula AM.

Para beneficio de eficientes métodos de tratamiento de aguas residuales industriales, en la búsqueda de condiciones experimentales óptimas, se encontró luego del tratamiento químico, y en específico con el alcalino y luego de todas las pruebas realizadas, el bioadsorbente que mejoró notablemente su rendimiento del proceso y alcanzó un máximo en sus condiciones de adsorción, removiendo el contaminante hasta en un 91%, fue con las condiciones del experimento 5, esto nos indica que condiciones de temperatura cercanas a 35 °C y pH de 6, casi neutro, son más benéficas para hallar valores máximos de adsorción, en específico con la molécula problema AM.

Estos resultados son importantes para establecer condiciones más cercanas a los óptimos buscados en relación a la búsqueda de máximos de adsorción en futuros trabajos a realizar con otros residuos lignocelulósicos que tenemos pensado trabajar, en beneficio de mejores procesos de tratamiento de aguas residuales industriales e incluso domésticas.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Gerardo Delgadillo Piñón exdirector de la División Académica de Ciencias Básicas (DACB) de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) y a los profesores investigadores Dr. José Gilberto Torres Torres y Dr. Adib Silahua Pavón, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de este proyecto con el acceso y disposición de los equipos del Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental ubicado en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada del estado de Tabasco (CICTAT). También agradecemos a la M.I. Anabel González Díaz encargada del Laboratorio de Análisis y Caracterización de la

División Académica de Ingeniería y Arquitectura (DAIA), en el manejo de los softwares, equipos y técnicas experimentales para desarrollar adecuadamente los análisis y resultados en cumplimiento a los objetivos de este proyecto.

Un especial reconocimiento a nuestra institución el Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Villahermosa por las facilidades otorgadas y en particular, al laboratorio de investigación I, en el área de nanotecnología a cargo de la Dra. Zenaida Guerra Que, que nos brindaron su experiencia y amplio conocimiento en el mundo de los nanomateriales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Zhou H, Smith DW. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J Environ Eng Sci* [Internet]. 2002;1(4):247–64. Available from: <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1139/s02-020>
2. Wang M, Chen Y. Generation and characterization of DOM in wastewater treatment processes. *Chemosphere* [Internet]. 2018;201:96–109. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.124>
3. Salgot M, Folch M, Unit SS. Wastewater treatment and water reuse. *Curr Opin Environ Sci Heal* [Internet]. 2018; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468584417300314>
4. Garcia C, López-Jiménez PA, Sánchez-Romero FJ, Pérez-Sánchez M. Assessing water urban systems to the compliance of SDGs through sustainability indicators. Implementation in the valencian community. *Sustain Cities Soc*. 2023;96(June).
5. Akpan VE, Omole DO, Bassey DE. Assessing the public perceptions of treated wastewater reuse: opportunities and implications for urban communities in developing countries. *Heliyon*. 2020;6(10).
6. Moyo S, Makhanya BP, Zwane PE. Use of bacterial isolates in the treatment of textile dye wastewater: A review. *Heliyon* [Internet]. 2022;8(6):e09632. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09632>
7. Artifon W, Cesca K, de Andrade CJ, Ulson de Souza AA, de Oliveira D. Dyestuffs from textile industry wastewaters: Trends and gaps in the use of biofloculants. *Process Biochem*. 2021;111(October):181–90.
8. Ahmad F, Daud WMAW, Ahmad MA, Radzi R, Azmi AA. The effects of CO<sub>2</sub> activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) - Shell based activated carbon. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2013;1(3):378–88. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.004>
9. Akhtar F, Andersson L, Ogunwumi S, Hedin N, Bergström L. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *J Eur Ceram Soc* [Internet]. 2014;34(7):1643–66. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008>
10. Arris S, Bencheikh LM, Miniai HA. Preparation and characterisation of a natural adsorbent used for elimination of pollutants in wastewater. *Energy Procedia* [Internet]. 2012;18:1145–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.129>
11. Bhattacharjee C, Dutta S, Saxena VK. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. *Environ Adv* [Internet]. 2020;2(September):100007. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>
12. Dai Y, Sun Q, Wang W, Lu L, Liu M, Li J, et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*. 2018;211:235–53.
13. Das A, Bar N, Das SK. Pb(II) adsorption from aqueous solution by nutshells, green adsorbent: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design, its effect on biological indicator and MLR modeling. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2020;580:245–55. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.017>
14. Panak Balentić J, Ačkar Đ, Jokić S, Jozinović A, Babić J, Miličević B, et al. Cocoa Shell: A By-Product with Great Potential for Wide Application. *Molecules*. 2018;23(6):1–14.
15. Zhou Y, Zhang L, Cheng Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *J Mol Liq* [Internet]. 2015;212:739–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>
16. Pua FL, Sajab MS, Chia CH, Zakaria S, Rahman IA, Salit MS. Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2013;1(3):460–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.012>
17. Ramírez-Guillermo MÁ, Lagunes-Espinoza LC, Ortiz-García CF, Gutiérrez OA. VARIACIÓN MORFOLÓGICA DE FRUTOS Y SEMILLAS DE CACAO (*Theobroma cacao* L.) DE PLANTACIONES EN TABASCO, MÉXICO. *Rev Fitotec Mex*. 2018;41(2):117–25.
18. Díaz-Muñoz LL, Bonilla-Petriciolet A, Reynel-Ávila HE, Mendoza-Castillo DI. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution using acid-treated avocado kernel seeds and its FTIR spectroscopy characterization. *J Mol Liq* [Internet]. 2016;215:555–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.022>

19. Nkuigue Fotsing P, Bouazizi N, Djoufac Woumfo E, Mofaddel N, Le Derf F, Vieillard J. Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2021;9(1):104618. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>
20. Etim UJ, Umoren SA, Eduok UM. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *J Saudi Chem Soc* [Internet]. 2016;20:S67–76. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.014>
21. Jawad AH, Razuan R, Appaturi JN, Wilson LD. Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (*Citrullus lanatus*) rind prepared via one-step liquid phase H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation. *Surfaces and Interfaces* [Internet]. 2019;16(November 2018):76–84. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.04.012>
22. Rio S, Faur-Brasquet C, Coq L Le, Courcoux P, Cloirec P Le. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - Application to air and water treatments. *Chemosphere*. 2005;58(4):423–37.
23. Onu CE, Ekwueme BN, Ohale PE, Onu CP, Asadu CO, Obi CC, et al. Decolorization of bromocresol green dye solution by acid functionalized rice husk: Artificial intelligence modeling, GA optimization, and adsorption studies. *J Hazard Mater Adv* [Internet]. 2023;9(September 2022):100224. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100224>
24. Orozco CI, Freire MS, Gómez-Díaz D, González-Álvarez J. Removal of copper from aqueous solutions by biosorption onto pine sawdust. *Sustain Chem Pharm* [Internet]. 2023;32(October 2022):101016. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101016>
25. Thabede PM, Shooto ND, Naidoo EB. Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. *South African J Chem Eng* [Internet]. 2020;33(October 2019):39–50. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.04.002>
26. De Luna MDG, Murniati, Budianta W, Rivera KKP, Arazo RO. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2017;5(2):1465–74. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.018>
27. Ponce J, Andrade JG da S, dos Santos LN, Bulla MK, Barros BCB, Favaro SL, et al. Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. *Carbohydr Polym Technol Appl* [Internet]. 2021;2(May 2020):100061. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100061>
28. Şentürk İ, Alzein M. Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent - Performance in batch and column system. *Sustain Chem Pharm*. 2020;16(January).
29. Rojas-Morales JL, Gutiérrez-González EC, Colina-Andrade G de J. Obtención y caracterización de carbón activado obtenido de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola. *Ing Investig y Tecnol* [Internet]. 2016;17(4):453–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.riit.2016.11.005>
30. Hassan MS, Nikman KA, Ahmad F. Removal of methylene blue from aqueous solution using cocoa (*Theobroma cacao*) nib-based activated carbon treated with hydrochloric acid. *Malaysian J Fundam Appl Sci*. 2018;14(2):193–7.
31. Alam MZ, Bari MN, Kawsari S. Statistical optimization of Methylene Blue dye removal from a synthetic textile wastewater using indigenous adsorbents. *Environ Sustain Indic* [Internet]. 2022;14(January):100176. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indic.2022.100176>
32. Yadav M, Thakore S, Jadeja R. Removal of organic dyes using *Fucus vesiculosus* seaweed bioadsorbent an ecofriendly approach: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Environ Chem Ecotoxicol* [Internet]. 2022;4(December 2021):67–77. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.12.003>
33. Dao TM, Le Luu T. Synthesis of activated carbon from macadamia nutshells activated by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for methylene blue removal in water. *Bioresour Technol Reports* [Internet]. 2020;12:100583. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100583>
34. Biswas S, Mohapatra SS, Kumari U, Meikap BC, Sen TK. Batch and continuous closed circuit semi-fluidized bed operation: Removal of MB dye using sugarcane bagasse biochar and alginate composite adsorbents. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2020;8(1):103637. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103637>
35. Weng CH, Lin YT, Tzeng TW. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *J Hazard Mater*. 2009;170(1):417–24.

#### ROLES DE CONTRIBUCIÓN

Rol	Autor (es)
Conceptualización	Zenaida Guerra Que
Curación de datos	Zenaida Guerra Que
Metodología	Zenaida Guerra Que (principal), Gilberto Torres Torres

Administración del proyecto	Zenaida Guerra Que (principal), Pedro García Alamilla
Recursos	Zenaida Guerra Que, Gilberto Torres Torres (principal), Juan Manuel Urrieta Saltijeral
Software	Gilberto Torres Torres
Supervisión	Diana Rubí Oropeza Tosca
Validación	Pedro García Alamilla
Visualización	Juan Manuel Urrieta Saltijeral
Redacción- preparación borrador original	Zenaida Guerra Que (principal), Gilberto Torres Torres
Redacción- revisión y edición del trabajo	Pedro García Alamilla



Esta obra está bajo una licencia internacional Creative Commons Atribución 4.0.