

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL TEXTO COMPLETO

Autor1

Puerto Colombia, 18 de Agosto de 2020

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, RAFAEL GREGORIO CAÑAS MERCADO, identificado(a) con C.C. No. 1.143.159.472 de BARRANQUILLA, autor(a) del trabajo de grado titulado REMOCIÓN DE COLORANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL DE LA CIUDAD DE BARRANQUILLA MEDIANTE LA APLICACIÓN DE VARIOS SISTEMAS DEBIOMASA DE LA MICROALGA CHLORELLA SP presentado y aprobado en el año 2020 como requisito para optar al título Profesional de QUÍMICO; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

RAFAEL GREGORIO CAÑAS MERCADO

C.C. No. 1.143.159.472 de BARRANQUILLA



VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL TEXTO COMPLETO

Autor2

Puerto Colombia, 18 de Agosto de 2020

Señores **DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS**Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, LINDA LUCIA INSIGNARES OTERO, identificado(a) con C.C. No. 1.140.888.187 de BARRANQUILLA, autor(a) del trabajo de grado titulado REMOCIÓN DE COLORANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL DE LA CIUDAD DE BARRANQUILLA MEDIANTE LA APLICACIÓN DE VARIOS SISTEMAS DEBIOMASA DE LA MICROALGA CHLORELLA SP presentado y aprobado en el año 2020 como requisito para optar al título Profesional de QUÍMICO; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma Unda Insignares O.
LINDA LUCIA INSIGNARES OTERO
C.C. No. 1.140.888.187 de BARRANQUILLA



VERSIÓN: 01

FECHA: 02/DIC/2020

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, 18 de Agosto de 2020

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

| Título del trabajo académico: | INDU MED | JSTRI IANT | A TEX | TIL DE | LA CI CIÓN | UDAD DE BARR | RESIDUAL DE UNA ANQUILLA EMAS DEBIOMASA |
|-------------------------------|-------------|---------------|---------|--------|---------------|----------------|---|
| Programa académico: | QUÍN | /ICA | | | | | |
| Firma de Autor 1: | K | Caffe | ul co | Trus | M, | | |
| Nombres y Apellidos: | RAF | AEL (| GREGO | RIO C | AÑAS | MERCADO | |
| Documento de Identificación: | CC | Х | CE | | PA | Número: | 1.143.159.472 |
| Nacionalidad: | | | | • | Lugar | de residencia: | |
| Dirección de residencia: | | | | | | | • |
| Teléfono: | | | | | Celula | nr: | |
| Firma de Autor 2: | line | da : | Insign | ares | O. | | |
| Nombres y Apellidos: | LIND | A LU | CIA INS | SIGNA | RES C | TERO | |
| Documento de Identificación: | CC | Х | CE | | PA | Número: | 1.140.888.187 |
| Nacionalidad: | | • | • | • | Lugar | de residencia: | |
| Dirección de residencia: | | | | | | | |
| Teléfono: | | | | | Celula | nr: | |



VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

| TÍTUL A AGMAN ETA DEL | DEMOCIÓN DE COLODANITEO EN EL |
|-------------------------|-------------------------------|
| TITULO COMPLETO DEL | REMOCIÓN DE COLORANTES EN EL |
| TRABAJO DE GRADO | AGUARESIDUAL DE UNA INDUSTRIA |
| | TEXTIL DE LA CIUDAD DE |
| | BARRANQUILLA |
| | MEDIANTE LA APLICACIÓN DE |
| | VARIOSSISTEMAS DE BIOMASA DE |
| | LA |
| | MICROALGA CHLORELLA SP. |
| AUTORES | RAFAEL GREGORIO CAÑAS |
| | MERCADO |
| | LINDA LUCIA INSIGNARES OTERO |
| DIRECTOR | EDGARDO ANGULO MERCADO |
| CO-DIRECTOR | NÉSTOR CUBILLÁN ACOSTA |
| JURADOS | GREY CASTELLAR ORTEGA |
| | GAIVÁN MERCADO MARTÍNEZ |
| TRABAJO DE GRADO PARA | QUÍMICO |
| OPTAR ALTITULO DE | |
| PROGRAMA | QUÍMICA |
| PREGRADO / POSTGRADO | PREGRADO |
| FACULTAD | CIENCIAS BÁSICAS |
| SEDE INSTITUCIONAL | SEDE NORTE |
| AÑO DE PRESENTACIÓN DEL | 2020 |
| TRABAJODE GRADO | |
| NÚMERO DE PÁGINAS | 105 |
| TIPO DE ILUSTRACIONES | TABLAS, FIGURAS Y CUADROS |
| MATERIAL ANEXO (VÍDEO, | NO APLICA |
| AUDIO, MULTIMEDIA O | |
| PRODÚCCIÓN ELECTRÓNICA) | |
| PREMIO O RECONOMIENTO | NO APLICA |
| | · |

REMOCIÓN DE COLORANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL DE LA CIUDAD DE BARRANQUILLA MEDIANTE LA APLICACIÓN DE VARIOS SISTEMAS DE BIOMASA DE LA MICROALGA *Chlorella* sp.

RAFAEL GREGORIO CAÑAS MERCADO LINDA LUCIA INSIGNARES OTERO

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICO

PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA
2020

REMOCIÓN DE COLORANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL DE LA CIUDAD DE BARRANQUILLA MEDIANTE LA APLICACIÓN DE VARIOS SISTEMAS DE BIOMASA DE LA MICROALGA *Chlorella* sp.

RAFAEL GREGORIO CAÑAS MERCADO LINDA LUCIA INSIGNARES OTERO

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICO

Director:

EDGARDO ANGULO MERCADO, M.Sc.

Codirector:

NESTOR CUBILLAN ACOSTA, Ph.D.

PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA
2020

DEDICATORIA

El presente proyecto se lo dedico a Dios, a mi abuela, a mi hermana y a mis tíos, ya que sin su amor, apoyo y consejos no hubiera sido posible culminar con éxito mi vida universitaria. A las personas que Dios puso en mi camino, los cuales, durante este largo camino, me brindaron su incondicional apoyo para la culminación de este gran paso y a los profesores que me enseñaron y transmitieron sus conocimientos.

Linda Insignares Otero

La presente tesis se la quiero dedicar inicialmente a Dios y a mi familia, que cuando ellos vean que he conseguido muchas de mis metas propuestas, sepan que no hubiera sido posible gracias ellos, quiero que se sientan parte de este trabajo porque la ayuda e inspiración que me brindaron día a día, me dio la fuerza para seguir adelante. En segundo lugar, se la dedico a mis amigos y compañeros de universidad, ya que, junto a ellos, con escudo y espada luchamos muchas batallas para siempre salir victoriosos. Por último, se la dedico a los profesores que me transmitieron su experiencia y conocimientos.

Rafael Cañas Mercado

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente quiero darle gracias a Dios por permitirme culminar este proceso lleno de aprendizaje, sacrificios y experiencias, porque a pesar de los inconvenientes que pasé durante toda la carrera, me dio la fuerza que necesitaba para seguir.

Le doy gracias a mi abuela Ana por sus valiosos consejos, su sabiduría, su comprensión y cariño, los cuales me motivaron a seguir adelante durante todos los años que estuvo conmigo.

A mi tío Freddy que es como un padre para mí, le doy gracias por ser un gran ejemplo para mi hermana y para mí, gracias por los valores que me ha inculcado, por sus consejos, por darme la oportunidad de tener una educación en el transcurso de mi vida, por cada sacrificio y esfuerzo que ha realizado para mí.

A mi hermana Daniela, gracias por apoyarme, por estar siempre a mi lado y por hacerme reír todo el tiempo.

A mi tío Edgardo, tía Victoria, prima Andrea, gracias por brindarme su incondicional apoyo, que a pesar de la distancia que nos separa, siempre están pendientes de mí y de mi hermana, gracias por sus consejos y su total amor.

A Rafael, que no solo es mi colega, compañero de tesis, sino también un excelente amigo, le doy infinitas gracias, por estar siempre a mi lado, en los buenos momentos como en los no agradables, por ser un gran apoyo, hacerme reír, ayudarme cada vez que lo necesitara, por motivarme a seguir adelante en los momentos de tristeza, pero sobre todo le doy gracias por creer en mí, por su confianza y su amor.

A mi grupo de amigos, compañeros, colegas: Catalina, Alejandro, Moisés. De todos me llevo una parte importante y a todos les agradezco por su apoyo y sobre todo por su amistad.

A Lilibeth Cañas, le doy infinitas gracias por su incondicional apoyo, sin duda, este proyecto no hubiera sido posible sin su ayuda, gracias por su constante solidaridad y disposición en todo momento para conmigo y Rafael.

Gracias al director de la tesis, el profesor Edgardo Angulo y al codirector Néstor Cubillan, por haberme brindado su conocimiento, apoyo, tiempo, consejos y sobre todo por permitirme trabajar con ustedes, en este proyecto que me posibilitó aprender y crecer profesionalmente.

Al profesor Iván Mercado, gracias por su atención en todas las inquietudes y por las explicaciones y correcciones recibidas durante el transcurso del proyecto.

Gracias a todos los profesores que hicieron parte de mi proceso como estudiante, los cuales me brindaron una formación de excelente calidad científica y humana.

Linda Insignares Otero

Inicialmente quiero agradecerle a Dios, porque es el que lleva el timón de mi vida, si estoy aquí es por él, cada cosa que le he pedido, me lo ha dado, no cuando yo quisiera, si no cuando era el momento apropiado.

Quiero agradecerle inmensamente a mi mama y a mi papa, porque siempre se han preocupado para que yo tuviera lo necesario para estudiar, para no quedarme atrás, por su constante apoyo y motivación para seguir estudiando todos los días, a dar lo máximo de mí, los cuales, indiscutiblemente acojo y aprecio en mi corazón para siempre.

A mis hermanas, gracias porque estuvieron ahí cuando las necesité, ellas me criaron y desde pequeño me enseñaron lo bueno y lo malo, me transmitieron sus experiencias, me enseñaron a como dé lugar lo que yo no podía entender, los cuales me dieron la sabiduría necesaria, para ser un ejemplo en ellas y seguir sus pasos a ser un excelente científico.

Le agradezco al resto de mi familia, porque siempre me apoyaron y creyeron en que yo sería capaz de alcanzar las metas que me pusiera.

Agradecerle a Linda, mi compañera de tesis no solo por ser mi excelente compañera y amiga, sino porque desde las clases, mostró que era una maravillosa persona tanto académicamente como personalmente, me di cuenta que ponía todo su empeño en las clases, discutiendo, enseñando y aclarando sus conocimientos e inculcándome formas de llegar a él de una manera muy ordenada. Le agradezco por el tiempo dedicado al proyecto, por la entrega que daba cuando algo nos era difícil de conseguir, la interpretación con la que entendía los resultados y la manera de redactar lo que ella entendía. Siempre estaré muy agradecido con ella, es y seguirá siendo la mejor compañera que yo pude haber tenido en la vida.

A mi grupo de amigos y compañeros: Moisés, Arturo, Daniel, Diana. A todos les agradezco por cada momento compartido, por su inmenso apoyo, pero sobre todo les agradezco por su amistad.

Gracias a mi hermana Lilibeth Cañas, porque si no hubiera sido por ella, este proyecto no habría sido posible realizarse. Desde un principio, me brindó su apoyo y disposición en todo lo que necesitamos.

Gracias al director de la tesis, el profesor Edgardo Angulo, por siempre ayudarnos y brindarnos sus sabios consejos y al codirector Néstor Cubillan, por estar atento a nuestras necesidades, transmitirnos sabiduría y puntos de vista muy oportunos para los procesos que llevamos a cabo.

Rafael Cañas Mercado

TABLA DE CONTENIDO

| | | Pág. |
|--------|--|------|
| RESL | JMEN | 19 |
| ABST | RACT | 20 |
| 1. | INTRODUCCIÓN | 21 |
| 2. | MARCO DE REFERENCIA | 24 |
| 2.1 | LAS ALGAS | 24 |
| 2.2 | MICROALGAS | 25 |
| 2.2.1 | Chlorella sp. | 26 |
| 2.3 | COLORANTES | 27 |
| 2.3.1 | Clasificación de los colorantes | 27 |
| 2.4 | MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS COLOREADAS | 30 |
| 2.4.1 | Métodos biológicos | 33 |
| 2.4.1. | 1 La bioadsorción | 33 |
| 2.4.1. | 2 La biodegradación | 36 |
| 2.5 | REMOCIÓN DE COLORANTES MEDIANTE LAS MICROALGAS | 39 |
| 2.5.1. | Inmovilización de las microalgas en el proceso de remoción de colorantes | 41 |

| 3. | OBJETIVOS | 43 |
|-------|--|----------|
| 3.1 | OBJETIVO GENERAL | 43 |
| 3.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 43 |
| 4. | METODOLOGÍA | 44 |
| 4.1 | MICROORGANISMO: Chlorella sp. | 44 |
| 4.1.1 | Caracterización de la microalga Chlorella sp., por espectroscopia Vis | 44 |
| 4.2 | CULTIVO DE LA MICROALGA Chlorella sp. | 44 |
| 4.3 | MUESTRA DEL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL | 45 |
| 4.3.1 | Caracterización del agua residual de una industria textil | 46 |
| 4.4 | ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN A PARTIR DE LA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL TEXTIL | 46 |
| 4.5 | BIOENSAYOS DE DECOLORACIÓN DEL AGUA RESIDUAL TEXTIL (LOTE 1 Y 2) MEDIANTE EL SISTEMA <i>Chlorella</i> sp., VIVA EN SUSPENSIÓN | 47 |
| 4.6 | INMOVILIZACIÓN DE LA MICROALGA <i>Chlorella</i> sp., VIVA EN ESPUMA DE POLIURETANO | 4 48 |
| 4.6.1 | Bioensayos de decoloración del agua residual textil (lote 1 y 2) empleand un sistema de <i>Chlorella</i> sp., viva inmovilizada | do 49 |
| 4.7 | OBTENCIÓN DE LA MICROALGA Chlorella sp. NO VIVA | 49 |
| 4.7.1 | Caracterización fisicoquímica de la biomasa Chlorella sp., no viva | 50 |
| 4.7.2 | Diseño experimental para el proceso de remoción de colorantes present en el agua residual utilizando la microalga <i>Chlorella</i> sp., no viva | es 52 |
| 4.7.3 | Bioensayos de cinética de adsorción de la mezcla de colorantes en el agua residual (lote 1 y 2) usando un sistema de <i>Chlorella</i> sp., no viva | 54 |

| 5. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 57 |
|-------|---|---------|
| 5.1 | EL ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MICROALGA <i>Chlorella</i> sp., POR ESPECTROSCOPIA VIS | э 57 |
| 5.2 | CURVA DE CRECIMIENTO DE LA MICROALGA Chlorella sp. | 58 |
| 5.3 | EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VIS DE UN AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL (LOTE 1 Y 2) | 59 |
| 5.4 | ANÁLISIS DE LA DQO Y pH PARA LAS MUESTRAS DEL LOTE 1 Y 2 | 62 |
| 5.5 | CURVA DE CALIBRACIÓN PREPARADA A PARTIR DEL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL | 63 |
| 5.6 | EL ANÁLISIS DEL CRECIMIENTO DEL SISTEMA DE <i>Chlorella</i> sp., VIV <i>I</i> EN SUSPENSIÓN Y LA REMOCIÓN DE LOS COLORANTES PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL | A 66 |
| 5.6.1 | Crecimiento de la microalga en presencia del agua residual coloreada y nutrientes | 66 |
| 5.6.2 | Remoción de los colorantes presentes en el agua residual empleando el sistema de la microalga <i>Chlorella</i> sp., viva en suspensión | 68 |
| 5.7 | REMOCIÓN DE COLORANTES PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL (LOTE 1 Y 2) MEDIANTE EL SISTEMA DE <i>Chlorella</i> sp., VIVA INMOVILIZADA | 71 |
| 5.8 | REMOCIÓN DE COLORANTES PRESENTES EN UN AGUA RESIDUAL MEDIANTE EL SISTEMA DE LA MICROALGA <i>Chlorella</i> sp., NO VIVA | 78 |
| 5.8.1 | Mecanismo de adsorción de los colorantes presentes en un agua residua mediante la biomasa de <i>Chlorella</i> sp., no viva | l 80 |
| 5.8.2 | El análisis de la cinética de adsorción utilizando un sistema de microalga Chlorella sp., no viva en presencia del agua residual textil (lote 1 y 2) | 83 |

4.7.4 Isotermas de adsorción

| 5.8.3 | Pseudoisotermas de adsorción para las muestras de los lotes 1 y 2 | 87 |
|-------|---|---------|
| 5.9 | EL ANÁLISIS DE LA DQO USANDO <i>Chlorella</i> sp., EN LA REMOCIÓN D COMPONENTES DE UN AGUA RESIDUAL TEXTIL | E 92 |
| 6. | CONCLUSIONES | 93 |
| 7. | RECOMENDACIONES | 95 |
| 8. | REFERENCIAS | 96 |

LISTA DE TABLAS

| Pa | ág. |
|---|-----------|
| Tabla 1. Descripción del diseño experimental D-optimal para la determinación de condiciones óptimas de remoción para el lote 1. | las 52 |
| Tabla 2. Descripción del diseño experimental D-optimal para la determinación de condiciones óptimas de remoción para el lote 2. | las 53 |
| Tabla 3. Parámetros evaluados al agua residual textil. | 63 |
| Tabla 4. Valores del peso seco de la microalga inmovilizada en espuma poliuretano para los dos lotes después del proceso de remoción de los colorantes. | de 75 |
| Tabla 5. Remoción aparente de los colorantes utilizando microalga <i>Chlorella</i> sp., viva para el lote 1 | no 79 |
| Tabla 6. Remoción aparente de los colorantes utilizando microalga <i>Chlorella</i> sp., viva para el lote 2. | no 79 |
| Tabla 7. El porcentaje de remoción volumétrico de la mezcla de colorantes utilizar microalga <i>Chlorella</i> sp., no viva para el lote 1. | ndo 83 |
| Tabla 8. Valores de los parámetros cinéticos en la adsorción de la mezcla de colorantes utilizando <i>Chlorella</i> sp., no viva para el lote 1. | los 85 |

Tabla 9. Parámetros cinéticos de diferentes adsorbentes para la remoción de colorantes utilizados en la industria textil.

Tabla 10. Resultados de los parámetros de las isotermas en el proceso de adsorción de la mezcla de los colorantes con *Chlorella* sp., no viva para los lotes 1 y 2. 91

Tabla 11. Resultado del análisis de DQO antes y después de llevar a cabo el bioensayo con la microalga *Chlorella* sp., no viva.

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------------|
| Figura 1. Microfotografía de la microalga <i>Chlorella</i> sp. | 26 |
| Figura 2. Biodegradación de colorantes "azo" y aminas aromáticas bajo Condiciones anaeróbicas y aeróbicas. | 38 |
| Figura 3. Fotografía que muestra el cultivo de la microalga <i>Chlorella</i> sp. | 45 |
| Figura 4. Fotografía que presenta las muestras de agua residual | 46 |
| Figura 5. Fotografía que muestra los discos de espuma de poliuretano antes y después de inmovilizar | 48 |
| Figura 6. Fotografía que muestra la microalga <i>Chlorella</i> sp., no viva seca | 50 |
| Figura 7. Espectro de absorción visible de la microalga <i>Chlorella</i> sp. | 57 |
| Figura 8. Estructura química de la clorofila b. | 58 |
| Figura 9. Curva de crecimiento de la microalga Chlorella sp. | 59 |
| Figura 10. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual que contiene la me de colorantes para el lote 1. | zcla 60 |

Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual que contiene la mezcla de colorantes para el lote 2.

Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual (lote 1) a varias diluciones

Figura 13. Curva de calibración preparada a partir de una muestra de agua residual (lote 1): A) pH 10,50, B) pH 7,00, C) pH 4,00.

Figura 14. Curva de calibración preparada a partir de una muestra de agua residual (lote 2): A) pH 9,80, B) pH 7,00, C) pH 4,00.

Figura 15. Curvas de crecimiento de *Chlorella* sp., viva en suspensión en la mezcla de colorantes presentes en el agua residual para el lote 1 medidos a una λ de 284 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.

Figura 16. Curvas de crecimiento de *Chlorella* sp., viva en suspensión en la mezcla de colorantes presentes en el agua residual para el lote 2 medidos a una λ de 618 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.

Figura 17. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., viva en suspensión para el Lote 1 medidos a una λ de 284 nm y a una temperatura de 27 ± 2°C.

Figura 18. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., viva en suspensión para el Lote 2 medidos a una λ de 618 nm y a una temperatura de 27 ± 2°C.

Figura 19. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., inmovilizada para el Lote 1 medidos a una λ de 284 nm y a una temperatura de 27 ± 2°C.

Figura 20. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., inmovilizada para el Lote 2 medidos a una λ de 618 nm y a una temperatura de 27 ± 2°C.

Figura 21. Espectro UV-Vis del efluente textil antes y después del proceso de remoción por *Chlorella* sp., inmovilizada en espuma de poliuretano para el Lote 1 a pH 10,5 y 7,00.

Figura 22. Espectro UV-Vis del efluente textil antes y después del proceso de remoción por *Chlorella* sp., inmovilizada en espuma de poliuretano para el Lote 2 a pH 9,8 y 7,00.

Figura 23. Curva que representa la determinación del punto de carga cero de la microalga *Chlorella* sp. 81

Figura 24. Modelo que presenta el mecanismo de atracción electrostática entre las moléculas de los colorantes y la superficie de la biomasa de *Chlorella* sp. 82

Figura 25. Perfil cinético del porcentaje de remoción de la mezcla de colorantes con la microalga *Chlorella* sp., a pH 4,00 para el lote 1.

Figura 26. Cinética de remoción para la mezcla de los colorantes en la biomasa de *Chlorella* sp., no viva para el lote 1: A) pseudo primer orden, B) pseudo segundo orden y C) Elovich y difusión intrapartícula.

Figura 27. Curvas que representan los ajustes a los modelos de isotermas de adsorción para la mezcla de colorantes usando biomasa de *Chlorella* sp., no viva para el lote 1: A) ajuste al modelo lineal de isoterma de adsorción experimental, B) ajuste al modelo lineal de Freundlich, C) ajuste al modelo lineal de Langmuir. 88

Figura 28. Curvas que representan los ajustes a los modelos de isotermas de adsorción para la mezcla de colorantes en biomasa de *Chlorella* sp., no viva para el lote 2: A) ajuste al modelo lineal de isoterma de adsorción experimental, B) ajuste al modelo lineal de Freundlich, C) ajuste al modelo lineal de Langmuir.

LISTA DE CUADROS

| | Pág |
|---|-----|
| Cuadro 1. Clasificación de los colorantes de acuerdo a la estructura química. | 28 |
| Cuadro 2. Clasificación de los colorantes según su modo de aplicación. | 29 |
| Cuadro 3. Porcentajes de remoción de colorantes presentes en efluentes | |
| textiles a partir de distintos microorganismos inmovilizados en diferentes Soportes. | 77 |
| Cuadro 4. Comparación de las capacidades máximas de adsorción de | |
| diferentes adsorbentes en la remoción de distintos colorantes textiles. | 91 |

RESUMEN

En este trabajo se determinó la remoción de colorantes presentes en dos lotes de agua residual de una industria textil de la ciudad de Barranquilla, Colombia, mediante la aplicación de varios sistemas de biomasa de la microalga Chlorella sp., (viva en suspensión e inmovilizada en discos de espuma de poliuretano y no viva). Para ello, se investigó el efecto del pH utilizando sistemas vivos y para el caso del no vivo, se varió el pH y la cantidad de la microalga. Los resultados mostraron que el tratamiento biológico realizado al agua residual en el lote 1 con la biomasa no viva a pH 4,00 y con 50 mg de adsorbente, obtuvo la mayor remoción, con un valor del 34,1%. En cambio, cuando se usaron los sistemas vivos, los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron a pH 7,00, con un valor del 22,98% utilizando la microalga inmovilizada y un 12,02% de remoción empleando Chlorella sp., viva en suspensión. Para el lote 2, el tratamiento con la biomasa no viva a pH 4,00 y con 75 mg de adsorbente, se logró una remoción completa de los colorantes. Cuando se usaron los sistemas vivos, los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron a pH 7,00, con un valor del 56,15% para la microalga inmovilizada y un 16,39% empleando Chlorella sp., viva en suspensión. En todos los casos se presentó remoción de la mezcla de los colorantes por el proceso de bioadsorción. La evaluación de la cinética de adsorción empleando el sistema de microalga no viva para el lote 1 sugirió un comportamiento cinético de pseudo segundo orden; sin embargo, para el 2, de acuerdo a los ensayos no se pudo establecer la cinética. Finalmente, se presentó un mejor ajuste a la isoterma de Langmuir para ambos lotes.

Palabras claves: Chlorella sp, colorantes, tratamiento biológico, remoción, adsorción.

ABSTRACT

In this study, the removal of dyes present in two batches of wastewater from a textile industry in the city of Barranquilla (Colombia) was determined, through the application of various biomass systems of the Chlorella sp., microalgae (live in suspension and immobilized on polyurethane foam discs and not alive). For this, the effect of pH was investigated using living systems and for the non-living case, the pH and the amount of the microalgae were varied. The results obtained showed that the biological treatment carried out on the wastewater in batch 1, with the non-living biomass at pH 4.00 and with 50 mg of adsorbent, obtained the highest removal with a value of 34.1%. On the other hand, when living systems were used, the highest percentages of removal were obtained at pH 7.00, with a value of 22.98% using the immobilized microalgae, and 12.02% using *Chlorella* sp., alive in suspension. For lot 2, the treatment with the non-living biomass at pH 4.00 and with 75 mg of adsorbent, a complete removal of the dyes was achieved. When living systems were used, the highest percentages of removal were obtained at pH 7.00, with a value of 56.15% for the immobilized microalgae and 16.39% using *Chlorella* sp., alive in suspension. In all cases, the mixture of dyes was removed by the bioadsorption process. The evaluation of adsorption kinetics using the non-living microalgae system for lot 1 suggested a pseudo second order kinetic behavior; however, for batch 2, according to the trials, the kinetics could not be established. Finally, a better adjustment to the Langmuir isotherm was presented for both batches.

Keywords: Chlorella sp., colorants, biological treatment, removal, adsorption.

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil consume grandes cantidades de agua para sus procesos productivos y la descarga del agua residual resultante contiene un número elevado de contaminantes de distinta naturaleza, entre los cuales se destacan los colorantes. Estos compuestos debido a su origen sintético y la compleja estructura aromática que poseen, generan un alto grado de estabilidad química, biológica, fotocatalítica y una resistencia al paso del tiempo, de manera que son cada vez más resistentes a la degradación [1].

Las descargas de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causan un gran daño a los cuerpos receptores de agua, ya que disminuye el oxígeno disuelto, provocan el bloqueo de penetración de la luz solar y una disminución del proceso de la fotosíntesis, alterando la actividad biológica e inhibiendo el desarrollo de los animales y plantas acuáticos. Además, se ha demostrado que pueden ejercer una acción carcinogénica y mutagénica en diferentes organismos, impactando incluso en la salud humana [2,3].

La industria textil debe eliminar los colorantes de sus efluentes debido a las regulaciones ambientales cada vez más estrictas. Actualmente en Colombia la resolución 0631 del 7 de marzo de 2015, del ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible, regula la descarga de efluentes de la industria textil sobre los cuerpos de agua; sin embargo, en esta no se hace mención específica a los valores exigidos de descarga de colorantes, pero si establece que los valores máximos permisibles para los parámetros de la DQO y DBO deben ser iguales a 400 mg O₂/L y 200 mg O₂/L respectivamente [4].

Debido a la contaminación ambiental que generan los colorantes de los efluentes de la industria textil, se realizan diversos tratamientos antes de ser descargados a los cuerpos de agua. Algunos métodos físicos y químicos tradicionales se han usado para la remoción de colorantes, tales como la adsorción con carbón activado, intercambio iónico, precipitación química, ozonización, fotooxidación, electrocoagulación, filtración de membrana y floculación; no obstante estos métodos son altamente específicos, de aplicabilidad limitada, con costos elevados y producen residuos difíciles de disponer, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración [5-7]. Por tal motivo, existe la necesidad de llevar a cabo métodos alternativos para la remoción de colorantes en los efluentes industriales textiles antes de su descarga final al medio ambiente.

Los sistemas biológicos aplicados a la remoción de los colorantes presentes en las aguas residuales se consideran como una alternativa eficiente, ya que son más económicos, de amplia disponibilidad, menos agresivos con el ambiente y sin efectos tóxicos en ninguna forma de vida, incluidos los seres humanos [8].

Actualmente son utilizados hongos, bacterias y microalgas en sistemas aerobios y anaerobios, para la decoloración de aguas residuales, donde los contaminantes pueden ser metabolizados a través de reacciones bioquímicas redox, aunque establecer reacciones de también se pueden hidrólisis, hidroxilación, deshalogenación y desalquilación [9]. Una opción de estos procesos biológicos es el uso de las microalgas, las cuales conducen en algunos casos a la biodegradación de estos compuestos generando la decoloración y mineralización de estas sustancias. Además, estos microorganismos tienen la capacidad de remover demanda química de oxígeno, nitrógeno y fosforo, elementos necesarios para su crecimiento [10]. El uso de las microalgas en este campo ha aumentado notablemente debido a su elevado potencial (rápido crecimiento, alta tolerancia al medio ambiente y un alto contenido en lípidos) [11].

Con el fin de tener una alternativa en la aplicación de las microalgas, se ha propuesto la bioadsorción empleando biomasa no viva como una estrategia para mejorar la eficiencia de remoción de los colorantes debido a su disponibilidad, bajo costo, gran área de superficie específica y una buena capacidad de adsorción [12]. Por otra parte, el uso de matrices de inmovilización en la biomasa viva, se ha convertido en una solución al efecto toxico de las sustancias presentes en un medio contaminante y por tanto se ha logrado incrementar la estabilidad y tolerancia del microorganismo, además se ha aumentado la degradación de los contaminantes debido a las altas densidades celulares que se alcanzan. En lo que respecta a los soportes que se han utilizado para este fin, el poliuretano podría considerarse como el más eficiente, debido a su alta resistencia y porosidad [13].

Por estas razones, hoy en día existe un incremento en el uso de estas técnicas no solo en la biorremediación, sino también en diversos procesos ambientales e industriales, incentivando el estudio y trabajo de los mismos. Por tal motivo, el presente trabajo de investigación fue realizado con el objetivo de remover una mezcla de colorantes presentes en el agua residual de una industria textil, mediante la aplicación de varios sistemas de biomasa de la microalga *Chlorella* sp., (viva en suspensión, viva inmovilizada y no viva).

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1. LAS ALGAS

Las algas pueden considerarse como organismos autótrofos que presentan clorofila a como su principal pigmento fotosintético, característica que comparten con las plantas superiores; sin embargo no tienen ningún aspecto evolutivo común y sus características bioquímicas varían considerablemente [14,15]. Las algas se reproducen por vía asexual (multiplicación) y sexual, donde ambos procesos no son excluyentes y una gran cantidad de organismos los emplean alternativamente, en función de las condiciones del medio o en distintos momentos de su ciclo vital [16].

Son fundamentalmente acuáticas y pueden vivir tanto en agua dulce como en agua de mar, incluso pueden ocupar otros ambientes como el suelo, las rocas, cortezas de los árboles y algunas viven asociadas con hongos constituyendo los líquenes, mientras que otras pueden realizan simbiosis con corales y esponjas [17].

Las algas pueden ser de dos tipos, macroalgas o microalgas y se clasifican en unicelulares o multicelulares. Las algas multicelulares son por lo general clasificadas en tres grupos, Chlorophyta (algas verdes), Phaeophyta (algas pardas) y Rodophyta (algas rojas). Las algas unicelulares, generalmente llamadas microalgas, están conformadas por: Bacillariophyceae, Chlorophyceae, Cyanophyceae, Chrysophyceae y Rhodophyceae [17].

2.2. MICROALGAS

Las microalgas son microorganismos unicelulares eucariotas fotoautótrofos; capaces de transformar la energía luminosa en energía química con una eficiencia cuatro veces superior a la de las plantas. Su forma de reproducción puede ser asexual o sexual y poseen pigmentos como clorofilas, ficobilinas y carotenoides. Además, las microalgas poseen un alto contenido proteico y lipídico, la cual es variable según la especie considerada y dentro de una misma especie, según el sistema y condiciones de cultivo [18].

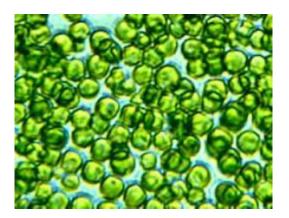
Su tamaño varía entre 5-50 µm de diámetro y su diversidad es tan grande que se calcula la existencia de más de 100.000 especies, de las cuales 41.000 han sido identificadas. Ocupan una variedad de nichos ecológicos, es decir, pueden ser planctónicas como lo hacen la mayoría de las especies unicelulares viviendo suspendidas en las regiones iluminadas de todos los cuerpos de agua, incluso debajo del hielo en las zonas polares. También pueden ser bentónicas, adheridas al fondo o que viven dentro de los sedimentos, limitados a áreas poco profundas debido a la rápida atenuación de la luz con la profundidad [19,20].

La investigación con microalgas ha alcanzado una enorme importancia debido, fundamentalmente, a la combinación de usos. Se pueden utilizar con fines energéticos, principalmente para la obtención de biodiesel aunque se pueden obtener otros biocombustibles como etanol, metano, hidrógeno, además generar calor y electricidad. También, las microalgas mejoran la sostenibilidad medioambiental y económica de ciertos procesos por su capacidad para mitigar las emisiones de CO₂ (ya que son los mayores fijadores de CO₂ del planeta) y para el tratamiento de aguas residuales, captando los nutrientes necesarios para su crecimiento y eliminándolos así del agua. Otras aplicaciones comerciales de las microalgas buscan obtener productos de alto valor añadido como los utilizados en la nutrición y salud humana, acuicultura, cosmética y biofertilización [21–24].

2.2.1. *Chlorella* **sp.** Es una microalga verde eucariota que pertenece a la división Chlorophyta y a la clase de las Chlorophyceae, son de formas esféricas, ovoides o elipsoidales de diámetro comprendido entre 4 y 5 μm, solitarias o formando colonias de hasta 64 células. El cloroplasto es en forma de copa o de plato, con o sin pirenoides, rodeado de granos de almidón, ausencia de flagelos, mucílago presente o ausente (Figura 1). La reproducción se da por autoesporas liberadas a través del rompimiento de la pared celular de la madre. La célula hija puede permanecer unida a los restos de la pared celular de la madre y forman colonias con recubrimiento mucilaginoso [25].

Se encuentran ampliamente distribuidas en agua dulce y salada, en el suelo y hábitats subaéreos como planctónicas, edáficas o endosimbióticas. Ciertas especies de *Chlorella* se utilizan como un alimento saludable para los seres humanos y el ganado. Se conocen por contener más de 20 vitaminas y minerales, incluyendo el complejo B, beta-caroteno, vitaminas C y E, hierro y calcio. Además, contiene 19 de los 22 aminoácidos esenciales para el correcto funcionamiento del organismo [26].

Figura 1. Microfotografía de la microalga Chlorella sp.



Fuente: [27].

2.3. COLORANTES

Los colorantes son compuestos orgánicos que imparten color a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz. Están formados por dos grupos funcionales, el cromóforo, el cual es el responsable de la absorción de luz, generando de esta manera la propiedad de color al compuesto y los auxócromos que le proporcionan afinidad e intensifican el color [28].

Los colorantes sintéticos son extensamente utilizados en industrias textiles, farmacéuticas, cosméticas, papeleras y alimentarias. Hasta la fecha se conocen más de 100.000 tipos de colorantes disponibles comercialmente con una producción anual mayor a los 7 x 10⁵ ton.año⁻¹. Se estima que el consumo total de colorante en la industria textil en todo el mundo es de aproximadamente 10.000 ton.año⁻¹ [29].

2.3.1. Clasificación de los colorantes. Los colorantes se pueden clasificar según su estructura química o de acuerdo a su método de aplicación. Conforme a su estructura química pueden clasificarse con base al grupo cromóforo principal que constituye el colorante: nitro, nitroso, "azo", triarilmetano, índigo y antraquinona (Cuadro 1) [30]. Según el modo de aplicación pueden clasificarse en ácidos, mordientes, directos, reactivos, de tina, dispersos y básicos; esta clasificación se basa en las condiciones en las cuales se efectúa el proceso de tintura (Cuadro 2) [31,32].

Cuadro 1. Clasificación de los colorantes de acuerdo a la estructura química.

| Clase | Grupo cromóforo | Ejemplo |
|---------------|-----------------|---|
| Nitro | —N⊕ ⊝ | OH NO ₂ NO ₂ Amarillo ácido 24 |
| Nitroso | -N=O | NaO ₃ S OH Verde ácido 1 |
| Azo | —N=N— | NaO_3S $N=N$ $N=N$ CH_3 CH_3 $Naranja de metilo$ |
| Triarilmetano | | NMe ₂ NMe ₂ NMe ₂ NMe ₂ Violeta básico 3 |
| Índigo | | NaO_3S NaO_3S NaO_3S NaO_3S NaO_3S NaO_3S NaO_3S NaO_3S SO_3Na SO_3Na |
| Antraquinona | | O NH_2 SO_2OH $SO_2CH_2CH_2OSO_2OH$ Azul reactivo 19 |
| Fuente: [30]. | | |

Cuadro 2. Clasificación de los colorantes según su modo de aplicación.

| Clase | Descripción del colorante |
|------------------|---|
| | Compuestos solubles en el agua, en su mayoría contienen grupos ácido |
| Ácidos | sulfónico (-SO₃H) o carboxilo (-COOH). |
| | Se usan principalmente para lana y seda |
| | Compuestos que forman complejos con metales. Las sales de sodio o potasio |
| Mordientes | se usan para tratar telas durante o después de la finalización del proceso de |
| | teñido. |
| | Se usan principalmente para lana. Son menos eficaces para teñir algodón, lino, |
| | seda, rayón y nylon. |
| | Compuestos solubles en agua. Se utilizan para colorear fibras a base de |
| Directos | celulosa sin la ayuda de un mordiente. |
| | Se utilizan para teñir lana, seda y rayón. |
| | Ocasionalmente se requiere tratamiento térmico para generar varios tonos. Una |
| Reactivos | vez que se completa el proceso de teñido, las telas se lavan con jabón para |
| | quitar cada colorante no fijado. |
| | Se utilizan para teñir materiales de lana, fibras de seda y mezclas de nylon. |
| | En su forma oxidada son insolubles en agua y al ser reducidos con sales |
| | alcalinas dan origen a una especie soluble usada para teñir. |
| De tina | Sin la adición del colorante mordiente, estos colorantes se utilizan para colorear |
| | algodón, lino y rayón, mientras que, con la adición del colorante mordiente, se |
| | utilizan para teñir lana, nylon, poliésteres y acrílicos. |
| | Compuestos insolubles en agua y se comercializan en forma de polvo o pasta. |
| Dispersos | Se emplean para teñir fibras acrílicas y de nylon. |
| | Compuestos solubles en agua que forman especies catiónicas. |
| | No son apropiados para otras fibras distintas del acrílico. Por lo tanto, se usan |
| Básicos | normalmente para el tratamiento posterior de telas previamente teñidas con |
| | colorantes ácidos. |
| | Los colorantes básicos junto con un colorante mordiente se emplean |
| | principalmente para teñir fibras acrílicas como poliésteres y nylon. |
| | |
| Fuente: [31,32]. | |

2.4. MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS COLOREADAS

Desde que se establecieron los límites permisibles para la descarga de efluentes textiles, se han llevado a cabo diferentes sistemas de tratamientos de aguas residuales [33]. Inicialmente el método tradicional de eliminación de colorante, fue implementado por las industrias durante algún tiempo; sin embargo, el tratamiento abarca altos costos no solo por la operación del sistema sino también por la manutención del mismo. Primero se lleva a cabo una etapa preliminar, en el cual su función principal es eliminar los materiales flotantes y sedimentables; en una segunda etapa de tratamiento, se busca disminuir la DBO y DQO, reduciendo la materia orgánica. En la última etapa, o tratamiento terciario está enfocada en reducir los compuestos orgánicos y eliminar los contaminantes específicos [34].

Actualmente existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. Las más ampliamente utilizadas en la industria textil hasta el momento son las siguientes: adsorción con carbón activado, intercambio iónico, filtración de membrana, precipitación química, fotooxidación, ozonización, coagulación-floculación y electrocoagulación [34–36].

La adsorción con carbón activado se basa en la retención física de las moléculas de colorante en la superficie del absorbente (carbón activado); aunque se generen efluentes de alta calidad, presentan una serie de desventajas que lo hace no competitivo para el tratamiento de efluentes coloreados, ya que es un proceso lento, no destructivo y por tanto se genera un residuo que debe ser eliminado, además que la desorción que se presenta es un proceso difícil y costoso [37].

El tratamiento con intercambio iónico, es una operación en la que se utiliza un material, denominado resinas, las cuales son capaces de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, los mantiene temporalmente unidos a la superficie y luego son intercambiados por otros considerados más

deseables. Entre las ventajas cabe destacar: las resinas poseen elevadas capacidades de remoción resultando compactas y económicas, además que son muy estables químicamente y de fácil regeneración., sin embargo las resinas son propensas a obstruirse por algunas sustancias orgánicas y sólidos en suspensión y la eficiencia de operación tiene un límite máximo independientemente de la concentración del contaminante [38].

Respecto a la filtración de membrana, tanto la nanofiltración como la ósmosis inversa son efectivas en la retención de colorantes y otros productos textiles. Mediante este procedimiento es posible realizar el tratamiento a grandes volúmenes de afluente de forma continua y con un alto grado de separación, además que en la mayoría de los casos se permite la reutilización del mismo; sin embargo, presentan un elevado consumo energético y la generación de un residuo con una elevada concentración de contaminante. La acumulación de componentes sobre la superficie de la membrana también es un inconveniente a tener en cuenta [39].

La precipitación química en el tratamiento de las aguas residuales lleva consigo la adición de productos químicos con la finalidad de alterar el estado físico de las sustancias disueltas presentes en el agua y facilitar su eliminación por sedimentación. Es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento si es costoso debido a la alta generación de lodos [40].

La fotooxidación se basa en la irradiación del efluente con luz ultravioleta (230-170 nm) de forma que los compuestos químicos la absorben y como consecuencia se producen radicales hidroxilos (·OH), los cuales son muy reactivos debido a su elevado potencial de oxidación. Estos radicales en presencia de la materia orgánica desencadenan una serie de reacciones químicas que acaban dando como resultado su mineralización completa. Son procesos muy atractivos, ya que realmente destruyen contaminantes tóxicos convirtiéndolos en sustancias inocuas (agua, CO₂ y sales minerales), el proceso no es selectivo y puede descomponer prácticamente

cualquier molécula orgánica, incluidas muestras complejas; sin embargo, pueden formar subproductos de reacciones indeseables en algunos casos, en otros procesos necesitan de tiempos de reacción elevados y los costos de inversión y operación pueden ser altos [41].

En la ozonización se destruyen las moléculas de colorante debido a la elevada capacidad oxidante del ozono. La reacción es rápida, obteniéndose un efluente incoloro, sin residuos, ni lodos y un valor bajo de DQO. Sin embargo, el ozono presenta un corto tiempo de vida media (20 minutos), lo cual puede afectar significativamente en el coste del proceso [42].

Los procesos de coagulación-floculación se basan en la adición de floculantes inorgánicos (sales de hierro o aluminio), que forman flóculos con las moléculas de colorante facilitando su eliminación por decantación. Aunque la eficacia de eliminación es alta, en el proceso se generan lodos que deben ser tratados. Se obtienen mejores rendimientos al aplicar un exceso de coagulante, aunque esto puede aumentar la concentración de contaminante en el efluente [43].

Como alternativa a la coagulación química, se ha usado la coagulación generada por la aplicación de corriente eléctrica al agua residual, proceso conocido como electrocoagulación; en donde se produce el paso de corriente eléctrica a través del medio acuoso, lo que causa la desestabilización de los colorantes que se encuentran disueltos. Aunque el óxido formado en el ánodo, puede en muchos casos, formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica, disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso, además que puede ser un tratamiento costoso en regiones en las cuales el costo de la energía eléctrica sea alto [44].

Debido a que la mayoría de los tratamientos basados en métodos químicos o físicos son costosos y requieren de gran cantidad de energía y reactivos, los biológicos ofrecen una alternativa de tratamiento eficiente, ya que son considerados como procesos amigables con el medio ambiente, de baja producción de lodos y competitivo en cuanto a los costos requeridos.

2.4.1. Métodos biológicos. Se llevan a cabo a partir de los procesos de biorremediación, en el que participan microorganismos para eliminar o transformar diferentes tipos de materia orgánica y compuestos químicos presentes en el agua. La eficiencia de estas técnicas biotecnológicas para la eliminación de los colorantes depende de la adaptabilidad y la actividad de los microorganismos seleccionados. Se ha encontrado que diferentes microorganismos como bacterias, hongos y algas (macro y micro), pueden remover gran variedad de colorantes presentes en las aguas residuales textiles a partir de los mecanismos de biorremediación: bioadsorción, bioacumulación y biodegradación [45].

2.4.1.1. La bioadsorción. Es un proceso fisicoquímico que involucra una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida que generalmente contiene las especies por adsorber (adsorbato). La bioadsorción de colorantes se lleva a cabo utilizando la biomasa de células microbianas vivas y no vivas, modificadas e inmovilizadas, los cuales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a bioadsorbentes no es un proceso costoso [46].

La utilización de la biomasa viva genera el proceso de bioacumulación, la cual implica una primera etapa que es la bioadsorción; es decir las sustancias de interés se encuentran unidas a la superficie de la pared celular del bioadsorbente, pero luego le siguen otras etapas que permiten el transporte activo de los contaminantes hasta el interior de la célula. Por tal motivo, es un proceso lento, que es controlado por el metabolismo del microorganismo y por tanto es afectado por el efecto toxico de los contaminantes [47]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede establecer que la bioadsorción utilizando biomasa no viva, puede ser la mejor alternativa para la eliminación de colorantes presentes en aguas residuales, debido a que es un proceso rápido, no es afectado por la toxicidad de los contaminantes y la biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción [12].

Se ha investigado una gran variedad de biosorbentes para la eliminación de colorantes; estos incluyen principalmente bacterias, hongos y microalgas. La eficiencia de bioadsorción de estos microorganismos se atribuye a los compuestos heteropolisacáridos y lipídicos de la pared celular, que contienen diferentes grupos funcionales, incluidos los grupos amino, carboxilo, hidroxilo y fosfato, los cuales generan fuertes fuerzas de atracción entre el colorante y la pared celular del microorganismo [48]. El mecanismo de bioadsorción depende de los parámetros como pH, temperatura, tiempo de contacto, estructura del colorante, concentración de colorante, tipo y cantidad de microorganismo [49].

Existen tres clases de adsorción según el tipo de atracción que se presente entre el adsorbato y el adsorbente. Una de ellas es de tipo eléctrico, el cual consiste en un intercambio iónico en donde los iones de una sustancia de interés se concentran en una superficie del material adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos. Por otro lado, si el adsorbato no está fijo en un lugar específico de la superficie, sino que se encuentra libre de trasladarse dentro de la interfase, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals o también llamada fisisorción, en este caso la especie adsorbida conserva su naturaleza química. Finalmente si el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, se puede decir que en este proceso es de naturaleza química y por tanto la especie adsorbida sufre una transformación dando lugar a una especie distinta [50].

La cantidad de una muestra adsorbida por el adsorbente puede ser calculada como la capacidad de adsorción, q_e :

$$q_e = (C_0 - C_f) \frac{v}{m}$$
 Ec. 1

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (mg/g), V es el volumen de la solución (L), C_0 es la concentración inicial (mg/L), C_f es la concentración final (mg/L) y m es la masa del biosorbente (g) [51].

Es necesario establecer la velocidad de la adsorción por medio del cual los contaminantes (colorantes) son removidos del medio acuoso. Los modelos cinéticos permiten dar una explicación al fenómeno de adsorción dentro de un proceso específico, los más ampliamente usados, son los siguientes: modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula [52].

La capacidad de la biomasa de un organismo para remover sustancias contaminantes se evalúa a través de las isotermas de adsorción, la cual establece la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente con respecto a la concentración del adsorbato que queda en la disolución cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura constante [53]. Varios modelos de equilibrio se han desarrollado para ajustar los datos experimentales a las isotermas de adsorción; siendo los modelos de Freundlich y de Langmuir, los más ampliamente utilizados [51].

El modelo de Langmuir establece la existencia de una adsorción localizada, es decir solo en sitios definidos (activos) de la superficie, la cual es homogénea y con formación de una monocapa, asumiendo que cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato y donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Este modelo es expresado mediante la ecuación 2:

$$q_e = \frac{q_{max}k_LC_e}{1+k_LC_e}$$
 Ec. 2

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), q_{max} la capacidad máxima de adsorción de la biomasa (mg/g), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L) y K_l es una constante de la adsorción en el equilibrio (L/mg) [54].

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir, se pueden expresar en términos de una constante sin dimensiones, conocido como el factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), que está dado por la ecuación 3:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L * C_0)}$$
 Ec. 3

Donde K_L es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración inicial de adsorbato en la solución, descritas anteriormente. El factor de separación R_L indica las condiciones de la isoterma, si la adsorción es favorable o no, de acuerdo con los siguientes criterios: si $R_L > 1$, es desfavorable; $R_L = 1$, lineal; $0 < R_L < 1$, favorable y $R_L = 0$, la adsorción es irreversible [55].

El modelo de Freundlich describe la adsorción sobre una superficie heterogénea y no se limita a la formación de una monocapa, sino que propone una adsorción por multicapas. El modelo de Freundlich es expresado mediante la ecuación 4:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{Ec. 4}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), C_e la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L), K_f es una constante de la adsorción en el equilibrio (L/mg) y n es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto [56].

2.4.1.2. La biodegradación. Se genera el rompimiento del grupo funcional del colorante, ya que las células microbianas separan el contaminante en fragmentos lo que da como resultado la generación de aminas aromáticas y en ocasiones, logrando la mineralización completa, es decir, la conversión de xenobióticos en CO₂, H₂O y algunas sales inorgánicas [57]. Este proceso puede ser realizado bajo los mecanismos aeróbicos donde los microorganismos utilizan el oxígeno disuelto para

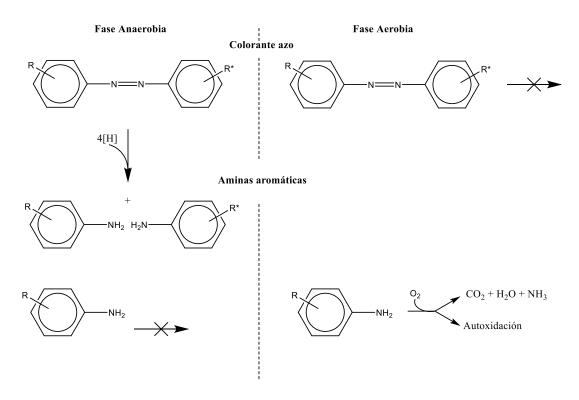
la degradación de los compuestos orgánicos, que se convierten en dióxido de carbono, agua y biomasa. Por otro lado, los mecanismos anaeróbicos utilizan microorganismos que no requieren oxígeno para la asimilación de impurezas orgánicas, generando como productos finales, metano, dióxido de carbono y biomasa [58].

La biodegradabilidad de los colorantes puede verse significativamente influenciada por los sustituyentes y la posición del grupo cromóforo. Se ha observado que los colorantes iónicos (grupos hidroxilo o amino) tienen más probabilidades de sufrir una degradación rápida en comparación con los colorantes que tienen grupos metilo, metoxi, sulfo o nitro. Para colorantes no iónicos (dispersos, solventes y de tina), se observa una biodegradación potenciada en los colorantes que llevan grupos hidroxilo, amino, acetamido o nitro, en comparación con los grupos cromóforos no sustituidos [59].

La transformación de los colorantes se lleva a cabo a partir del empleo de una variedad de especies biológicas entre las que se encuentran, hongos, bacterias y microalgas. Los hongos pueden degradar compuestos orgánicos complejos por medio de la producción de enzimas de tipo ligninolíticas extracelulares, las más reportadas son: lacasas, manganeso-peroxidasas y peroxidasas. El sistema enzimático extracelular de estos organismos, se basa fundamentalmente en la producción de radicales libres permitiendo que estas enzimas sean catalíticamente activas sobre una gran diversidad de sustratos orgánicos [60]. Variedades de organismos fúngicos son capaces de decolorar en medio acuoso compuestos tipo "azo". El uso de hongos de podredumbre blanca como el *P. chrysospium* en la decoloración de aguas residuales textiles ha sido ampliamente divulgado; sin embargo, los hongos como el *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus* y *Rhizopus oryzae* también pueden decolorar diversos colorantes [61].

Generalmente las bacterias producen la decoloración de los colorantes "azoicos" bajo condiciones convencionales anaeróbicas y aeróbicas. Su transformación biológica ocurre en dos pasos: en la etapa inicial de la degradación anaeróbica de los colorantes se efectúa la reducción del enlace "azo" (-N=N-) y puede implicar diferentes mecanismos tales como reducción enzimática directa a partir de las enzimas azoreductasas e indirecta, catalizada por compuestos mediadores redox enzimáticamente formados y reducción química por medio de reductores biogénicos (Fe⁺², H₂S). En la segunda etapa se produce una fase aeróbica para la mineralización de las aminas producto de la primera fase (Figura 2) [10,59,62].

Figura 2. Biodegradación de colorantes "azo" y aminas aromáticas bajo condiciones anaeróbicas y aeróbicas.



Fuente: [59].

2.5. REMOCIÓN DE COLORANTES MEDIANTE LAS MICROALGAS

Como se había descrito anteriormente diversas especies bacterianas, fúngicas y microalgas tienen la capacidad de adsorber o degradar los colorantes de las aguas residuales. Sin embargo, la decoloración utilizando microalgas se presenta como una tecnología de mejor respuesta en comparación con los sistemas bacterianos y fúngicos ya que no necesitan de fuentes de carbono adicionales [63].

La capacidad de bioadsorción se atribuye a su elevada área superficial y su alta afinidad de enlace. Como se explicó anteriormente, las paredes celulares de las microalgas contienen grupos funcionales carboxilatos, hidroxilo, aminas, sulfatos, fosfatos e imidazoles asociados a polisacáridos, proteínas y ácido algínico, lo cual permite formar enlaces con los contaminantes de las aguas residuales [64,65].

En un estudio, Cardoso et al. [66] usaron la microalga *Spirulina platensis* como biosorbente para eliminar el colorante rojo reactivo 120 (RR-120) de un efluente acuoso, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 482,2 mg/g y removiendo el 97% de RR-120 de dicho efluente. En otro estudio, utilizaron la microalga *C. pyrenoidosa* en la remoción del colorante Rojo directo 31 (RD-31), alcanzando un 96% a una concentración inicial de 40 mg/L de colorante a pH 3. Además, el equilibrio se alcanzó a los 30 minutos y se logró una capacidad máxima de adsorción de 30,53 mg/g. Se encontró un ajuste con la isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich [67].

Zuorro et al. [68] investigaron la adsorción del colorante cristal violeta utilizando la microalga *Nannochloropsis oceánica*. Los resultados mostraron una capacidad máxima de bioadsorción de entre 75,9 y 115 mg/g y una remoción de más del 95 % del colorante en muy pocas horas.

Se ha demostrado que la microalgas también tienen la capacidad degradar colorantes tipo "azo" a través de la enzima azoreductasa, el cual inicia con el rompimiento del enlace "azo", generando la formación de aminas aromáticas [64,65]. La investigación realizada por Kumar et al. [69] mostraron la eficacia de las algas marinas (*Chlorella* marina, *Isochrysis galbana*, especies de *Tetarselmis*, especies de *Nanno chloropsis* y *Dunaliella salina*) y la microalga de agua dulce (*Chlorella* sp.) Para eliminar colorantes de un agua residual textil. Entre estas especies analizadas, la de mayor remoción de color se observó en *Isochrysis galbana* con un 55%, seguida de *Chlorella sp.*, con un 43%.

Cheriaa et al. [70] usó la microalga *Chlorella* sp., obteniendo una eficiencia de remoción de diferentes colorantes, como el índigo (89.3%), el azul directo (79%), el naranja brillante de remazol (75,3%) y el colorante cristal violeta (72,5%).

Lim et al. [71] investigaron el uso de *Chlorella vulgaris* para la biorremediación de aguas residuales textiles. Los resultados mostraron que esta microalga redujo entre 41,8 a 50% de colorantes, además de eliminar nitratos, fosfatos y DQO al 45, 33,3 y 62,3%, respectivamente. Por otra parte El-Kassas y Mohammad [72] cultivaron *Chlorella vulgaris* en aguas residuales textiles y observaron que removió el color y DQO hasta un 69,9 y 75,7% respectivamente.

El-Sheekh et al. [73] investigaron la capacidad de *Chlorella vulgaris*, *Lyngbya lagerlerimi*, *Nostoc lincki*, *Oscillatoria rubescens*, *Elkatothrix viridis* y *Volvox aureus* para decolorar y eliminar rojo de metilo, naranja II, G-Rojo (FN-3G), catiónico básico y fucsina básica. Estas microalgas mostraron diferentes eficiencias para la eliminación del color; el cual varió de ~4 a 95% según la especie, su estado de crecimiento y la estructura molecular del colorante.

En un estudio se investigó la adaptación gradual de un cultivo de consorcios mixtos de microalgas en un reactor por lotes alimentado con aguas residuales textiles durante cinco ciclos. Los resultados mostraron una tasa de crecimiento máxima de 1,24 d⁻¹, además se encontró que el cultivo continuo a intervalos periódicos mejoró

la tasa de consumo de nutrientes y presentó una eficiencia de remoción de los colorantes hasta un 72% en todos los ciclos ensayados [74].

Se evaluó la capacidad de crecimiento en aguas residuales textiles de seis tipos de microalgas aisladas de la familia *Chlorellaceae* (algas verdes: *C.* sorokiniana 246, *C.* sorokiniana 1665, *Chlorella* sp. CB4, *Chlorella* sp. KU211b, *Micractinium* sp., *Chlorella* sp. KU211a). Todos las microalgas crecieron en concentraciones que variaban del 0,25 al 4,0% en las aguas residuales textiles y el residuo obtenido después del crecimiento mostró una reducción de sustancias coloreadas del 10-70,03% [75].

El uso de las microalgas vivas en suspensión en los métodos de tratamiento biológico presenta ciertas limitaciones debido a la disminución de la biomasa, así como la susceptibilidad que pueden tener a factores ambientales como a la temperatura o al pH; de igual manera pueden presentar una menor resistencia a las sustancias que se quieran degradar. Una forma para minimizar el impacto de estos factores en el desempeño de los métodos biológicos y lograr un sistema más eficiente, es a través del uso de la inmovilización celular [13].

2.5.1. Inmovilización de las microalgas en el proceso de remoción de colorantes. La inmovilización celular se define como la ubicación física de células en una región específica de forma natural o inducida, con la capacidad de la actividad catalítica deseada. Cuando el proceso es de forma natural, los microorganismos tienden a formar aglomerados o unirse a superficies y crecer en ellas, pero si el proceso es de forma artificial o inducida, el proceso de inmovilización ocurre por atrapamiento de los microorganismos en geles de polímeros naturales o sintéticos, por una unión química o por el uso de agentes floculantes [76]. La aplicación de la inmovilización en estos microorganismos genera una mayor resistencia a concentraciones altas de los compuestos tóxicos, además se presenta un incremento en la actividad metabólica, por lo que se logra aumentar la tasa global

de biodegradación, generando un incremento en la concentración de la biomasa [77].

Diversos soportes son utilizados para la inmovilización de las microalgas. Pueden ser de naturaleza natural como el alginato, el agar, la agarosa y k-carragenina o de naturaleza sintética como el poliuretano, el sol-gel, poliacrilonitrilo, la poliacrilamida y el alcohol polivinílico. En lo que respecta a los soportes que se han utilizado para remoción compuestos contaminantes, el poliuretano podría considerarse como el más eficiente, debido a su alta resistencia y porosidad, además es de fácil disponibilidad, de bajo costo, altamente estable y extremadamente versátil [78].

La inmovilización de las microalgas ha sido reportada como una efectiva técnica que aumenta la remoción de los colorantes en comparación con las células libres. En un estudio realizado por Abdullah [79], evaluaron los efectos de la inmovilización para la decoloración del azul de metileno y el verde de malaquita por *Desmodesmus* sp. Los resultados mostraron que la decoloración del azul de metileno y verde de malaquita usando microalga libre e inmovilizada, alcanzaron remociones del 64,4 y 98,4 %, además de 57,4 y 88,9%, respectivamente. Siendo la técnica de inmovilización de *Desmodesmus* sp., la que mostró una mejor eficiencia de remoción en ambos colorantes.

En otro estudio realizado por Chu et al [80] utilizaron *Chlorella* vulgaris inmovilizada en 1% de κ-carragenano y 2% de alginato de sodio para remover los siguientes colorantes textiles (Rojo ácido 154, Rojo 2GA y Azul reactivo 225) en un agua residual textil. Los mejores resultados obtenidos fueron para el cultivo inmovilizado en alginato al 2%, obteniéndose el mayor porcentaje de eliminación (44%) del colorante Rojo 2GA a una concentración inicial de 7,25 mg/L y 48,9% de decoloración del agua residual textil en comparación a la de un cultivo en suspensión (34,9%).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

 Determinar la remoción de colorantes presentes en el agua residual de una industria textil de la ciudad de Barranquilla, mediante la aplicación de varios sistemas de biomasa de la microalga Chlorella sp.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Examinar el patrón de crecimiento de la microalga Chlorella sp., bajo condiciones de cultivo utilizando como fuente de nutrientes el fertilizante comercial "Nutrifoliar".
- Analizar la caracterización espectroscópica UV-Vis de las muestras de los lotes
 1 y 2 del agua residual de una industria textil y el sistema de Chlorella sp.
- Evaluar las condiciones de operación de los sistemas de biomasa de la microalga Chlorella sp. (viva en suspensión, viva inmovilizada y no viva) para favorecer el proceso de remoción de los colorantes.
- Establecer el comportamiento experimental de la biomasa Chlorella sp., no viva en el proceso de remoción de una mezcla de colorantes presentes en un agua residual, ajustándolo a modelos cinéticos e isotermas de adsorción.

4. METODOLOGÍA

4.1. MICROORGANISMO: Chlorella sp.

En este trabajo se utilizó la cepa *Chlorella* sp., un alga unicelular con capacidad fotosintética, perteneciente al laboratorio de Biotecnología de Microalgas, de la Universidad del Atlántico.

4.1.1. Caracterización de la microalga *Chlorella* sp., por espectroscopia Vis. La caracterización de la microalga *Chlorella* sp., se desarrolló tomando una alícuota de un cultivo fresco y colocándola en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm. Seguidamente se realizó un barrido espectral en el intervalo de 400 a 700 nm utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Shimadzu UV-1800) con el fin de obtener la longitud de onda de máxima absorción para usarla en los siguientes ensayos.

4.2. CULTIVO DE LA MICROALGA Chlorella sp.

Para el cultivo de la microalga se adicionó en un biorreactor de 4,0 L de capacidad previamente esterilizado, 14 mL del medio de cultivo ("nutrifoliar"), de composición: nitrógeno total (200 g/L), para obtener una concentración final de nitrógeno de 4 mM y luego se agregaron 116,2 mL de un cultivo madre de *Chlorella* sp., correspondiente a una concentración de 1,06 x 10⁶ cel/mL (0,1 unidades de absorbancia), medidos con el espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 680 nm. Finalmente se completó con agua estéril hasta un volumen final de 2,5 L. La microalga fue cultivada a una temperatura de 27 ± 2°C, durante un periodo de

21 días, se mantuvieron bajo iluminación superficial mediante lámparas LED de 125 µEm⁻²s⁻¹ (luz blanca) sometidos a un ciclo de 12 h luz/12 h oscuridad, con aireación y agitación continua a un flujo de 3 L/min empleando bombas de oxígeno (Resun Ac-1500) (Figura 3).

El crecimiento de la microalga se evaluó tomando cada 48 horas una alícuota del cultivo para realizar la medición de la absorbancia de la clorofila b en un espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 680 nm [9].

Figura 3. Fotografía que muestra el cultivo de la microalga *Chlorella* sp.



Fuente: Los autores.

4.3. MUESTRA DEL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL

La muestra de agua residual se recolectó en un punto localizado antes del vertimiento final de una empresa textil ubicada en la ciudad de Barranquilla, departamento del Atlántico, Colombia. Se tomaron dos muestras representativas (lote 1 y 2) en diferentes intervalos de tiempo y se almacenaron en envases de plástico a una temperatura adecuada para después usarla en posteriores

bioensayos. En la Figura 4, se observa una fotografía de las dos muestras de agua residual utilizadas en el presente estudio.

Figura 4. Fotografía que presenta las muestras de agua residual.



Fuente: Los autores.

4.3.1. Caracterización del agua residual de una industria textil. Las muestras de agua residual de una industria textil (lote 1 y 2), constituida por una mezcla de colorantes desconocidos, se caracterizaron por espectroscopia UV-vis, tomando una alícuota y colocándola en una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. Luego se realizó un barrido espectral en el intervalo de 200 a 700 nm utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Shimadzu UV-1800) para obtener la longitud de onda de máxima absorción. Además, se cuantificaron inicialmente los parámetros de pH y demanda química de oxígeno (DQO), siguiendo la metodología del Standard Methods, método 4500H (pH) y 5220D (DQO).

4.4. ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN A PARTIR DE LA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL TEXTIL

Como no se conocieron cualitativa y cuantitativamente los componentes del agua residual textil, se prepararon soluciones patrones a diferentes concentraciones (10,

20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 % v/v) a partir de las muestras de los lotes 1 y 2. Luego se realizaron medidas de la absorbancia a cada una de las soluciones preparadas en el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda escogida anteriormente. Con los resultados obtenidos, se elaboró una curva de calibración.

4.5. BIOENSAYOS DE DECOLORACIÓN DEL AGUA RESIDUAL TEXTIL (LOTE 1 Y 2) MEDIANTE EL SISTEMA *Chlorella* sp., VIVA EN SUSPENSIÓN

En diferentes recipientes de vidrio de 500 mL de capacidad previamente esterilizados, se colocaron 200 mL de agua residual (lote 1 y 2), 8,6 mL de biomasa microalgal equivalentes a 0,1 unidades de absorbancia y 1,12 mL de medio de cultivo ("nutrifoliar"), a una temperatura de 27 ± 2°C, con agitación constante a través de bombas de aire (Resun Ac-1500) y sometidos a un ciclo de 12 h luz/12 h oscuridad [81]. Simultáneamente se realizaron dos controles; en un recipiente se colocó agua residual sin la presencia del sistema de microalga viva para determinar si se presentaban variaciones en la mezcla de colorantes y en otro, un cultivo de la microalga en ausencia del agua residual textil para medir el crecimiento.

Para el monitoreo del crecimiento de *Chlorella* sp., como los cambios en el agua residual constituida por los colorantes, se tomaron 10 mL de las muestras que contenían la biomasa microalgal y agua residual (lote 1 y 2), se dividió en dos alícuotas de 5 mL, en la primera se le midió la absorbancia para estimar el crecimiento de la microalga a una longitud de onda de 680 nm, tomando como blanco, el agua residual con el medio de cultivo y la segunda se centrifugó a 4.500 rpm por 5 min (hettich rotofix 32A), luego al líquido sobrenadante (agua residual constituido por la mezcla de los colorantes), se le midió la absorbancia a una longitud de onda de 284 nm para el lote 1 y 618 nm para el lote 2, utilizando como blanco, agua destilada [9].

4.6. INMOVILIZACIÓN DE LA MICROALGA *Chlorella* sp., VIVA EN ESPUMA DE POLIURETANO

La inmovilización de la microalga se realizó en discos de espuma de poliuretano de aproximadamente 5,0 cm de diámetro y 2,0 cm de grosor. Para eliminar las impurezas de los discos, fueron lavados con agua del grifo y agua destilada estéril por 5 minutos. Luego se esterilizaron en un autoclave (All american 50-X), para posteriormente secarlas en horno (Binder FD 115-UL) a 70°C durante 24 horas. Cada disco fue identificado y pesado, con el fin de hacer seguimiento a la biomasa inmovilizada.

Los discos de poliuretano fueron pretratados en 200 mL de medio de cultivo a 4 mM de N por 24 horas. Posteriormente se sumergieron en 200 mL de cultivo de microalga viva a una absorbancia determinada durante 5 días con agitación constante a través de bombas de aire (Resun Ac-1500) y sometidos a un ciclo de 12 h luz/12 h oscuridad, con el fin de permitir la inmovilización de la microalga *Chlorella* sp., (Figura 5) [82].

Figura 5. Fotografía que muestra los discos de espuma de poliuretano antes y después de inmovilizar.



4.6.1. Bioensayos de decoloración del agua residual textil (lote 1 y 2) empleando un sistema de *Chlorella sp.* viva inmovilizada. En diferentes recipientes de vidrio de 500 mL de capacidad previamente esterilizados, se adicionaron 200 mL de agua residual (lote 1 y 2) y *Chlorella* sp., inmovilizada en los discos de poliuretano a una temperatura de 27 ± 2°C, con agitación constante a través de bombas de aire (Resun Ac-1500) y sometidos a un ciclo de 12 h luz/12 h oscuridad. Posteriormente se tomaron alícuotas de 5 mL y se determinó la absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 284 y 618 nm para los lotes 1 y 2 respectivamente. Al final del ensayo, se evaluó la cantidad de biomasa retenida por los discos de espuma de poliuretano.

Todos los bioensayos se realizaron por triplicado y se trabajaron a las mismas condiciones de laboratorio.

4.7. OBTENCIÓN DE LA MICROALGA Chlorella sp. NO VIVA

Una vez que la microalga alcanzó la fase estacionaria (21 días posteriores a su cultivo), se precedió a retirar el sistema de aireación. Posteriormente, se esperó 5 días para que la biomasa se depositara en el fondo del recipiente y se eliminara el agua de la superficie. Se centrifugó para terminar de separar la biomasa microalgal, luego se le realizaron varios lavados; este procedimiento se repitió hasta obtener un líquido incoloro y se secó en un horno (Binder FD 115-UL) a una temperatura de 60°C por 18 horas para retirar la humedad (Figura 6). Finalmente *Chlorella* sp., seca se pulverizó en un mortero y se guardó en un recipiente de plástico para sus ensayos posteriores [83].

Figura 6. Fotografía que muestra la microalga Chlorella sp., no viva seca.



Fuente: Los autores.

4.7.1. Caracterización fisicoquímica de la biomasa *Chlorella* sp., no viva. La caracterización de la biomasa microalgal no viva se llevó a cabo a partir de la determinación del punto de carga cero y método de Boehm. El punto de carga cero (PCC) se determinó colocando en varios recipientes de plástico, 50 mL de agua desionizada, luego se ajustó el pH a valores iniciales de 3, 5, 7, 9 y 11 con soluciones de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M (Merck). posteriormente a estas soluciones se les adicionó 1 g de la biomasa y se agitaron en un Shaker (MYR4000, Sea Star) a 180 rpm durante 24 h para luego medir los pH finales de cada una de las soluciones utilizando un potenciómetro (ST2100, OHAUS) [84]. Adicionalmente, se realizó el método de Boehm, el cual consistió en adicionar 1 g de biomasa a 25 mL de disolución de NaOH 0,048 M y HCl 0,048 M, respectivamente, luego se agitaron en un Shaker a 180 rpm durante 24 h. Posteriormente se tomó una alícuota de 5 mL de cada una de las soluciones y se tituló con disoluciones estándar de NaOH y HCl según el caso [51]. Finalmente se calculó la cantidad de grupos ácidos y básicos mediante las siguientes ecuaciones [85]:

$$mmoles/g$$
 de grupos ácidos =
$$\frac{V_b(C_b) - V_{eq\ HCl}(C_{HCl}) \times \frac{V_b}{V_{alicuota}}}{m}$$

Donde,

 C_b = Concentración de la base que va a reaccionar con el bioadsorbente

 V_b = Volumen de la base que va a reaccionar con el bioadsorbente

 $V_{alícuota}$ = Volumen de la alícuota tomada de la reacción de V_b con el bioadsorbente

 C_{HCl} = Concentración del ácido (agente titulante) adicionado a la alícuota tomada de la muestra original

 $V_{eq\;HCl}$ = Volumen del ácido (agente titulante) en el que ocurre el punto de equivalencia

m= masa del bioadsorbente

$$mmoles/g$$
 de grupos básicos =
$$\frac{V_a(C_a) - V_{eq\ NaOH}(C_{NaOH}) \times \frac{V_a}{V_{alicuota}}}{m}$$

Donde,

 C_a = Concentración del ácido que va a reaccionar con el bioadsorbente

 V_a = Volumen del ácido que va a reaccionar con el bioadsorbente

 $V_{alícuota}$ = Volumen de la alícuota tomada de la reacción de V_a con el bioadsorbente

 C_{NaOH} = Concentración de la base (agente titulante) adicionado a la alícuota tomada de la muestra original

 $V_{eq\;NaOH}$ = Volumen de la base (agente titulante) en el que ocurre el punto de equivalencia

m= masa del bioadsorbente

4.7.2. Diseño experimental para el proceso de remoción de colorantes presentes en el agua residual utilizando la microalga *Chlorella* sp., no viva. Se realizó un diseño experimental D-optimal, para determinar la influencia de las variables como el pH y la cantidad de adsorbente en la remoción de la mezcla de colorantes de un agua residual empleando *Chlorella* sp., no viva.

Para el desarrollo de este diseño en las muestras del lote 1 se consideraron cuatro ensayos con pH a valores de 4, 5,8 y 11 unidades y tres experimentos con la cantidad de microalga a 50, 75 y 100 mg. Similarmente para el lote 2, se realizaron tres pruebas con: pH a valores de 4, 6 y 9 unidades y cantidad de biomasa a 25, 50 y 75 mg. Se asume que no se presenta interacción entre estos factores para las muestras del lote 1 y 2 (Tabla 1 y 2).

La remoción aparente (${}^{\circ}R_A$) en el diseño experimental se llevó a cabo mediante la diferencia relativa de las absorbancias medidas a 0-1 min (A_0) y a las 18 horas (A_f) de contacto con la biomasa para las muestras del lote 1 y a 0-1 min (A_0) y a las 12 horas (A_f) para el lote 2.

$$\% R_A = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \%$$
 EC. 5

Tabla 1. Descripción del diseño experimental D-optimal para la determinación de las condiciones óptimas de remoción para el lote 1.

| Ensayo 1 | Ensayo 4 | Ensayo 7 | Ensayo 10 |
|----------|----------|----------|-----------|
| pH 4 | pH 5 | pH 8 | pH 11 |
| 50 mg | 50 mg | 50 mg | 50 mg |
| Ensayo 2 | Ensayo 5 | Ensayo 8 | Ensayo 11 |
| pH 4 | pH 5 | pH 8 | pH 11 |
| 75 mg | 75 mg | 75 mg | 75 mg |
| Ensayo 3 | Ensayo 6 | Ensayo 9 | Ensayo 12 |
| pH 4 | pH 5 | pH 8 | pH 11 |
| 100 mg | 100 mg | 100 mg | 100 mg |

Tabla 2. Descripción del diseño experimental D-optimal para la determinación de las condiciones óptimas de remoción para el lote 2.

| Ensayo 1 | Ensayo 4 | Ensayo 7 |
|----------|----------|----------|
| pH 4 | pH 6 | pH 9 |
| 25 mg | 25 mg | 25 mg |
| Ensayo 2 | Ensayo 5 | Ensayo 8 |
| pH 4 | рН 6 | рН 9 |
| 50 mg | 50 mg | 50 mg |
| Ensayo 3 | Ensayo 6 | Ensayo 9 |
| pH 4 | pH 6 | pH 9 |
| 75 mg | 75 mg | 75 mg |

Fuente: Los autores.

El porcentaje de remoción real (% R_{R}) de la mezcla de colorantes (Ecuación 6), se puede determinar como la diferencia entre la concentración de los colorantes antes y después de la adsorción ($C_0 - C_f$), sobre la concentración inicial de los mismos (C_0):

$$\%R_R = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \%$$
 Ec. 6

Sin embargo al no conocer la concentración real de los colorantes presentes en el agua residual, a partir de la Ecuación 6, se reemplazó la concentración de los colorantes (C_0 y C_f) por el porcentaje volumen/volumen del agua residual, como medida relativa de concentración; obteniendo de esta manera, el porcentaje de remoción volumétrico (R_V) (Ecuación 7) y se determinó como la diferencia entre la concentración en términos de porcentaje volumen/volumen del agua residual antes y después de la adsorción (($(\%v/v)_0 - (\%v/v)_f$), sobre el porcentaje volumen/volumen inicial de los mismos ($(\%v/v)_0$):

$$%R_V = \frac{(\%V/V)_0 - (\%V/V)_f}{(\%V/V)_0} \times 100 \%$$
 Ec. 7

De lo anterior, para determinar la cinética y las isotermas, se procedió a calcular la capacidad de adsorción, con base a la siguiente ecuación:

pseudo
$$q_e = (\%R_V)\frac{v}{m}$$
 Ec. 8

Donde se asignó $pseudo q_e$, a la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (mL/g), V es el volumen de la solución (mL), $%R_V$ es el porcentaje de remoción volumétrico y m es la masa del biosorbente (g).

4.7.3. Bioensayos de cinética de adsorción de la mezcla de colorantes en el agua residual (lote 1 y 2) usando un sistema de *Chlorella* sp., no viva. Para los experimentos de la cinética de adsorción en la muestra del lote 1 se colocaron 50 mg de microalga no viva en cada recipiente que contenía soluciones de 25 mL de agua residual que contenía los colorantes a una concentración 100% v/v y a un pH de 4. Seguidamente los recipientes se colocaron en un agitador orbital digital (Sea Star) a 150 rpm, midiendo la absorbancia de cada una en intervalos de tiempo de: 1, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos. Posteriormente, se determinaron los porcentajes de remoción volumétricos para graficar (%R_V vs tiempo) y analizar la curva. De la misma manera se realizaron los ensayos de cinética de adsorción para la muestra del lote 2, pero con la única diferencia que se utilizaron 75 mg de biomasa microalgal no viva.

La pseudocinética se determinó ajustando $pseudo\ q_t$, a los modelos de pseudo primer orden (Ec. 9), pseudo segundo orden (Ec. 10), Elovich (Ec. 11) y difusión intrapartícula (Ec. 12) [86].

$$pseudo q_t = pseudo q_e (1 - e^{-k_1 t})$$
 Ec. 9

Donde $pseudoq_t$, es la cantidad adsorbida en un tiempo t (mL/g), $pseudoq_e$ es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mL/g) y k_1 es la constante de velocidad de primer orden (min⁻¹).

$$pseudo q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 pseudo q_e^2}\right) + (t/pseudo q_e)}$$
 Ec. 10

Donde k_2 es la constante cinética de pseudo segundo orden (g/mL.min) y $k_2 pseudo q_e^2$ representa la velocidad inicial de adsorción (mL/g.min).

pseudo
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$
 Ec. 11

Donde α es la velocidad inicial de adsorción (mL·g⁻¹·min⁻¹) y β está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción (mL·g⁻¹).

$$pseudo q_t = k\sqrt{t}$$
 Ec. 12

Donde k es la constante de velocidad de difusión intrapartícula (mL·g⁻¹·min^{-1/2}).

4.7.4. Isotermas de adsorción. Para la elaboración de las isotermas de adsorción de la muestra del lote 1, se prepararon soluciones de 25 mL del agua residual que contiene la mezcla de colorantes a concentraciones de 50%, 55%, 60%, 65%,70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% y 100% v/v, a pH 4 y se colocaron en contacto con 50 mg de microalga no viva. De igual forma, para los ensayos con la muestra del lote 2, se prepararon soluciones de las concentraciones anteriores, pero con 75 mg de biomasa de *Chlorella* sp., no viva. Todos los sistemas se agitaron a 150 rpm durante 2 horas para el lote 1 y una hora para el lote 2. Antes y después de la agitación, se registraron las absorbancias con el espectrofotómetro a la longitud de onda escogida. Seguidamente, se determinaron las concentraciones finales del agua residual que contiene los colorantes en % v/v, utilizando la curva de calibración. Por último, como no se pudo calcular formalmente q_e , se tomó la $pseudo q_e$ para

construir las pseudoisotermas a partir de los modelos de isotermas de adsorción más conocidos: modelo de Langmuir (Ec. 13) [54] y modelo de Freundlich (Ec. 14) [56]:

pseudo
$$q_e = \frac{q_{max}k_LC_e}{1+k_LC_e}$$
 Ec. 13

Donde $pseudo q_e$ es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mL/g), q_{max} la capacidad máxima de adsorción de la biomasa (mL/g), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mL/mL) y K_l es una constante de la adsorción en el equilibrio (mL/mL)

$$pseudo q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$$
 Ec. 14

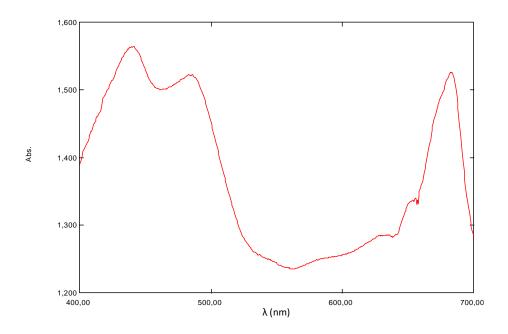
Donde $pseudo\ q_e$ es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mL/g), C_e la concentración del adsorbato en el equilibrio (mL/mL), K_f es una constante de la adsorción en el equilibrio (mL/mL) y n es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. EL ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MICROALGA *Chlorella* sp., POR ESPECTROSCOPIA VIS

El estudio espectroscópico de la microalga *Chlorella* sp., (Figura 7), presentó tres bandas de absorción en la región visible, dos en la región azul a una de longitud de onda entre 400-500 nm y otro en la zona roja del espectro (600-700 nm).

Figura 7. Espectro de absorción visible de la microalga *Chlorella* sp.



Fuente: Los autores.

En ambos casos, estas señales corresponden a la clorofila a y b. Estudios han demostrado que la clorofila b (Figura 8), se encuentra presente en los plastos de la microalga alcanzando un máximo de absorción a 680 nm, longitud de onda que fue

utilizada para medir la absorbancia de este pigmento como dato indicador del crecimiento de la biomasa microalgal [2].

Figura 8. Estructura química de la clorofila b.

Fuente: [87]

5.2. CURVA DE CRECIMIENTO DE LA MICROALGA Chlorella sp.

La Figura 9 muestra el patrón de crecimiento de la microalga *Chlorella* sp., para un periodo de incubación de 21 días, la cual no inició con una fase de adaptación, debido a que la microalga que se utilizó para el presente estudio se encontraba en fase de crecimiento exponencial y que al colocarla en un medio de cultivo similar en presencia de macronutrientes y oligoelementos suministrados por el fertilizante comercial "nutrifoliar", además del CO₂ atmosférico proporcionado por la aireación, permitieron un crecimiento vertiginoso desde el primer día hasta el 14 [88][89]. A partir del día 15, se generó la fase estacionaria, donde no se presentó un aumento ni un descenso apreciable en las mediciones de absorbancia y por consiguiente en el número de células de la microalga, consecuencia no solo del agotamiento de

nutrientes en el medio debido al aumento de la población en la fase anterior, sino también por la producción de toxinas a causa de su metabolismo [90].

1,8 1,6 1,4 1,2 Absorbancia 1 0,8 0,6 0,4 0,2 0 6 10 12 14 16 18 20 Tiempo (días)

Figura 9. Curva de crecimiento de la microalga *Chlorella* sp.

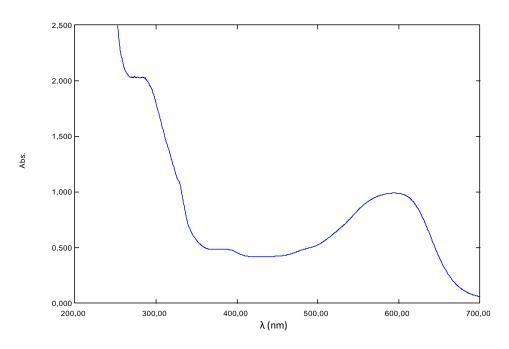
Fuente: Los autores.

5.3. EL ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VIS DE UN AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL (LOTE 1 Y 2).

Se caracterizó espectroscópicamente el agua residual que contiene la mezcla de colorantes desconocida, para determinar la longitud de onda de máxima absorción para las muestras de los lotes 1 y 2; los barridos se realizaron en la región UV-vis en un rango de longitudes de onda entre 200 a 700 nm. En el espectro (Figura 10) que corresponde al lote 1 se puede observar, dos bandas y un "hombro". La primera corresponde a una banda de mayor intensidad a una longitud de onda de 284 nm, debido quizás a transiciones electrónicas $\pi \to \pi^*$ y n $\to \pi^*$ (se presentan en el rango

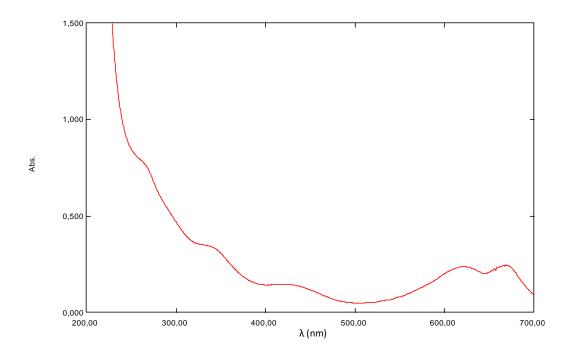
de 200 a 700 nm) generadas por dobles enlaces conjugados de carbono-carbono de anillos aromáticos y nitrógeno-nitrógeno. Como no se tiene el conocimiento de las estructuras de los colorantes en el agua residual textil, se podría asumir que dicha intensidad de esta banda puede ser debido a la presencia de más de un colorante. Luego se observa un "hombro" ubicado en la región frontera del UV-vis a 390 nm, siendo de baja intensidad y que corresponde a la zona localizada entre ultravioleta y visible dentro del espectro electromagnético y percibido como una coloración ligeramente amarilla, indicando la presencia de algún colorante o producto de una mezcla y la última señal se localiza a una longitud de onda de 590 nm, obtenida de una coloración entre amarillo y naranja según el espectro visible y percibida con un color violeta a azul, lo cual también podría ser resultado de más de un colorante. Sin embargo, a pesar de tener una mezcla compleja desconocida de colorantes se pudo elegir una longitud de onda a 284 nm para los bioensayos posteriores, por ser la de mayor sensibilidad.

Figura 10. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual que contiene la mezcla de colorantes para el lote 1.



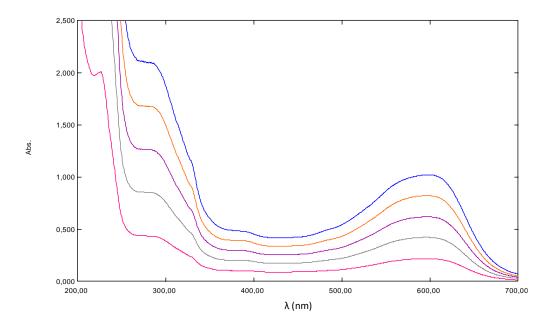
Con respecto al espectro de la muestra del lote 2 (Figura 11), se observa cinco señales. La primera corresponde a un "hombro alargado" de baja intensidad ubicado a una λ de 260 nm, que al igual que en la muestra del lote 1, podría contener los mismos colorantes. Seguidamente se presentan dos señales de moderada intensidad, a longitudes de onda de 340 y 420 nm, en donde la primera podría pertenecer a una sustancia desconocida no coloreada y la segunda al color violeta-azul, pero percibida con el color amarillo. Finalmente se observan dos bandas definidas, una a la longitud de onda de 618 nm y la otra a 668 nm, con una coloración naranja-rojo, pero percibida con un color azul verdoso, que indicarían la presencia de más de un colorante. Sin embargo, en función de los estudios anteriores, se pudo elegir una longitud de onda correspondiente a 618 nm para los bioensayos posteriores.

Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual que contiene la mezcla de colorantes para el lote 2.



Usando los espectros UV-Vis, de ambas muestras de los lotes 1 y 2, se analizó si la muestra del agua residual textil del lote 1 original podría tener "solapadas" las dos últimas bandas cercanas a 700 nm del lote 2, a causa de estar más concentrada. No obstante, después de varias diluciones a la muestra del lote 1 (Figura 12), siempre se mantenía la banda ancha a 590 nm y no aparecían las dos señales a 618 y 668 nm del espectro UV-vis para el lote 2 (Figura 11), sin diluir. Confirmándose de esta manera la presencia de dos lotes de muestras diferentes.

Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis del agua residual (lote 1) a varias diluciones.



Fuente: Los autores.

5.4. ANÁLISIS DE LA DQO Y pH PARA LAS MUESTRAS DEL LOTE 1 Y 2

Los resultados de la DQO y pH para las muestras de los lotes 1 y 2 se presentan en la Tabla 3. Además, se observan los límites permisibles establecidos en la legislación colombiana, de acuerdo con la Resolución 0631 de 2015. El pH obtenido

de las muestras de agua residual de los lotes 1 y 2 presentó valores por encima del permisible debido quizás a que en los procesos de tinción, se adicionaron algunos compuestos tales como: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, sulfato de sodio, cloruro de sodio, sulfato de amonio y sulfato de cobre, que le dan el carácter básico [91]. De igual manera, para la DQO, presentó valores muy altos con respecto al permitido, siendo el lote 1 mayor que el 2, en virtud de su elevada cantidad de materia orgánica (colorantes, aditivos, auxiliares, entre otros).

Tabla 3. Parámetros evaluados al agua residual textil.

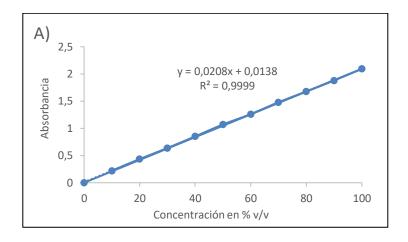
| Parámetros | Agua residual | | Valores permisibles (res.0631) |
|------------|---------------|--------|--------------------------------|
| | Lote 1 | Lote 2 | • |
| рН | 10,5 | 9,8 | 6-9 |
| DQO (mg/L) | 1131 | 614,58 | 400 |

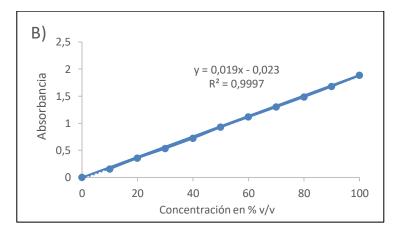
Fuente: Los autores.

5.5. CURVA DE CALIBRACIÓN PREPARADA A PARTIR DEL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA TEXTIL

Se realizaron curvas de calibración a partir de una muestra de agua residual (lote 1 y 2), para determinar una relación lineal entre la magnitud de la absorbancia y las concentraciones (%v/v) del agua residual que contiene los colorantes. En las Figuras 13 y 14 se muestra los ajustes de los datos experimentales a una línea recta, obteniéndose factores de correlación (R²) a 0,99 para los lotes 1 y 2 a los distintos pH; lo que evidencia la relación directa entre las concentraciones de los colorantes presentes en el agua residual y su absorbancia independiente del pH.

Figura 13. Curva de calibración preparada a partir de una muestra de agua residual (lote 1): A) pH 10,50, B) pH 7,00, C) pH 4,00.





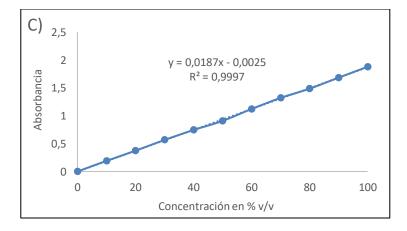
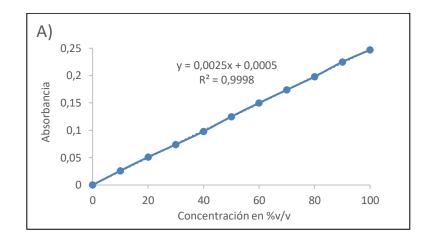
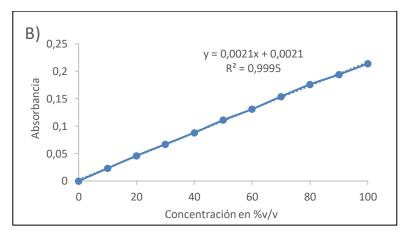
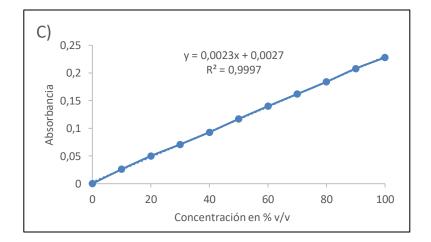


Figura 14. Curva de calibración preparada a partir de una muestra de agua residual (lote 2): A) pH 9,8, B) pH 7,00, C) pH 4,00.







5.6. EL ANÁLISIS DEL CRECIMIENTO DEL SISTEMA DE *Chlorella* sp., VIVA EN SUSPENSIÓN Y LA REMOCIÓN DE LOS COLORANTES PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL.

5.6.1. Crecimiento de la microalga en presencia del agua residual coloreada y nutrientes. En la Figura 15 se observa una inhibición completa del crecimiento de *Chlorella* sp., en presencia de agua residual y medio de cultivo a diferentes pH (lote 1). Similar comportamiento ocurre para el caso de la muestra del lote 2 (Figura 16).

Figura 15. Curvas de crecimiento de *Chlorella* sp., viva en suspensión en la mezcla de colorantes presentes en el agua residual para el lote 1 medidos a una λ de 284 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.

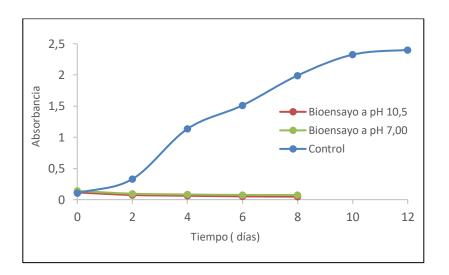
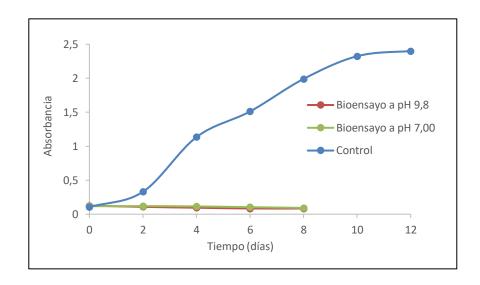


Figura 16. Curvas de crecimiento de *Chlorella* sp., viva en suspensión en la mezcla de colorantes presentes en el agua residual para el lote 2 medidos a una λ de 618 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.



Fuente: Los autores.

A pesar de la presencia de nutrientes en ambos casos, factor fundamental para el desarrollo de su ciclo normal de vida, para este sistema, los colorantes fueron una de las sustancias que contribuyeron a la inhibición del crecimiento de la microalga comparándolo con el resultado obtenido del bioensayo sin colorante (control). Una explicación que justifica este comportamiento es que los colorantes presentes en el agua residual reducen considerablemente la penetración de la luz al sistema, lo cual es un factor determinante ya que influye en la productividad del cultivo; como consecuencia se disminuye la actividad metabólica reduciendo así la velocidad de crecimiento de la microalga [2].

El efecto de inhibición del crecimiento de la población microalgal también pudo ser causada por los agentes tóxicos presentes en el agua residual, como los metales pesados que se encuentran presentes en algunos colorantes, agentes surfactantes como fenoles, sales como NaCl y Na₂SO₄ (provenientes del teñido), compuestos orgánicos como solventes clorados (provenientes del lavado y la limpieza de

máquinas) y aniones tóxicos como el sulfuro (presente en algunos colorantes), los cuales interfieren en la actividad enzimática y celular de la microalga [92] [93]. En el trabajo realizado por Barrios et al [94], usando la microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, analizaron la toxicidad de muestras de agua residual (a la entrada y salida de los sistemas de tratamiento) de cuatro de las empresas más representativas del sector textil. Los resultados presentaron niveles de toxicidad bastante altos; donde el agua antes de la planta de tratamiento tuvo una dosis letal de 1,74%. De igual manera, las muestras de las salidas de los sistemas de tratamiento mostraron valores de toxicidad significativamente altos (3,5%).

Se ha establecido que el rango óptimo de pH de un medio de cultivo para que un microorganismo pueda tener un crecimiento normal, debe estar entre 6-8 (preferiblemente más cercanos o iguales a 7), ya que a pH más ácidos o más alcalinos pueden generar efectos inhibitorios sobre estos organismos vivos [10]. Este parámetro explicaría por qué el agua residual al tener un pH inicial de 10,5 y 9,8, para las muestras de los lotes 1 y 2 respectivamente, contribuyó también a una inhibición del crecimiento de *Chlorella* sp., sin embargo, al ajustar el pH a 7 en las muestras de ambos lotes, la microalga siguió presentando el mismo comportamiento. Esto indica que este factor no solamente afecta el ciclo normal de vida de *Chlorella* sp., sino también otras sustancias tóxicas presentes en el agua residual textil.

5.6.2. Remoción de los colorantes presentes en el agua residual empleando el sistema de la microalga *Chlorella* sp., viva en suspensión. A pesar de que la microalga viva en suspensión sufrió una inhibición total en el crecimiento, no hubo impedimentos para que *Chlorella* sp., realizara la decoloración del agua residual a través del mecanismo de bioadsorción. En las Figuras 17 y 18 se pueden observar que las curvas muestran inicialmente un desplazamiento lento de las moléculas de los colorantes hacia la superficie de la microalga hasta el segundo día, siendo un

poco más rápido en el lote 2. Luego se presenta una inflexión hasta que se hace constante a los 8 días en ambas muestras de los lotes 1 y 2, en los dos pH usados en este estudio. A los 8 días, *Chlorella* sp., viva logró remover los colorantes en un 10,17 y 12,02% a los pH 10,5 y 7,00 respectivamente para el lote 1 y un 11,73 y 16,39% a pH 9,8 y 7,00 respectivamente para el lote 2 (Figura 17 y 18).

Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que en el agua residual textil se encuentran varios componentes (lote 1 de mayor concentración que el lote 2), donde se presenta una competencia entre varias moléculas (aditivos, compuestos inorgánicos, orgánicos y colorantes) que son desplazadas con una rapidez que dependen de la atracción por fuerzas electrostáticas de los grupos funcionales (amino, hidroxilo, carboxilo, fosfatos y sulfatos) que se encuentran en la superficie celular de *Chlorella* sp. [64]. Otro factor que afecta la rapidez es el tamaño molecular, siendo los colorantes voluminosos, comparados con los otros componentes del agua residual, los que logran bajas velocidades, como ocurre en el lote 1.

Figura 17. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., viva en suspensión para el Lote 1 medidos a una λ de 284 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.

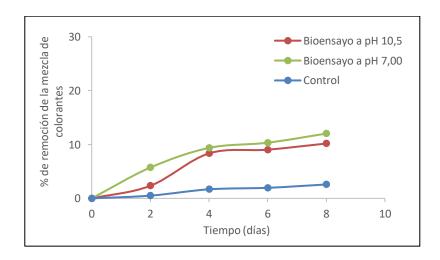
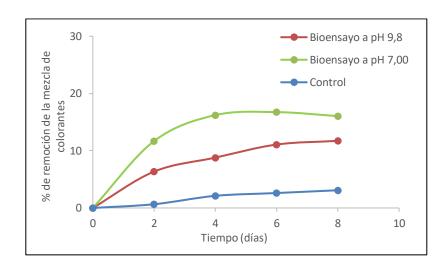


Figura 18. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., viva en suspensión para el Lote 2 medidos a una λ de 618 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.



Los resultados indicaron una baja remoción de los colorantes para los dos lotes, debido a la mínima población microalgal, pero se alcanzó a obtener una remoción significativamente más alta a pH neutro, debido a que presentan un pH cercano al del hábitat natural de *Chlorella* sp. En un estudio realizado por El-Kassas y Mohamed [72], lograron obtener mayores rangos de remoción de colorantes en aguas residuales textiles del 71,16-76,32% por *Chlorella vulgaris*, pero los parámetros de pH y DQO obtenidos por estos investigadores tenían valores inferiores a los generados en este estudio.

Es importante mencionar que las microalgas por lo general empiezan el proceso de remoción de los colorantes por los grupos aromáticos, en donde se lleva a cabo una modificación de los radicales de los anillos con el propósito de desestabilizar a la molécula de los colorantes. Estas reacciones son favorables según el tipo y la cantidad de grupos funcionales presentes en la molécula del colorante y que por lo regular disminuye según la estabilidad de los mismos [6].

Por otro lado, se realizó un control a una muestra de agua residual que contenía los colorantes de los lotes 1 y 2 con el fin de determinar si ocurría remoción por efecto de la luz producida por las lámparas que iluminaban los bioensayos. A los 8 días, se presentó una remoción del 2,58 y 3,09% para el lote 1 y 2 respectivamente (Figura 17 y 18), lo que indica que la muestra de agua residual se vio ligeramente afectado por el proceso de fotodegradación, ya que representa cerca del 21,4% del proceso de remoción para el lote 1 y un 18,8% de remoción para el lote 2.

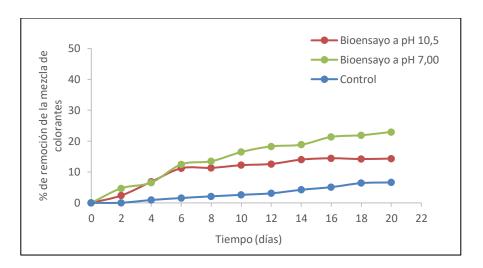
5.7. REMOCIÓN DE COLORANTES PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL (LOTE 1 Y 2) MEDIANTE EL SISTEMA DE *Chlorella* sp., VIVA INMOVILIZADA.

En un proceso de inmovilización se busca retener dentro y alrededor del material, la biomasa, para garantizar que sea eficiente en la remoción de colorantes. La inmovilización utilizando espuma de poliuretano es una opción para la aplicación de esta técnica, por sus características de baja toxicidad, alta porosidad, estabilidad térmica y de fácil operación [95].

El empleo de la microalga *Chlorella* sp., inmovilizada en discos de espuma de poliuretano, en contacto con el agua residual textil en presencia de nutrientes, a su pH inicial de 10,5 y 9,8 para los lotes 1 y 2 respectivamente y en ambos casos tratada hasta un pH 7,0, demostró un comportamiento de remoción reflejado en las curvas mostradas en la Figura 19 y 20. Como se esperaba en los primeros días, en ambos lotes, el proceso fue lento debido a que todos los componentes presentes en el agua residual textil tuvieron que superar la barrera de difusión del inmovilizante a través de los intersticios. Para el caso del lote 1 a un pH de 10,5, a partir del segundo día se observó un valor bajo de remoción de 2,39%. En los siguientes días se incrementó paulatinamente hasta que alcanzó un valor constante de 14,37% (día

20). Esto es debido a los mismos factores explicados en el ítem anterior (5.6.2), con el atenuante de que en este ensayo se obtuvo una mayor remoción debido a que la microalga inmovilizada, presentó mayor resistencia a concentraciones altas de compuestos tóxicos, generando un aumento en la concentración de la biomasa. Sin embargo, al variar el pH inicial a 7,0, después de dos días se logró una remoción de 4,73%, alcanzando un valor constante máximo de 22,98% al cabo de 20 días (Figura 19).

Figura 19. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., inmovilizada para el Lote 1 medidos a una λ de 284 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.

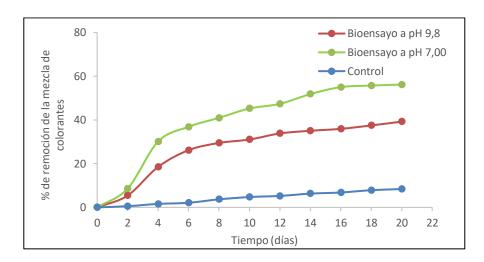


Fuente: Los autores.

Para los ensayos realizados al lote 2 y representados en las curvas de la figura 20, se puede notar que en el segundo día se presenta un falso ascenso rápido obteniendo mayores valores de remoción que todos los anteriores ensayos, con valores del 8,54 y 5,4% a pH 7,0 y 9,8 respectivamente, para luego presentarse una inflexión que conduce a incrementos de remoción moderados en el tiempo para ambas muestras. Finalmente, se obtuvo un valor constante del 56,15 y 39,2% a pH de 7,0 y 9,8 respectivamente, transcurridos los 20 días.

Por otro lado, el lote 2 presentó una remoción más elevada comparada con el lote 1, debido a que contiene una menor concentración de componentes, que favorecen una mejor difusión de los colorantes en los poros de la espuma de poliuretano, de manera que la superficie de la microalga no se satura y por tanto hay sitios activos disponibles donde se pueda adsorber más cantidad de moléculas de colorantes [96].

Figura 20. Curvas que muestran el porcentaje de remoción de colorantes utilizando *Chlorella* sp., inmovilizada para el Lote 2 medidos a una λ de 618 nm y a una temperatura de 27 \pm 2°C.



Fuente: Los autores.

El mayor porcentaje de remoción de colorantes presentes en el agua residual fue favorecida a pH 7,00 para los dos lotes, a causa de que el valor de pH es cercano al del hábitat natural de *Chlorella* sp., y en este no se sufre ningún estrés metabólico. Comparando los resultados del presente estudio, con los obtenidos por Chu et al [80], quienes estudiaron el uso de *Chlorella* vulgaris inmovilizada en 2% de alginato de sodio para eliminar colorantes de un efluente textil a un pH inicial de 8,4, lograron un porcentaje de remoción del 48,7%, siendo menor la remoción para el lote 1, pero mayor para el lote 2.

La espuma de poliuretano es un polímero sintético y termoestable sintetizado por la mezcla del poliol y el isocianato, los cuales no son degradados por las microalgas y simplemente son empleados como matriz porosa para facilitar la transferencia de moléculas de colorantes hasta llegar a tener contacto con la superficie de *Chlorella* sp., dando inicio al proceso de bioadsorción [97]., donde los sitios activos presentan cargas sobre la superficie de la microalga, que favorece las atracciones electrostáticas con las moléculas de los colorantes de carga opuesta, ocasionando de esta manera, un mayor porcentaje de remoción, que se refleja en una disminución en la concentración del agua residual [98].

Se realizó un control (disco de espuma de poliuretano sin *Chlorella* sp.), con el fin de conocer su efecto en la remoción de los colorantes. Al realizar el seguimiento durante los 20 días, hubo un ligero porcentaje de remoción del 6,62% y 8,36% para el lote 1 y 2, respectivamente (Figura 19 y 20), lo cual podría explicarse debido a la baja difusión entre las moléculas de los colorantes en la superficie de la matriz [97].

Luego del proceso de remoción de colorantes, se evaluó la cantidad de biomasa retenida por los discos de espuma de poliuretano. Los resultados obtenidos mostraron que *Chlorella* sp., presentó para el lote 1 un peso equivalente a 1,19 y 1,56 g a los pH 10,5 y 7,00, respectivamente y para el lote 2, se obtuvo un peso equivalente a 1,59 y 1,69 g a los pH 9,8 y 7,00, respectivamente (Tabla 4), lo cual permite asumir que hubo un ligero incremento en la biomasa, debido a que la matriz de espuma de poliuretano funciona como barrera entre los componentes del agua residual (moléculas de los colorantes, auxiliares, aditivos, impurezas) y la célula por lo que posibilita una mayor colonización de las microalgas en el interior del soporte, además el tamaño de los discos de espuma de poliuretano (5,0 cm de diámetro y 2,0 cm de grosor), proporcionaron elevadas áreas de superficie para la formación de biopelículas, lo que condujo a una relativa mayor biomasa interna [78] [96].

Tabla 4. Valores del peso seco de la microalga inmovilizada en espuma de poliuretano para los dos lotes después del proceso de remoción de los colorantes.

| | Lote 1 | | | | Lote 2 | | |
|---------|-------------|--------------|------------|---------|-------------|--------------|------------|
| | Peso del | Peso del | Peso de la | | Peso del | Peso del | Peso de la |
| | soporte sin | soporte | biomasa | | soporte sin | soporte | biomasa |
| | inmovilizar | inmovilizado | seca (g) | | inmovilizar | inmovilizado | seca (g) |
| | (g) | (g) | | | (g) | (g) | |
| pH 10,5 | 0,515 | 1,70 | 1,19 | pH 9,8 | 0,46 | 2,05 | 1,59 |
| pH 7,00 | 0,53 | 2,09 | 1,56 | pH 7,00 | 0,47 | 2,16 | 1,69 |

Fuente: Autores.

Para comprobar si se presentó o no alguna degradación de los colorantes presentes en las muestras de agua residual de los lotes 1 y 2, usando *Chlorella* sp., inmovilizada, se realizaron caracterizaciones por espectroscopia UV-Vis. Después del tratamiento, se observaron espectros de menor intensidad comparado con el inicial., sin embargo, no se presentaron cambios en cuanto a la desaparición de las bandas de absorción o aparición de nuevas señales debido a la presencia de metabolitos o aparición de nuevos compuestos producto de la degradación de los colorantes para las muestras a los distintos pH (Figura 21 y 22). Por lo tanto, los resultados indican que la remoción de los colorantes por *Chlorella* sp., se atribuyen a procesos de adsorción durante todo el tratamiento [99].

Figura 21. Espectro UV-Vis del efluente textil antes y después del proceso de remoción por *Chlorella* sp., inmovilizada en espuma de poliuretano para el Lote 1 a pH 10,5 y 7,00.

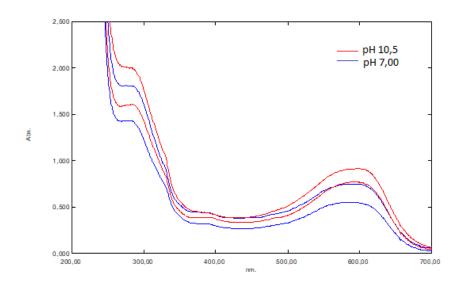
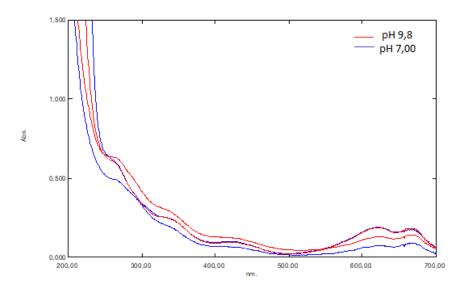


Figura 22. Espectro UV-Vis del efluente textil antes y después del proceso de remoción por *Chlorella* sp., inmovilizada en espuma de poliuretano para el Lote 2 a pH 9,8 y 7,00.



En el Cuadro 3, se comparan los resultados de los porcentajes de remoción de colorantes presentes en efluentes textiles a partir de distintos microorganismos inmovilizados en diferentes soportes reportados en la literatura. Con base a estos datos, se puede observar que para los lotes 1 y 2, se obtuvieron los valores más bajos en los porcentajes de remoción; sin embargo, hay que considerar la influencia de varios factores, como la química superficial de los microorganismos empleados, la variedad de estructuras químicas de los colorantes presentes en los efluentes textiles y la influencia de los parámetros fisicoquímicos. A pesar de que estos grupos de microorganismos presentan una mayor remoción, la aplicación de *Chlorella sp.*, se favorece debido a su excelente potencial en la remoción de colorantes.

Cuadro 3. Porcentajes de remoción de colorantes presentes en efluentes textiles a partir de distintos microorganismos inmovilizados en diferentes soportes.

| Microorganismo | Soporte | % de remoción | Referencia |
|---|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| Consorcio fúngico | Fibra de polietileno | 78% | [100] |
| Bacteria <i>Lysinibacillus</i> sp. | Loofa | 50% | [101] |
| Hongo <i>Penicillium glabrum</i> | Esponja polimérica macroporosa | 78,8% | [102] |
| Consorcio de la bacteria <i>B.</i> laterosporus y el hongo <i>G.</i> geotrichum | Esponja de acero inoxidable | 93% | [97] |
| Microalga <i>chlorella</i> sp. | Espuma de poliuretano | 22,98% (lote 1) y 56,15% (lote 2) | Este trabajo |
| Fuente: Los autores. | | | |

5.8. REMOCIÓN DE COLORANTES PRESENTES EN UN AGUA RESIDUAL UTILIZANDO EL SISTEMA DE LA MICROALGA *Chlorella* sp., NO VIVA.

El pH y la cantidad de adsorbente son dos de los factores determinantes al momento de efectuar los ensayos que involucren la remoción de colorantes, ya que pueden afectar la interacción de los grupos funcionales superficiales del adsorbato y el adsorbente, además, porque permiten establecer mejores condiciones en las áreas de contacto para generar una mayor accesibilidad a los sitios activos de retención de los colorantes sobre la superficie del adsorbente [103].

En las Tablas 5 y 6 se observa el efecto del pH y la cantidad de adsorbente sobre el porcentaje de remoción aparente. Para el lote 1 (Tabla 5), se muestra que la mayor remoción de colorantes, se obtuvo a 50 mg de biomasa y a un pH de 4,00 con un valor del 19,3%. A pesar de que se incrementó la cantidad de biomasa a pH 4, no se presentó un aumento significativo en la remoción de los colorantes debido a las interacciones adsorbente-adsorbente como la aglomeración o agregación, lo que resultó en una disminución en los sitios activos [104].

Para el lote 2 (Tabla 6), se aprecia que el porcentaje de remoción para la mezcla de los colorantes aumenta gradualmente a medida que se incrementa la cantidad del adsorbente y que alcanza el valor máximo de remoción a 75 mg y a un pH de 4,00 con un valor del 62,5%. De lo cual se deduce que para una mayor cantidad de biomasa independiente de la concentración de colorantes, se presenta un incremento en la superficie de contacto del material, lo que facilita una mayor disponibilidad de sitios activos y de esta manera se produzca una mayor remoción de las moléculas de colorantes [105].

Tabla 5. Remoción aparente de los colorantes utilizando microalga *Chlorella* sp., no viva para el lote 1.

| Ensayo | рН | Masa (mg) | %R (lote1) |
|--------|----------------|-----------|------------|
| 1 | 4 | 50 | 19,3 |
| 2 | 5 | 50 | 9,9 |
| 3 | 8 | 50 | 3,6 |
| 4 | 10,5 (inicial) | 50 | 0,0 |
| 5 | 4 | 75 | 7,8 |
| 6 | 5 | 75 | 3,4 |
| 7 | 8 | 75 | 1,5 |
| 8 | 10,5 (inicial) | 75 | 0,0 |
| 9 | 4 | 100 | 12,0 |
| 10 | 5 | 100 | 5,5 |
| 11 | 8 | 100 | 0,5 |
| 12 | 10,5 (inicial) | 100 | 0,0 |

Tabla 6. Remoción aparente de los colorantes utilizando microalga *Chlorella* sp., no viva para el lote 2.

| Ensayo | рН | Masa (mg) | %R (lote2) |
|--------|---------------|-----------|------------|
| 1 | 4 | 25 | 28,0 |
| 2 | 6 | 25 | 12,0 |
| 3 | 9,8 (inicial) | 25 | 0,0 |
| 4 | 4 | 50 | 50,0 |
| 5 | 6 | 50 | 22,0 |
| 6 | 9,8 (inicial) | 50 | 0,0 |
| 7 | 4 | 75 | 62,5 |
| 8 | 6 | 75 | 25,0 |
| 9 | 9,8 (inicial) | 75 | 0,0 |

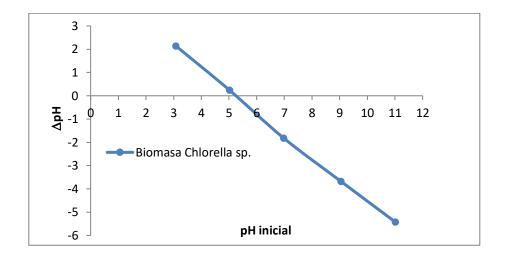
En función de lo anterior, se escogieron 50 mg para el lote 1 y 75 mg para el lote 2 a un pH de 4,00 para realizar los ensayos posteriores.

5.8.1. Caracterización fisicoquímica de la biomasa *Chlorella* sp., no viva. Para comprender el mecanismo de adsorción y cómo influye el efecto del pH, se realizaron dos caracterizaciones fisicoquímicas al bioadsorbente: punto de carga cero (PCC) y método de Boehm.

El valor obtenido del PPC para la biomasa *Chlorella* sp., fue de 5,25 unidades de pH (Figura 23). Esto implica que para valores de pH mayores que el PCC la superficie tendrá un predominio de cargas negativas, mientras que a valores de pH menores que el PCC se tendrá una superficie con predominio de cargas positivas.

Por otro lado, con el método de Boehm se pudo conocer la concentración superficial de los sitios ácidos y básicos presentes en la biomasa de *Chlorella* sp., donde a partir de los cálculos correspondientes, se obtuvieron 0,86 mmoles/g de sitios ácidos y 0,02 mmoles/g de sitios básicos. Estos valores justifican el resultado obtenido en la prueba del punto de carga cero, demostrando de esta forma que la superficie de la microalga es de carácter ácido.

Figura 23. Curva que representa la determinación del punto de carga cero de la microalga *Chlorella* sp.



A partir de la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), se pueden identificar los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente; donde se ha reportado que para la microalga *Chlorella* sp., las bandas más sobresalientes corresponden a grupos funcionales carboxilo y fosfato [106]. Por tanto, los sitios ácidos obtenidos a partir del método de Boehm pueden ser principalmente atribuidos a grupos carboxílicos y/o fosfatos, los cuales son los probables sitios de unión con las moléculas de los colorantes.

Para entender el posible mecanismo de adsorción, también es necesario conocer la naturaleza de los colorantes presentes en el agua residual. De acuerdo a la información que se tiene de las muestras, se ha encontrado que los colorantes presentes se pueden clasificar como reactivos ya que son ampliamente utilizados por las industrias del sector textil en Colombia, más específicamente para el teñido de telas de algodón [107]. Tomando como modelo base una molécula típica de colorante reactivo (Cuadro 1), ésta se encuentra constituida por tres elementos: el grupo cromóforo ("azo" o antraquinónico), el grupo o sistema reactivo (clorotriazina,

fluorotriazina, fluorocloropirimidina, cloropirimidina, vinilsulfona) y uno o más grupos sustituyentes (sulfonatos de sodio) [31].

Teniendo en cuenta esta información se logró dar una explicación a la baja o nula remoción de colorantes que se obtuvo. Al tener inicialmente el agua residual textil un pH de 10,5 y 9,8 para los lotes 1 y 2 respectivamente (pH>5,25), la superficie de la biomasa de *Chlorella* sp., presenta una carga negativa neta, lo que impide que las moléculas de colorantes que contienen en su estructura grupos aniónicos (sulfonatos), puedan ser adsorbidas. En cambio, cuando se realizaron ensayos de remoción a pH 4,0 en ambos lotes (pH<5,25), la superficie de la biomasa de la microalga adquiere un exceso de cargas positivas debido a la protonación de los grupos carboxilo y fosfatos presentes, permitiendo la remoción de los colorantes cargados negativamente a través de las interacciones electrostáticas entre cargas opuestas (Figura 24) [51][108].

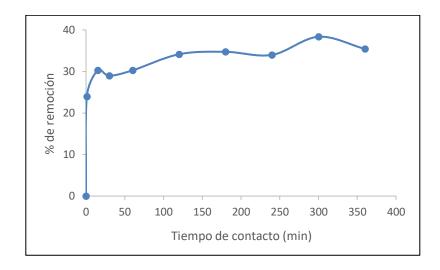
Figura 24. Modelo que presenta el mecanismo de atracción electrostática entre las moléculas de los colorantes y la superficie de la biomasa de *Chlorella* sp.

5.8.2. El análisis de la pseudocinética de adsorción utilizando un sistema de microalga *Chlorella* sp., no viva en presencia del agua residual textil (lote 1 y 2). Los resultados de adsorción de la mezcla de colorantes presentes en el agua residual utilizando la biomasa de la microalga no viva para el lote 1, se muestran en la Tabla 7 y se representa en la Figura 25. Inicialmente se presentó una rápida adsorción de las moléculas que se encuentran en la muestra de agua residual textil, debido a que existe mayor cantidad de sitios activos libres en la biomasa. Transcurrido un tiempo relativamente corto, la curva muestra una inflexión, en donde dichos lugares son saturados por las moléculas de los colorantes hasta alcanzar el equilibrio a los 120 minutos, obteniendo una remoción del 34,1% [109]. Como se comentó anteriormente, este comportamiento fue producto de la interacción de todas las moléculas cargadas negativamente (pequeñas y voluminosas) presentes en el agua residual textil hacia la superficie de *Chlorella* sp., con exceso de cargas positivas.

Tabla 7. El porcentaje de remoción volumétrico de la mezcla de colorantes utilizando microalga *Chlorella* sp., no viva para el lote 1.

| % R (lote 1) |
|--------------|
| 0 |
| 23,9 |
| 30,2 |
| 29,0 |
| 30,2 |
| 34,1 |
| 34,7 |
| 34,0 |
| 38,3 |
| 35,4 |
| |

Figura 25. Perfil cinético del porcentaje de remoción de la mezcla de colorantes por la microalga *Chlorella* sp., a pH 4,00 para el lote 1.



En un trabajo realizado por Pathak et al. [110], usando la microalga *Chlorella pyrenoidosa* como biosorbente para eliminar el colorante azul de metileno presente en un efluente textil, se obtuvo una remoción del 91% a un tiempo de equilibrio de 45 minutos. En otro estudio, se utilizó la microalga *Spirogyra* sp., para la eliminación del colorante reactivo (Synozol) presente en un agua residual textil, los cuales mostraron una remoción del colorante del 85% después de 18h de contacto [111].

Los resultados experimentales de adsorción medidos a distintos intervalos de tiempo, fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, para analizar el comportamiento del proceso de adsorción; en la Tabla 8 se muestran los valores de los parámetros cinéticos y los R² obtenidos de los diferentes modelos empleados para el lote 1.

Los ajustes a los modelos cinéticos se representan en la Figura 26; en el cual se puede observar que los datos experimentales no mantienen una linealidad con los modelos de pseudo primer orden, Elovich y difusión intrapartícula y dado los bajos coeficientes de correlación obtenidos, no describen el proceso de cinética de adsorción. Por otro lado, con el modelo de pseudo segundo orden, los datos de adsorción mantienen su perfil lineal durante todo el periodo de tiempo, además presenta el mayor valor del coeficiente de correlación (R²=0,9951), lo que sugiere la aplicabilidad de este modelo. Esto indica que el proceso se rige por la adsorción química o quimisorción, en el que participan fuerzas de atracción de las cargas entre las moléculas de los colorantes y los grupos funcionales principalmente constituidos por grupos carboxilos y fosfatos protonados en la superficie de la biomasa *Chlorella* sp., [112,113].

Tabla 8. Valores de los parámetros cinéticos en la adsorción de la mezcla de los colorantes utilizando *Chlorella* sp., no viva para el lote 1.

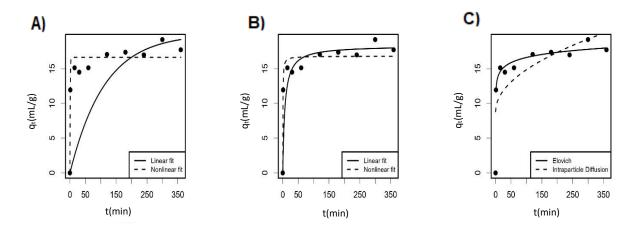
| | Ps | seudo primer orden | |
|-----------------------------------|---|--|------------------|
| | pseudo q _e (mL·g ⁻¹) | k ₁ (min ⁻¹) | R ² |
| Ajuste lineal | 20,0 | 0,00892(149) | 0,7992 |
| Ajuste no lineal | 16,6(5) | 1,27(33) | 0,9349 |
| | Pse | eudo segundo orden | |
| | pseudo q _e (mL⋅g ⁻¹) | $k_2 (g \cdot mL^{-1} \cdot min^{-1})$ | R^2 |
| Ajuste lineal Ajuste no lineal | 18,3(5) 16,8(5) | 0,00810(610) 0,135(56) | 0,9951 0,9433 |
| | | Elovich | |
| | B (mL⋅g ⁻¹) | α (mL·g ⁻¹ ·min ⁻¹) | R ² |
| | 5,89(42,7)×10 ⁴ | 0,934(129) | 0,8826 |
| | Dif | usión intrapartícula | |
| | С | $k_p (mL \cdot g^{-1} \cdot min^{1/2})$ | R^2 |
| | 8,82(2,16) | 0,603(189) | 0,5602 |

Fuente: Los autores.

En el caso de la cinética de adsorción para el lote 2, no se presentó un comportamiento típico, ya que la muestra que contenía los colorantes, se removió completamente, por lo que no se alcanzó el equilibrio. Una explicación de este

hecho, se debe a que el agua residual textil contenía una baja concentración de sus componentes incluyendo los colorantes, por lo que hubo una mayor disponibilidad de los sitios activos del adsorbente para retener la cantidad de moléculas de colorantes. Lo que no sucedió con la cinética de adsorción del lote 1, ya que el agua residual textil presentó una mayor concentración de moléculas tanto de colorantes como de otros componentes (aditivos, auxiliares e impurezas) que competían por los sitios activos, de manera que el bioadsorbente se saturó [114].

Figura 26. Cinética de remoción para la mezcla de los colorantes en la biomasa de *Chlorella* sp., no viva para el lote 1: A) pseudo primer orden, B) pseudo segundo orden y C) Elovich y difusión intrapartícula.



Fuente: Los autores.

En la Tabla 9, se comparan los resultados de los parámetros cinéticos de la biomasa de *Chlorella* sp., con la reportada para distintos tipos de adsorbentes en la remoción de colorantes textiles. A partir de estos datos, se puede observar que, para el presente estudio, se obtuvo los valores más bajos de los parámetros cinéticos, los cuales pueden ser justificados si se tiene en cuenta que la muestra empleada en este trabajo es un efluente real tomado de una industria textil y que contiene varios componentes, tales como mezcla de colorantes con estructuras químicas

desconocidas, mientras que las muestras usadas en estas investigaciones solo contienen un colorante.

Tabla 9. Parámetros cinéticos de diferentes adsorbentes para la remoción de colorantes utilizados en la industria textil.

| Absorbente | Adsorbato | Modelo cinético | q _e (mg/g) | K acorde al modelo | R² | Referencia |
|--|---|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--------------|
| Residuo de trigo modificado | Colorante rojo reactivo 24 | PSO | 41,81 | 0,02338 | 0,999 | [115] |
| Quitosano | Colorante rojo directo 23 | PSO | 169 | 0,005 | 0,999 | [116] |
| Carbón activado a partir de residuos de palma | Colorante comercial reactivo textil (BRSM) | PSO | 57,34 | 0,0001 | 0,992 | [117] |
| Lodo activado | Colorante rojo remazol | PPO | 82,86 | 0,101 | 0,99 | [118] |
| Biomasa <i>Chlorella</i> sp. | Agua residual textil (lote 1) | PSO | 18,3 mL/g | 0,0081 | 0,995 | Este trabajo |

^{*}PSO: pseudo segundo orden; PPO: pseudo primer orden. **Fuente:** Los autores.

5.8.3. Pseudoisotermas de adsorción para las muestras de los lotes 1 y 2. La capacidad de adsorción de la biomasa *Chlorella* sp., para remover colorantes en el agua residual se evaluó mediante las pseudoisotermas de adsorción que permitieron observar la interacción entre el soluto y el absorbente. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isotermas de adsorción más conocidos: modelo de Langmuir y modelo de Freundlich, los cuales se representan en la Figura 27 y 28 para los lotes 1 y 2 respectivamente.

Figura 27. Curvas que representan los ajustes a los modelos de isotermas de adsorción para la mezcla de colorantes usando biomasa de *Chlorella* sp., no viva para el lote 1: A) ajuste al modelo lineal de isoterma de adsorción experimental, B) ajuste al modelo lineal de Freundlich, C) ajuste al modelo lineal de Langmuir.

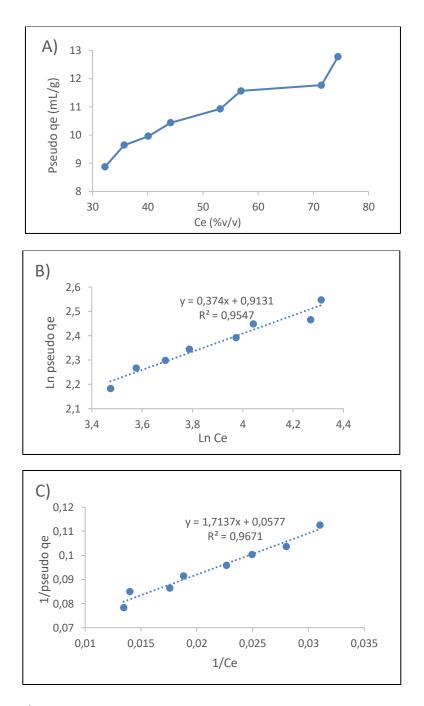
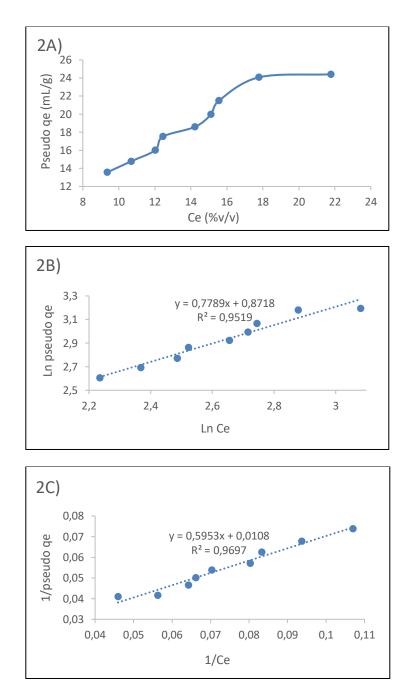


Figura 28. Curvas que representan los ajustes a los modelos de isotermas de adsorción para la mezcla de colorantes en biomasa de *Chlorella* sp., no viva para el lote 2: A) ajuste al modelo lineal de isoterma de adsorción experimental, B) ajuste al modelo lineal de Freundlich, C) ajuste al modelo lineal de Langmuir.



En la Tabla 10, se muestran los valores obtenidos de los parámetros de estos modelos para los lotes 1 y 2; donde para determinar el modelo de isoterma que mejor se ajustara a los datos de equilibrio experimentales, se comparó sus coeficientes de correlación. Los valores de R² para las isotermas de Langmuir y Freundlich del lote 1 fueron 0,9671 y 0,9547 respectivamente. De igual manera, para el lote 2, se obtuvieron valores de R² iguales a 0,9697 y 0,9519 para las isotermas de Langmuir y Freundlich respectivamente. Esto indica que la isoterma de Langmuir se ajusta ligeramente mejor al proceso de adsorción que la isoterma de Freundlich para los dos lotes. Por tal motivo, se puede asumir que la biomasa de *Chlorella* sp., muestra un carácter homogéneo en su superficie y en el que la adsorción ocurre en sitios activos idénticos, que estimulan la formación de una monocapa de moléculas de colorantes, debido a las interacciones químicas [119].

Se obtuvo del modelo propuesto por Langmuir, una capacidad máxima de la biomasa de *Chlorella* sp., del 17,33 y 92,59 mL/g para el lote 1 y 2, respectivamente; los cuales se compararon con distintos tipos de adsorbentes en la remoción de colorantes textiles (Cuadro 4). Según los datos presentados, en general, la capacidad máxima de adsorción de la biomasa *Chlorella* sp., para los dos lotes, es una de las más altas entre los adsorbentes reportados.

Con respecto al parámetro (K_L), presentó valores de 0,034 para el lote 1 y 0,018 para el lote 2 y junto a la concentración inicial del adsorbato (100 %v/v de agua residual), se utilizaron para obtener los resultados del factor de separación o parámetro de equilibrio adimensional (R_L), que indica si el proceso de adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$), desfavorable ($R_L > 1$) o irreversible ($R_L = 0$) [55]. A partir de los cálculos correspondientes, se obtuvieron R_L equivalentes a 0,227 y 0,357 para el lote 1 y 2 respectivamente. Lo anterior muestra que el proceso de adsorción favoreció ambos lotes. Sin embargo, para la muestra del lote 1, se presentó una mejor adsorción, debido a que el valor de R_L fue menor con respecto al obtenido en la muestra del lote 2.

Tabla 10. Resultados de los parámetros de las isotermas en el proceso de adsorción de la mezcla de los colorantes con *Chlorella* sp., no viva para los lotes 1 y 2.

| | ls | oterma de Freundlich | |
|------------------|-------------------------------|---|--------------------------|
| | K _F (mL/mL) | 1/n | R ² |
| Lote 1 | 2,49 | 2,67 | 0,9547 |
| Lote 2 | 2,39 | 1,28 | 0,9519 |
| | | | |
| | | | |
| | ls | soterma de Langmuir | |
| | ls q _{máx} (mL/g) | soterma de Langmuir K _L (mL/mL) | R^2 |
| Lote 1 | | | R ² 0,9671 |
| Lote 1 Lote 2 | q _{máx} (mL/g) | K∟ (mL/mL) | |

Cuadro 4. Comparación de las capacidades máximas de adsorción de diferentes adsorbentes en la remoción de distintos colorantes textiles.

| Absorbente | Adsorbato | q _{máx.} (mg/g) | Referencia |
|--|--|--|-----------------|
| Biomasa del alga S. myriocystum | Fucsina ácida | 9,9 | [120] |
| Carbón activado a partir de residuos de palma | Colorante comercial reactivo textil (BRSM) | 37,04 | [117] |
| Cáscara de plátano | Naranja g | 20,90 | [121] |
| Carbón activado a partir de tallos de brócoli | Azul ácido 74 | 312,5 | [122] |
| Biochar modificado | Rojo reactivo 195A | 27,03 | [123] |
| Salvado de trigo | Rojo Congo | 22,73 | [124] |
| Quitosano | Rojo reactivo 195 | 82,1 | [125] |
| Biomasa de la microalga Chlorella sp. | Mezcla de colorantes en un agua residual textil | Lote1: 17,33 mL/g Lote2: 92,59 mL/g | Este trabajo |
| Fuente: Los autores. | | | |

5.8. EL ANÁLISIS DE LA DQO USANDO *Chlorella* sp., EN LA REMOCIÓN DE COMPONENTES DE UN AGUA RESIDUAL TEXTIL

Los experimentos realizados mostraron que los bioensayos empleando microalga no viva para el lote 2, generó el mayor porcentaje de remoción; razón por la cual, se seleccionó para evaluar la eficiencia del proceso. La Tabla 11 muestra el resultado obtenido del análisis de DQO antes y después de llevar a cabo el bioensayo.

Tabla 11. Resultado del análisis de DQO antes y después de llevar a cabo el bioensayo con la microalga *Chlorella* sp., no viva.

| Parámetro | | Lote 2 | | |
|------------|------------|----------|-------|--|
| | V. Inicial | V. final | % R | |
| DQO (mg/L) | 614,58 | 156,8 | 74,5% | |

Fuente: Los autores.

El valor final de DQO para el lote 2 fue de 156,8 mg/L de O₂, luego del tratamiento con la biomasa no viva. Esto muestra un porcentaje de remoción de la carga orgánica total del 74,5%, por lo que se permitió reducir los valores iniciales hasta valores por debajo del límite permitido por la legislación colombiana.

6. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la remoción de colorantes presentes en un agua residual, empleando la microalga Chlorella sp., en donde el tratamiento para el lote 2 con la biomasa no viva fue el más eficiente, con una remoción completa de los colorantes, frente al 56,15% en el caso de utilizar la microalga inmovilizada y el 16,39% de remoción empleando la microalga viva en suspensión. De igual manera, para el lote 1 se obtuvo el tratamiento más eficiente utilizando biomasa no viva, con una remoción del 34,1%, frente al 22,98% en el caso de utilizar la microalga inmovilizada y el 12,02% de remoción empleando la microalga viva en suspensión.
- El tratamiento con la microalga Chlorella sp., viva inmovilizada obtuvo los mejores resultados de remoción con respecto al tratamiento utilizando microalga viva en suspensión, debido a su mayor resistencia a concentraciones altas de compuestos tóxicos, incremento en la actividad metabólica y aumento en la concentración de la biomasa.
- La microalga Chlorella sp., en los tres sistemas utilizados (viva en suspensión, viva inmovilizada en discos de espuma de poliuretano y no viva), presentó una remoción de los colorantes por el proceso de bioadsorción.
- El proceso de remoción para los tres tratamientos empleados depende de la variación del pH, debido a que puede afectar la interacción de los grupos funcionales superficiales de las moléculas de los colorantes con la microalga.

- La evaluación de la cinética para el lote 1 mostró un adecuado ajuste al modelo de pseudo segundo orden, por tal motivo, el proceso de adsorción puede llevarse a cabo por quimisorción. Para el lote 2, no mostró un comportamiento cinético normal.
- Los datos experimentales de adsorción de la mezcla de colorantes (lotes 1 y 2)
 en el equilibrio por la biomasa de *Chlorella* sp., pueden ser descritos por la
 isoterma de Langmuir, debido a lo anterior, el proceso de adsorción ocurre en
 una monocapa y donde la superficie del adsorbente es homogénea.
- El lote 2 mostró los mayores porcentajes de remoción para los tres tratamientos empleados con respecto al lote 1, debido a la diferencia en la concentración de sus componentes incluyendo los colorantes presentes en el agua residual.

7. RECOMENDACIONES

Conforme a los resultados obtenidos en el presente proyecto, se sugiere para una próxima investigación, tener en cuenta lo siguiente:

- Llevar a cabo un estudio termodinámico para comparar su influencia en el proceso de remoción de los colorantes.
- Realizar un análisis comparativo entre la microalga no viva y modificada, teniendo en cuenta los factores más importantes de adsorción.
- Utilizar diferentes especies de microalgas para evaluar su efectividad en el proceso de remoción de los colorantes.

8. REFERENCIAS

- [1]. P.A. Carneiro.; G.A. Umbuzeiro.; D.P. Oliveira.; et al., *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 174, 694–699.
- [2]. E. Angulo.; G. Castellar.; E. Morales.; et al., *Prospectiva*, **2012**, 10, 53–60.
- [3]. R. V. Khandare and S.P. Govindwar, *Biotechnol. Adv.*, **2015**, 33, 1697–1714.
- [4]. ministerio de ambiente y desarrollo Sostenible, **2015**, 62.
- [5]. A. Srinivasan and T. Viraraghavan, *J. Environ. Manage.*, 2010, 91, 1915–1929.
- [6]. T. Fazal.; A. Mushtaq.; F. Rehman.; et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.*,2018, 82, 3107–3126.
- [7]. V. Khandegar and A.K. Saroha, *J. Environ. Manage.*, **2013**, 128, 949–963.
- [8]. A. Paz.; J. Carballo.; M.J. Pérez.; et al., *Chemosphere*, **2017**, 181, 168–177.
- [9]. V.A. Vacca.; E.R. Angulo.; D.M. Puentes.; et al., *Prospectiva*, **2017**, 15, 1–7.
- [10]. R.G. Saratale.; G.D. Saratale.; J.S. Chang.; et al., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2011**, 42, 138–157.
- [11]. A.M. Santos.; C. Martín-Sastre and Y. González-Arechavala, *An. mec. electr*, **2014**, 91, 20–28.
- [12]. M. Fomina and G.M. Gadd, *Bioresour. Technol.*, **2014**, 160, 3–14.
- [13]. M.A. Martínez and M. García, *Rev. Mex. Ing. Qum.*, **2012**, 11, 55–73.
- [14]. N. Sharif.; N. Munir.; S. Naz.; et al., *Origin of Algae and Their Plastids*, Elsevier Inc., **2017**.

- [15]. E. Christaki.; E. Bonos.; I. Giannenasa.; et al., *J. Sci. Food Agric.*, **2013**, 93, 5–11.
- [16]. G.J. Tortora.; B.R. Funke and C.L. Case, *Introducción a la microbiología*, Médica Panamericana, Buenos aires, 9th edn., 2007.
- [17]. S. Rangabhashiyam and P. Balasubramanian, *Bioresour. Technol. Reports*, **2019**, 5, 261–279.
- [18]. M.A. Borowitzka, Biology of Microalgae, Elsevier Inc., 2018.
- [19]. I. Levine and J. Fleurence, in *Microalgae in Health and Disease Prevention*, Academic Press, **2018**, pp. 1–10.
- [20]. R.A. Anderson, Maint. Cult. Biotechnol. Ind., 1996, 29-64.
- [21]. Y. Chisti, in *Microalgae in Health and Disease Prevention*, Academic Press, **2018**, pp. 11–21.
- [22]. M. Rizwan.; G. Mujtaba.; S.A. Memon.; et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.*,2018, 92, 394–404.
- [23]. T. Hirotsu and T. Otsuki, in *Algae Based Polymers, Blends, and Composites:*Chemistry, Biotechnology and Materials Science, Elsevier Inc., **2017**, pp. 531–564.
- [24]. J. Park.; T. Han.; C. Yarish.; et al., in *Microalgae in Health and Disease Prevention*, Elsevier Inc., **2018**, pp. 227–234.
- [25]. O.K. Agwa and G.O. Abu, *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, **2014**, 3, 1036–1047.
- [26]. M. Guamán and N. González, Catálogo de Microalgas y Cianobacterias de Agua Dulce del Ecuador, **2016**.
- [27]. F.D. John.; S.K. Kumar.; S. Mothil.; et al., 68th Annu. Sess. Indian Inst.

- Chem. Eng., 2015, 2, 4591.
- [28]. A. Kausar.; M. Iqbal.; A. Javed.; et al., J. Mol. Liq., 2018, 256, 395–407.
- [29]. M.T. Yagub.; T.K. Sen.; S. Afroze.; et al., Adv. Colloid Interface Sci., 2014, 209, 172–184.
- [30]. H. Ali, Water. Air. Soil Pollut., 2010, 213, 251–273.
- [31]. K. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, 2003.
- [32]. P. Mullai.; M.K. Yogeswari.; S. Vishali.; et al., in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents*, Elsevier B.V., **2016**, pp. 3–34.
- [33]. S.A. Paul.; S.K. Chavan and S.D. Khambe, *Int. J. Chem. Sci.*, **2012**, 10, 635–642.
- [34]. P.S. Kumar and A. Saravanan, in *Sustainable Fibres and Textiles*, Elsevier Ltd, **2017**, pp. 323–346.
- [35]. C.X.H. Su.; L.W. Low.; T.T. Teng.; et al., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 3618–3631.
- [36]. G. Mezohegyi.; F.P. van der Zee.; J. Font.; et al., *J. Environ. Manage.*, **2012**, 102, 148–164.
- [37]. A. Herrera.; M. Caldera and A. Peláez, J. Environ. Manage., 2019, 234, 237–244.
- [38]. D. Caviedes.; R. Muñoz.; A. Perdomo.; et al., *Ing. y Región*, **2015**, 13, 73.
- [39]. T. Tavangar.; K. Jalali.; M.A. Alaei Shahmirzadi.; et al., *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 216, 115–125.
- [40]. H. Wu.; W. Wang.; Y. Huang.; et al., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, 371, 592–602.

- [41]. H. Kusic.; M. Jovic.; N. Kos.; et al., J. Hazard. Mater., 2010, 183, 189–202.
- [42]. S. Bilinska, L., Blus, K., Gmurek, M., Ledakowicz, Chem. Eng. J., 2019, 358, 992–1001.
- [43]. C.Z. Liang.; S.P. Sun.; F.Y. Li.; et al., J. Memb. Sci., 2014, 469, 306–315.
- [44]. A. Ruíz, J. Eng. Technol., 2014, 3, 79.
- [45]. C.R. Holkar.; A.J. Jadhav.; D. V. Pinjari.; et al., *J. Environ. Manage.*, **2016**, 182, 351–366.
- [46]. M. Hernández.; E. Cristiani.; F. Martínez.; et al., *Environ. Sci. Pollut. Res.*,2015, 22, 10811–10823.
- [47]. B. Xin.; G. Chen and W. Zheng, Water Res., 2010, 44, 3565–3572.
- [48]. R. Khan.; P. Bhawana and M.H. Fulekar, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2013**, 12, 75–97.
- [49]. V. Katheresan.; J. Kansedo and S.Y. Lau, J. Environ. Chem. Eng., 2018, 6, 4676–4697.
- [50]. W. Li.; B. Mu and Y. Yang, *Bioresour. Technol.*, **2019**, 277, 157–170.
- [51]. G. Castellar.; E. Mendoza.; E. Angulo.; et al., Rev. MVZ Córdoba, 2019, 24, 7231–7238.
- [52]. K.L. Tan and B.H. Hameed, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2017**, 74, 25–48.
- [53]. G. Castellar.; E. Angulo.; A. Zambrano.; et al., Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica, 2013, 16, 263–271.
- [54]. F. Oré.; C. Lavado and S. Bendezú, Rev. la Soc. Química del Perú, 2015, 81, 122–134.

- [55]. H. Tran.; S.J. You.; A. Hosseini-Bandegharaei.; et al., Water Res., 2017, 120, 88–116.
- [56]. C. Araújo.; I. Almeida.; H. Rezende.; et al., *Microchem. J.*, **2018**, 137, 348–354.
- [57]. S. Popli and U.D. Patel, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 12, 405–420.
- [58]. M. Ejder.; A. Gürses.; Ç. Dogar.; et al., *Green Chem. Dye. Remov. from Waste Water Res. Trends Appl.*, **2015**, 1–34.
- [59]. K. Singh and S. Arora, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2011, 41, 807–878.
- [60]. R.L. Singh.; P.K. Singh and R.P. Singh, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2015, 104, 21–31.
- [61]. S.K. Sen.; S. Raut.; P. Bandyopadhyay.; et al., *Fungal Biol. Rev.*, **2016**, 30, 112–133.
- [62]. A. Bafana.; S.S. Devi and T. Chakrabarti, *Environ. Rev.*, **2011**, 19, 350–371.
- [63]. M. Solís.; A. Solís.; H.I. Pérez.; et al., *Process Biochem.*, 2012, 47, 1723–1748.
- [64]. Y. Wang.; S.H. Ho.; C.L. Cheng.; et al., *Bioresour. Technol.*, **2016**, 222, 485–497.
- [65]. D. Bhatia.; N.R. Sharma.; J. Singh.; et al., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*,2017, 47, 1836–1876.
- [66]. N.F. Cardoso.; E.C. Lima.; B. Royer.; et al., J. Hazard. Mater., 2012, 241–242, 146–153.
- [67]. S. Sinha.; R. Singh.; A.K. Chaurasia.; et al., J. Hazard. Mater., 2016, 306, 386–394.

- [68]. A. Zuorro.; G. Maffei and R. Lavecchia, J. Environ. Chem. Eng., 2017, 5, 4121–4127.
- [69]. S. Kumar.; P. Santhanam and R. Nandakumar, *African J. Biotechnol.*, **2014**, 13, 2288–2294.
- [70]. J. Cheriaa.; F. Bettaieb.; I. Denden.; et al., J. Food, Agric. Environ., 2009, 7, 700–704.
- [71]. S.L. Lim.; W.L. Chu and S.M. Phang, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 7314–7322.
- [72]. H.Y. El-Kassas and L.A. Mohamed, *Egypt. J. Aquat. Res.*, **2014**, 40, 301–308.
- [73]. M.M. El-Sheekh.; M.M. Gharieb and G.W. Abou-El-Souod, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2009**, 63, 699–704.
- [74]. G. Kumar.; M. Huy.; P. Bakonyi.; et al., Biotechnol. Reports, 2018, 20, 0-6.
- [75]. O.O. Oyebamiji.; W.J. Boeing.; F.O. Holguin.; et al., *Bioresour. Technol. Reports*, **2019**, 7, 100247.
- [76]. I. Moreno, *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 3949–3964.
- [77]. C. Garzón and B. Barragán, Rev. Sist. Ambient., 2008, 2, 23–34.
- [78]. L.E. de-Bashan and Y. Bashan, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 1611–1627.
- [79]. A.T. Al-Fawwaz and M. Abdullah, Int. J. Environ. Sci. Dev., 2016, 7, 95–99.
- [80]. W.L. Chu.; Y.C. See and S.M. Phang, *J. Appl. Phycol.*, **2009**, 21, 641–648.
- [81]. E. Angulo.; G. Castellar.; L. Ibáñez.; et al., Rev. MVZ Cordoba, 2017, 22, 5706–5717.
- [82]. C. Infante.; I. León.; J. Florez.; et al., Int. J. Environ. Stud., 2013, 70, 1-7.

- [83]. A. Montaño.; L. Bula.; E. Angulo.; et al., *Memorias III Semin. Int. ciencias Ambient. SUE-caribe*, **2017**, 107–110.
- [84]. A. Sierra.; A. Navarro.; I. Mercado.; et al., Rev. UIS Ing., 2019, 18, 131–138.
- [85]. D. Marín Pesántez, Universidad de Cuenca, 2017.
- [86]. M.L. Pinzón and L.E. Villamizar, *Dyna*, **2009**, 76, 95–106.
- [87]. Y. Wang.; L. Chen and R. Compton, *Food Chem.*, **2020**, 2–24.
- [88]. F. Gao.; H.L. Yang.; C. Li.; et al., *Bioresour. Technol.*, **2019**, 282, 118–124.
- [89]. W. Zhou.; Q. Lu.; P. Han.; et al., in *Microalgae Cultivation for Biofuels Production*, Elsevier Inc., **2020**, pp. 31–50.
- [90]. P.F. Stanbury.; A. Whitaker.; S.J. Hall.; et al., *Princ. Ferment. Technol.*,2017, 21–74.
- [91]. T. Romero.; H. Rodríguez and A. Masó, *Ing. Hidráulica y Ambient.*, **2016**, 37, 46–58.
- [92]. J.S. Bae.; H.S. Freeman and S.D. Kim, *Fibers Polym.*, **2006**, 7, 30–35.
- [93]. D.C. Kalyani.; A.A. Telke.; R.S. Dhanve.; et al., J. Hazard. Mater., 2009, 163, 735–742.
- [94]. S. Barrios, L., Gaviria, L., Agudelo, E., Cardona, Rev. ElA, 2016, 13, 61–74.
- [95]. S. Ranote.; D. Kumar.; S. Kumari.; et al., Chem. Eng. J., 2019, 361, 1586– 1596.
- [96]. Y. Shalini and P. Setty, *Biochem. Eng. J.*, **2019**, 152, 107–368.
- [97]. M.B. Kurade.; T.R. Waghmode.; J.Q. Xiong.; et al., J. Clean. Prod., 2019, 213, 884–891.

- [98]. J. Fernández.; L. Henao.; A. Pedroza.; et al., *Rev. Colomb. Biotecnol.*, **2009**, 11, 59–72.
- [99]. K.C. Chen.; J.Y. Wu.; D.J. Liou.; et al., J. Biotechnol., 2003, 101, 57–68.
- [100]. Q. Yang.; C. Li.; H. Li.; et al., Biochem. Eng. J., 2009, 43, 225–230.
- [101]. P.A. Bedekar.; R.G. Saratale.; G.D. Saratale.; et al., *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2014**, 96, 112–120.
- [102]. E.B. Arikan.; Z. Isik.; H.D. Bouras.; et al., *Bioresour. Technol. Reports*, **2019**, 7, 100–197.
- [103]. G.C. Castellar Ortega.; C.A. Viloria C.; C.A. Morrinson B.; et al., *Reca*, **2017**, 9, 164–170.
- [104]. M. El Khomri.; N. El Messaoudi.; A. Dbik.; et al., *Surfaces and Interfaces*, **2020**, 20, 100601.
- [105]. A.R. Khataee.; F. Vafaei and M. Jannatkhah, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2013**, 83, 33–40.
- [106]. E. Martinez, A., Liñán, A., Garcia, R., Soto, Química hoy, 2011, 3, 2-5.
- [107]. F. Holguín.; A. Escobar.; R. Monroy.; et al., Inf. Técnico, 2017, 81, 142–150.
- [108]. W.W. Sung.; B.C. Sun and Y.S. Yun, *Physicochem. Eng. Asp.*, **2005**, 262, 175–180.
- [109]. A. Denardin.; E. Carissimi.; G. Luiz.; et al., J. Clean. Prod., 2018, 198, 1302– 1310.
- [110]. V. V. Pathak.; R. Kothari.; A.K. Chopra.; et al., *J. Environ. Manage.*, **2015**, 163, 270–277.
- [111]. M.A. Khalaf, **2008**, 99, 6631–6634.

- [112]. A. Albis.; A. López and M. Romero, *Prospectiva*, **2017**, 15, 60–73.
- [113]. A. Albis.; H. Llanos.; J. Galeano.; et al., Rev. ION, 2018, 31, 99–110.
- [114]. D. Gül.; B.E. Taştan and G. Bayazıt, *South African J. Bot.*, **2019**, 127, 147–152.
- [115]. Q.Q. Zhong.; Q.Y. Yue.; Q. Li.; et al., Desalination, 2011, 267, 193–200.
- [116]. N.M. Mahmoodi.; R. Salehi.; M. Arami.; et al., *Desalination*, **2011**, 267, 64–72.
- [117]. M. Daoud.; O. Benturki.; P. Girods.; et al., *Microchem. J.*, **2019**, 148, 493–502.
- [118]. S. Ozmihci and F. Kargi, *J. Environ. Manage.*, **2006**, 81, 307–314.
- [119]. E. Angulo.; L. Bula.; I. Mercado.; et al., *Bioresour. Technol.*, **2018**, 257, 17–22.
- [120]. A.A. Renita.; P.S. Kumar and S.A. Jabasingh, *Bioresour. Technol. Reports*, **2019**, 7, 100300.
- [121]. A. Stavrinou.; C.A. Aggelopoulos and C.D. Tsakiroglou, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 6958–6970.
- [122]. A. Herrera-gonz, *Environ. Manage.*, **2016**, 181, 269–278.
- [123]. M.E. Mahmoud.; G.M. Nabil.; N.M. El-Mallah.; et al., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2016**, 37, 156–167.
- [124]. X.S. Wang and J.P. Chen, Sep. Sci. Technol., **2009**, 44, 1452–1466.
- [125]. J. Pérez-Calderón.; M. V. Santos and N. Zaritzky, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 6749–6760.