



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE QUITOSANO Y
QUITOSANO-PPy EXPUESTAS A PLASMA Y SU
EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE
COLORANTES ROJO 2 Y AMARILLO 5 EN
SOLUCIONES ACUOSAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

Juan Nabor Balderas Gutiérrez

No. CONTROL: 0128D0828

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Celso Hernández Tenorio

CO-DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Rosa Elvira Zavala Arce

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2020



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Metepec, Edo. de México., 15/enero/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-0059/2020

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE QUITOSANO Y QUITOSANO-PP_y EXPUESTAS A PLASMA Y SU EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES ROJO 2 Y AMARILLO 5 EN SOLUCIONES ACUOSAS", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. JUAN NABOR BALDERAS GUTIÉRREZ con número de control 0128D0828 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
DIRECTOR DE TESIS

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
CO-DIRECTORA DE TESIS

DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
REVISORA DE TESIS



DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR DE TESIS

DRA. HILDA MORENO SAVEDRA
REVISORA DE TESIS

DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ
REVISOR DE TESIS





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Metepec, Edo. de México, 21/enero/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-087/2020

C. JUAN NABOR BALDERAS GUTIÉRREZ
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE QUITOSANO Y QUITOSANO-PPy EXPUESTAS A PLASMA Y SU EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES ROJO 2 Y AMARILLO 5 EN SOLUCIONES ACUOSAS", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



Número de registro: RPRIL-072
Fecha de inicio: 2017-04-10



Dedicatorias

Quiero dedicar esta tesis doctoral con cariño y amor a mis padres Guadalupe Sabino Balderas González[†] y Luisa Gutiérrez Solano, por su gran amor y comprensión, y a mis hermanos Lidia Agustina Balderas Gutiérrez, Pedro Balderas Gutiérrez, Guadalupe Balderas Gutiérrez, por el apoyo brindado durante mis estudios y por sus valiosos consejos.

A Dios por prestarme la vida y rodearme de gente maravillosa como lo fueron mis compañeros del doctorado.

Al doctor Dr. Celso Hernández Tenorio y a la Dra. Rosa Elvira Zavala Arce, por la confianza brindada para realizar este proyecto de investigación, y por brindarme sus valiosos conocimientos como investigadores.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado con el número de CVU/becario 594512/308834 para la realización de mis Estudios de Posgrado.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por la beca otorgada de apoyo a la Titulación con número de Folio: 19BTIID0007.

Al Instituto Tecnológico de Toluca (ITT) por el apoyo para acceder al laboratorio de síntesis de materiales del LIIA, a través de la División de Estudios de Posgrado e Investigación.

A la Universidad de Guadalajara por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación a través del Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepe en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías en el laboratorio de análisis de materiales en el laboratorio de XPS.

A la Universidad Tecnológico del Valle de Toluca por el apoyo para realizar pruebas mecánicas de las películas poliméricas a través del MC. Daniel Hernández González.

A los revisores de tesis, Juan Horacio Pacheco Sánchez, Beatriz García Gaitán, Hilda Moreno Saavedra, José Luis García Rivas, por las observaciones realizadas ya que sirvieron de apoyo para enriquecer el presente trabajo de investigación.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron películas de quitosano (Q) y quitosano-glicerol-edge (Q-G-EDGE) expuestas al tratamiento con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa y en solución acuosa de pirrol (Q-G-EDGE-PPy). El tratamiento de las películas se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de Pyrex de 8 cm de diámetro por 14 cm largo, suministrando un voltaje de 1.57 kV a una corriente de 0.74 A, con una frecuencia de trabajo de 5.4 KHz. Los tiempos de tratamiento de las películas con plasma de descarga luminiscente, fueron 20, 40 y 60 min. Se evaluaron las propiedades mecánicas de las películas Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy bajo la norma EN ISO 527-3. Se obtuvo una tensión de 2.6 N con una elongación de 17 mm para las películas no tratadas, mientras que, para las películas tratadas fue de 66 N con una elongación de 6 mm, mejorando así el esfuerzo a la ruptura. El análisis SEM mostró que las películas antes del tratamiento con PDL presentan una superficie homogénea y lisa; mientras después del tratamiento, se observan poros en la superficie de las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy. El análisis FTIR permitió identificar los grupos funcionales –OH, N–H y C–O–C correspondientes al quitosano antes del tratamiento, mientras después del tratamiento en solución de pirrol la aparición de los grupos C–H, C=C, C–N pertenecientes al anillo aromático de pirrol. El análisis XPS se utilizó para determinar los estados químicos de los grupos funcionales presentes en la muestra de quitosano, así como los diferentes niveles de energía de los electrones que son eyectados de los átomos que conforman a la molécula de quitosano. A partir de las pruebas preliminares de adsorción realizadas, se estableció que se trabajara con 15 mg del adsorbente tratado por plasma durante 40 min, para la adsorción de colorantes Rojo No. 2 y amarillo No. 5. Los valores de la capacidad de adsorción al equilibrio a la temperatura de 30 °C del colorante rojo No. 2 fue de 800 mg/g y para el amarillo No. 5 de 854 mg/g con películas de Q-G-EDGE-PPy, mientras que, con las películas de Q-G-EDGE se obtuvo una capacidad de adsorción de 824 mg/g para el rojo No. 2, y de 689 mg/g para el amarillo No. 5 con pH igual a 2. Por otra parte, la capacidad de adsorción del colorante rojo No. 2 fue de 1073 mg/g, mientras para el amarillo No. 5 fue de 1020 mg/g a pH igual a 2 con las películas no tratadas.

ABSTRACT

In this work, Chitosan (Q) and chitosan-glycerol-edge (C-G-EDGE) films exposed to the glow discharge plasma treatment in aqueous solution and in aqueous pyrrole solution (C-G-EDGE-PPy) were synthesized. The treatment of the films was carried out in a Pyrex cylindrical reactor of 8 cm of diameter by 14 cm long, supplying a voltage of 1.57 kV, a current of 0.74 A, with a working frequency of 5.4 KHz. The treatment times of films with glow discharge plasma were 20, 40 and 60 min. The mechanical properties of the Q-G-EDGE and Q-G-EDGE-PPy films were evaluated under the EN ISO 527-3 standard. A tension of 2.6 N was obtained with an elongation of 17 mm for the untreated films, while, for the treated films it was 66 N with an elongation of 6 mm, thus improving the breaking effort. The SEM analysis showed that the films before PDL treatment have a homogeneous and smooth surface; while after treatment, pores on the surface of the Q-G-EDGE and Q-G-EDGE-PPy films were observed. The FTIR analysis allowed to identify the functional groups –OH, N – H and C – O – C corresponding to the chitosan before the treatment, while after the treatment in pyrrole solution the appearance of the groups C – H, C = C, C– N belonging to the aromatic ring of pyrrole. The XPS analysis was used to determine the chemical states of the functional groups present in the chitosan sample, as well as the different energy levels of the electrons that are ejected from the atoms that make up the chitosan molecule. From the preliminary adsorption tests performed, it was established that 15 mg of the plasma treated adsorbent should be worked for 40 min, for the adsorption of Red No. 2 and Yellow No. 5 dyes. The adsorption capacity values at the equilibrium at 30 ° C of the red dye No. 2 was 800 mg / g and for the yellow No. 5 854 mg / g with QG-EDGE-PPy films, while with the QG-EDGE films an adsorption capacity of 824 mg / g was obtained for red No. 2, and 689 mg / g for yellow No. 5 with pH equal to 2. On the other hand, the adsorption capacity of red dye No. 2 was 1073 mg / g, while for yellow No. 5 it was 1020 mg / g at pH equal to 2 with untreated films.



ÍNDICE

Página

RESUMEN	i
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	vii
Capítulo I	
1 INTRODUCCIÓN	1
Capítulo II	
2 Fundamentos	5
2.1 Panorama general de remoción de contaminantes	5
2.2 Quitosano	9
2.3 Polipirrol	11
2.4 Plasma	11
2.4.1 Descarga de plasma con un electrodo líquido	12
2.5 Polimerización Química	13
2.6 Colorantes	14
2.6.1 Colorantes Azoicos (con grupos sulfónicos)	15
2.6.2 Colorante rojo No. 2 (Amaranto)	16
2.6.3 Colorante amarillo 5 (Tartrazina)	17
2.6.4 Determinación del grado de concentración del colorante	18
2.6.5 Métodos de remoción para colorantes en aguas residuales	19
2.7 Adsorción	20

2.7.1	Cinética de adsorción	23
a)	Modelo cinético de pseudo-primer orden de Lagergren	24
b)	Modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y McKay	25
2.7.2	Isotermas de Adsorción	25
2.7.2.1	Isoterma de Langmuir	26
2.7.2.2	Isoterma de Freundlich	27
2.8	Técnicas de caracterización	28
2.8.1	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	28
2.8.2	Espectrometría de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.8.3	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	29
2.8.4	Análisis Elemental CHNSO	30
Capítulo III		
3.	METODOLOGÍA	31
3.1	Obtención de las películas	32
3.2	Tratamiento con plasma de descarga luminiscente	34
3.3	Caracterización de las películas	35
3.3.1	Propiedades Mecánicas	35
3.3.2	Análisis por microscopia electrónica de barrido	36
3.3.3	Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.3.4	Determinación del porcentaje de humedad	37
3.3.5	Pruebas de adsorción	37
3.3.6	Análisis XPS	38

3.3.7	Análisis de CHONS	38
 Capítulo IV		
	Resultados y Discusión	39
4.1	Síntesis de las películas	39
4.1.2	Adición del Glicerol	41
4.1.3	Tratamiento de las películas con plasma de descarga luminiscente	43
4.2	Caracterización Esfuerzo-Deformación	43
4.3	Análisis de morfología por SEM	44
4.4	Caracterización por FTIR	49
4.5	Análisis XPS	53
4.6	Determinación del porcentaje de humedad de las películas	55
4.7	Pruebas de efecto de pH en la adsorción del colorante rojo No. 2 y amarillo No. 5	56
4.7.1	Colorante rojo No. 2 con películas Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy	56
4.7.2	Colorante amarillo No. 5 con películas Q-G-EDGE y tratadas durante 40 min (Q-G-EDGE-PPy)	57
4.7.3	Colorante rojo No. 2 con películas Q-G-EDGE tratadas por plasma	59
4.7.4	Colorante amarillo No. 5 con películas Q-G-EDGE tratadas por plasma	60
4.8	Cinéticas de adsorción del colorante Rojo No. 2	61
4.8.1	Con películas Q-G-EDGE-PPy	61

4.8.2	Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma	62
4.8.3	Con películas Q-G-EDGE no tratadas	63
4.9	Cinética de adsorción del colorante Amarillo 5	66
4.9.1	Con películas Q-G-EDGE-PPy	66
4.9.2	Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma	67
4.9.3	Con películas Q-G-EDGE no tratadas	67
4.10	Isotermas de adsorción del colorante rojo No. 2	70
4.10.1	Con películas Q-G-EDGE-PPy	70
4.10.2	Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma	71
4.10.3	Con películas Q-G-EDGE no tratadas	71
4.11	Isotermas de adsorción del colorante amarillo 5	74
4.11.1	Con películas Q-G-EDGE-PPy	74
4.11.2	Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma	75
4.11.3	Con películas Q-G-EDGE no tratadas	75
4.12	Discusión	78
	Conclusiones	81
	Fuentes de consulta	84

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figuras		Página
Figura2.1	Estructuras químicas del quitosano en función del pH al ser protonado	10
Figura2.2	Estructura atómica del pirrol	11
Figura2.3	Estructura Molecular del colorante Rojo No. 2 (Sigma-Aldrich, 2013)	17
Figura 2.4	Estructura molecular del colorante amarillo 5 (tartrazina)	18
Figura 3.1	Metodología de obtención de las películas Q-EDGE, Q-G-EDGE, Q-G-EDGE-PPy	31
Figura 3.2	obtención de la película	33
Figura 3.3	Tratamiento de películas con plasma de descarga luminiscente	35
Figura 3.4	a) Maquina universal Tensión-Deformación SHIMADZU, b) Micrómetro Mitutoyo	36
Figura 4.1a	Película de Q-G-EDGE	41
Figura 4.1b	Películas de Q sin entrecruzar	42
Figura 4.2	Películas de Q-G-EDGE a) sin tratar b) tratadas en solución acuosa de pirrol utilizando plasma de descarga luminiscente	43
Figura 4.3	Prueba de tensión-deformación a) películas de Q-G-EDGE sin tratar, b) película tratadas Q-G-EDGE-PPy	44
Figura 4.4a	SEM de la película de Q	45
Figura 4.4b	SEM de la película de Q-EDGE	45
Figura 4.4c	SEM de la película de Q-EDGE-PPy	46

Figura 4.4d	SEM de la película de Q-G-EDGE	46
Figura 4.5a	Gráfica del análisis EDS de la película Q-G-EDGE	47
figura 4.5b	Grafica del análisis EDS de la película Q-G-EDGE-PPy	47
Figura 4.6	Análisis FTIR de la película de Q-G-EDGE	49
Figura 4.7	Análisis FTIR de la película de Q-G-EDGE-PPy	50
Figura 4.8	Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE-PPy antes y después de la adsorción del colorante rojo No. 2	51
Figura 4.9	Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE-PPy antes y después de la adsorción del colorante amarillo No. 5	51
Figura 4.10	Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE tratadas por plasma antes y después de la adsorción del colorante rojo No. 2	52
Figura 4.11	Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE tratadas por plasma antes y después de la adsorción del colorante amarillo No.5	53
Figura 4.12	Análisis XPS del polvo de quitosano	54
Figura 4.13	Estado de oxidación del polvo de quitosano por XPS	54
Figura 4.14	Pruebas de efecto de pH de la solución en la adsorción del rojo No. 2 con el material no tratado (Q-G-EDGE) y tratado con plasma de descarga luminiscente en solución de pirrol (Q-G-EDGE-PPy)	57
Figura 4.15	Prueba de pH del colorante Amarillo No. 5 con el material tratado y sin tratar	58
Figura 4.16	Efecto de pH en la adsorción del colorante Rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma	60
Figura 4.17	Efecto de pH en la adsorción del colorante Amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma	61

Figura 4.18	Cinética de adsorción del rojo No. 2, con películas Q-G-EDGE-PPy	62
Figura 4.19	Cinética de adsorción del rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma	63
Figura 4.20	Cinética de adsorción del rojo No. 2, en películas Q-G-EDGE	64
Figura 4.21	Cinética de adsorción del amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE-PPy	66
Figura 4.22	Cinética de adsorción del colorante amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma	67
Figura 4.23	Cinética de adsorción del amarillo No. 5, en películas Q-G-EDGE	68
Figura 4.24	Isoterma de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE-PPy	70
Figura 4.25	Isoterma de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma	71
Figura 4.26	Isoterma de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas Q-G-EDGE sin tratar	72
Figura 4.27	Isoterma de adsorción del colorante Amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE-PPy	74
Figura 4.28	Isoterma de adsorción del colorante amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma	75
Figura 4.29	Isoterma de adsorción del colorante Amarillo No. 5, en películas Q-G-EDGE	76

Tablas	Página
Tabla 3.1 Películas de Q entrecruzadas con EDGE en 50 mL de solución	33
Tabla 3.2 Variación de la concentración de Glicerol en la obtención de las películas de Q-G-EDGE	34
Tabla 4.1 Películas de Q entrecruzadas con EDGE en 50 mL de solución	39
Tabla 4.2 Variación de la concentración de glicerol en las películas de Q-G-EDGE	42
Tablas 4.3a Resultados del análisis EDS en la película de Q-G-EDGE	48
Tablas 4.3b Resultados del análisis EDS en la película de Q-G-EDGE-PPy	48
Tabla 4.4 Concentración de los elementos presentes en el polvo de quitosano con análisis XPS	55
Tabla 4.5 Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos para el rojo No. 2	65
Tabla 4.6 Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos para el amarillo No. 5	69
Tabla 4.7 Parámetros calculados de los modelos de Isotermas del rojo No. 2	73
Tabla 4.8 Parámetros calculados de los modelos de Isotermas del amarillo No. 5	77
Tabla 4.9 Trabajos que reportan la eliminación de colorantes de soluciones acuosas con películas a base de quitosano	78

Capítulo I

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente uno de los problemas del medio ambiente es la contaminación del agua, esto debido principalmente a sustancias utilizadas con mayor frecuencia, como: el empleo de productos de uso doméstico (detergentes), agricultura (plaguicidas, herbicidas y fertilizantes); en emisiones industriales tales como: colorantes, metales pesados, aguas residuales provenientes de zonas residenciales; así como de actividades ganaderas y acuícola.

Uno de los principales causantes de la contaminación del agua son los colorantes, en especial los de origen sintético de la familia de los azoicos responsables de muchos de los efectos nocivos para el medio ambiente, como la flora y fauna acuática. Entre los efectos de suma importancia como: la disminución de oxígeno disuelto, eutrofización, formación de compuestos recalcitrantes y tóxicos para las células y la obstaculización del paso de luz hacia los cuerpos de agua y su deterioro estético [1]. Los colorantes azoicos suelen causar daños al organismo humano. La tartrazina o amarillo No. 5 y el amaranto o rojo No. 2, son colorantes azoicos que se utilizan ampliamente como colorantes alimenticios para mejorar el aspecto de los productos. Los colorantes sintéticos de la familia azo son liberadores de aminas las cuales son altamente contaminantes y generalmente tóxicos y carcinogénicos si se consumen constantemente y en grandes cantidades; se sabe que su vertido en altas concentraciones a los cuerpos de agua puede reducir la biodiversidad acuática al bloquear el paso de la luz y liberar aminas durante su descomposición.

El colorante rojo No. 2 se considera como uno de los más dañinos, sin embargo, es ampliamente utilizado en las industrias textiles, papeleras, resinas de fenol-formaldehído, madera, cuero, productos alimenticios, entre otras. Se ha establecido una restricción en el consumo de Rojo No. 2, ya que puede producir tumores, lo cual se ha demostrado gracias a experimentos realizados en ratas, pero aún no está comprobada en los seres humanos [2]. Se ha demostrado que altas concentraciones de este pueden afectar significativamente al organismo de los seres humanos y de los animales, además puede causar tumores, alergias y problemas respiratorios [3, 4, 5].

El colorante amarillo No. 5, es uno de los colorantes artificiales más utilizados en la industria de alimentos [6]. Dicho colorante es ampliamente utilizado desde 1916 en productos de repostería, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, salsas, helados, postres, caramelos entre otros. En investigaciones recientes se ha tratado de generar productos sustitutos para dicho colorante buscando reducir su consumo, debido a que se ha ido desfavoreciendo por algunos posibles efectos secundarios en su consumo, que puede producir reacciones alérgicas, como: angioedema, asma, urticaria y shock anafiláctico [7].

Diversas técnicas son empleadas para tratar los efluentes que contienen colorantes. Hoy en día, se reconoce que la adsorción utilizando adsorbentes es un método efectivo y económico para el tratamiento de los efluentes. La adsorción de colorantes utilizando biopolímeros como el quitosano, la celulosa, el alginato, entre otros, son algunos de los materiales emergentes más importantes para la remoción de colorantes incluso a concentraciones bajas. Así, el quitosano es utilizado satisfactoriamente por varios investigadores como un adsorbente en la captura de colorantes diluidos en soluciones acuosas. Dadas las propiedades físicas del quitosano, un biopolímero que puede modificarse químicamente por procesos de funcionalización, copolimerización y entrecruzamiento. Los investigadores se han dado a la tarea de la modificación de las características físicas del quitosano para facilitar la fase de separación una vez realizada la fase de adsorción [8].

Aunque el quitosano muestra un gran potencial, sufre de inconvenientes tales como propiedades mecánicas inadecuadas, baja estabilidad en medios ácidos, baja porosidad, baja resistencia térmica y baja área superficial. Por tanto, la modificación es una solución eficaz para producir unas estructuras poliméricas con propiedades adecuadas para superar las limitaciones del quitosano. Las propiedades mecánicas y la capacidad de adsorción del quitosano pueden mejorarse mediante modificaciones físicas y químicas. Se ha informado que la conversión de las hojuelas o polvo de quitosano en perlas, es una forma esencial de mejorar la capacidad de adsorción. Las membranas y películas de quitosano se pueden realizar haciendo una solución de quitosano mezclada en medios ácidos y colocados en una superficie plana. En general, la modificación física expande las cadenas del polímero de quitosano, aumentando así el acceso a sitios de sorción internos y aumentando los mecanismos de difusión y el estado cristalino del

polímero. En la modificación química, las reacciones ocupan grupos funcionales, principalmente grupos amino, en los que las funciones aldehídicas reaccionan con los grupos amino.

El entrecruzamiento, la impregnación y el injerto son métodos usados para la modificación química del quitosano. Dicha modificación mejora las propiedades de adsorción y aumenta la resistencia mecánica y la estabilidad química del quitosano en medio ácido. Un agente entrecruzante (una molécula con un mínimo de dos grupos funcionales reactivos) enlaza las cadenas de quitosano utilizando un enlace covalente. El entrecruzamiento puede también aumentar la capacidad de adsorción por los grupos funcionales reactivos en la estructura del agente entrecruzante. El injerto mejora el potencial del quitosano para diferentes aplicaciones como la adsorción, aumentando la densidad de los grupos funcionales. En general, los parámetros físicos que incluyen cristalinidad, porosidad y tamaño de partícula son los factores principales que afectan la capacidad de adsorción del quitosano. Su alta cristalinidad, baja hidrofiliidad, baja área superficial, no porosidad, resistencia a la transferencia de masa y baja capacidad de adsorción, limitan las aplicaciones de las hojuelas de quitosano. Varios materiales basados en quitosano, tales como, esferas de gel, membranas, nanopartículas, esponjas, fibras porosas, así como películas, son empleados en el tratamiento de líquidos efluentes. Las películas de quitosano se han utilizado para la adsorción de metales como: cromo, cobre y mercurio, además de la implementación en la remoción de colorantes azoicos de soluciones acuosas [9].

Aunque la capacidad del quitosano para remover colorantes es importante se han realizado investigaciones con el fin de incrementar esta capacidad. La exposición al plasma de descarga luminiscente ha mostrado resultados prometedores en cuanto al incremento de la capacidad de sorción, prueba de ello se ha mostrado utilizando el polvo de quitosano modificado por plasma de descarga luminiscente para la sorción del colorante rojo ácido No. 73 [8]. En el presente trabajo se estudia la aplicación del uso del quitosano y polipirrol para su empleo en la remoción de colorantes de soluciones acuosas, especialmente a través de películas delgadas. El objetivo principal del trabajo fue la obtención de películas delgadas de quitosano tratadas por plasma en una solución acuosa de pirrol. Se evaluaron las propiedades mecánicas tensión-deformación de las películas, así como, su empleo en la remoción del colorante rojo No. 2 (amaranto) y amarillo



No. 5 (tartrazina) de soluciones acuosas, mejorando la capacidad de adsorción del material en a pH entre 5 y 7. Al mismo tiempo se proporciona información útil acerca de sus características más importantes para lo cual se realizarán análisis de: SEM, FTIR, XPS y CHONS.

Capítulo II

Fundamentos

2.1 Panorama general de remoción de contaminantes

Actualmente uno de los principales contaminantes del medio ambiente y principalmente del agua es el uso de colorantes sintético y especialmente los colorantes azoicos, que son difíciles de degradar por métodos químicos convencionales. Es por ello que, los investigadores se han dado a la tarea de indagar diversos métodos que ayuden a la eliminación o reducción adecuada de este tipo de contaminación, debido a que ha traído consecuencias graves a nivel mundial a los seres vivos, y más aún al organismo de los seres humanos.

Se han llevado a cabo diversos estudios para la remoción de colorantes azoicos mediante métodos físico-químicos, entre los que podemos mencionar, reactivo de fenton, ozonación, fotoquímicos, destrucción electroquímica, membranas de filtración, irradiación, coagulación electrocinética, entre otros, dentro de estos estudios uno de los que más destaca en la actualidad es el empleo del quitosano en sus diversas estructuras poliméricas como: esferas, membranas y películas por mencionar algunas. Por otra parte, algunos investigadores han enfocado su atención a la obtención y estudio de películas de polipirrol, las cuales pueden ser obtenidas por diferentes procesos químicos para la adsorción de colorantes de soluciones acuosas.

V. M. Esquerdo et al., estudiaron el potencial de andamios de quitosano para la eliminación de colorantes alimenticios de solución acuosa, encontrando que, las interacciones de los andamios con el colorante son favorables, espontáneas, exotérmicas y controlan el proceso de entalpía. El andamio mesoporoso de quitosano mostró buenas características estructurales y alta capacidad de adsorción de los colorantes. Los andamios se emplearon en la adsorción de azul FD&C 2, rojo FD&C 40, amarillo FD&C 5, amarillo FD&C 6 y rojo 2, con pureza superior al 85 %, en soluciones acuosas [10].

S. Lewis et al., reportan la adsorción de colorantes de solución acuosa a partir de películas de quitosano. Las películas fueron preparadas a partir de una mezcla quitosano-acetato de polivinilo por el método de evaporación del solvente. Las propiedades de adsorción de las películas se investigaron utilizando azul de metileno (MB) y p-nitrofenol (PNP), encontrando que este polímero tiene una mayor capacidad de adsorción del colorante MB que del PNP. Los

resultados concuerdan con las interacciones electrostáticas y las contribuciones del efecto hidrófobo del material [11]. G.L. Dotto et al., reportan la adsorción de los colorantes: FD & C rojo 2, FD & C amarillo 5, FD & C azul 2 y rojo ácido 51 de solución acuosa con películas de quitosano. Las películas de quitosano fueron preparadas por el método de evaporación del solvente para evitar pérdidas del polímero [12]. Por otra parte, G.L. Dotto et al., reportan la adsorción de los colorantes eritrosina B e índigo carmín de soluciones acuosas con películas de quitosano [13].

T. V. Rêgo et al., estudiaron la remoción de colorantes azoicos de soluciones acuosas, empleando el método de respuesta superficial para optimizar el proceso de adsorción en función del pH (2, 3 y 4) utilizando una masa de las películas de quitosano de (100, 150 y 200 mg /L). Encontrando que las condiciones más adecuadas para la adsorción de ambos colorantes fueron a pH 2 y con una masa de 100 mg / L. Bajo estas condiciones, la capacidad de adsorción de tartrazina y amaranto fueron de 413.8 y 278.3 mg/g, respectivamente. Confirmando así que las mejores condiciones de las interacciones entre las películas de quitosano con grupos amino protonados y la forma aniónica de los colorantes son más favorables a pH 2 [14]. Por otra parte, G.L. Dotto et al., reportan la remoción de colorantes alimenticios rojo ácido 18 y azul FD&C No. 2 de soluciones acuosas con películas de quitosano. Obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 194.6 mg/g y 154.8 mg/g, para el rojo ácido No. 18 y azul FD & C No. 2 respectivamente, a temperatura de 298 K [15].

G. Zhang et al, reportaron la adsorción del colorante azoico Amaranto, a partir de películas compuestas de PPy/AQDS (polipirrol/antraquinonedisulfonato) que exhibe la característica de cátodo y es altamente eficiente para la electrogeneración de peróxido de hidrógeno con alta velocidad de generación y eficiencia de la corriente. Este nuevo sistema electro-fenton puede degradar colorantes azoicos como amaranto y es eficiente en diversas soluciones ácidas. La degradación total del colorante y el 80.3% de mineralización se lograron en las condiciones óptimas de pH = 3.0, $E_{\text{cath}} = -0.65\text{V}$ vs. SCE, la concentración de Fe^{2+} al 2.0 mM [16]. Por otra parte, Md. M. Haque et al., demuestran que la conductividad de las películas de polipirrol adquieren un potencial tecnológico para el tratamiento electroquímico de la remoción de colorantes azoicos en aguas residuales utilizando como modelo analítico el colorante rojo ácido

No.1. Las películas fueron sintetizadas por polimerización anódica de pirrol en presencia de rojo ácido No. 1 como electrolito de soporte. De esta manera, el colorante aniónico rojo ácido No. 1 es atraído electrostáticamente a la cadena principal del polipirrol con carga catiónica para mantener la electroneutralidad, y por lo tanto el colorante es atrapado en la película [17]. M. Karthikeyan et al., estudiaron un sistema de adsorción por lotes utilizando polipirrol como adsorbente, para eliminar colorantes de soluciones acuosas. Su estudio está enfocado principalmente en el estudio de equilibrio y termodinámico de la adsorción de azul de metileno (MB) y rojo congo (CR). Reportan que la cantidad de colorante adsorbido por unidad de masa del adsorbente aumenta con el aumento de la concentración y el aumento de temperatura en la solución [18].

Los polímeros de quitina y quitosano son aminopolisacaridos naturales con estructuras únicas, propiedades multidimensionales, funciones altamente sofisticadas lo que les confiere un amplio rango de aplicaciones en biomedicina y otras áreas de la industria, debido a sus propiedades como: biocompatibilidad, biodegradabilidad, baja toxicidad, actividad antimicrobiana y baja inmunogenicidad, así mismo, inmensas posibilidades para su modificación en cuanto a su estructura y propiedades mecánica generando así novedosos materiales con diversas propiedades, funciones y aplicaciones. Como en todas las estructuras poliméricas, el peso molecular (MW) y la distribución del mismo, son parámetros que deben tomarse en cuenta debido a que afectan de manera significativa las propiedades de la quitina y el quitosano en solución, que, aunado al grado de acetilación juegan un papel importante en sus aplicaciones. El quitosano por naturaleza es un polisacárido catiónico derivado desacetilado más importante de la quitina.

El uso del quitosano en la eliminación de colorantes de efluentes se basa principalmente en tres factores: 1) los polímeros a base de quitosano son materiales de bajo costo obtenidos de fuentes naturales y su uso como biosorbentes es sumamente rentable, 2) su capacidad y velocidad de adsorción es alta, 3) es un material adecuado para el desarrollo de materiales complejos a base de quitosano [19].

El quitosano es utilizado ampliamente como un adsorbente para iones metálicos de transición y especies orgánicas. Los grupos amino (NH_2) e hidroxilo (OH) de las cadenas de quitosano

pueden servir como sitios de coordinación y reacción, lo cual depende de la capacidad de adsorción. La adsorción del colorante depende principalmente de sus propiedades y estructura y en igual medida de la química de la superficie del adsorbente. En los procesos de adsorción por lotes, los principales parámetros a considerar que favorecen la capacidad de adsorción son: la concentración de colorante, pH, temperatura, tamaño de partícula, tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente, velocidad de agitación y grado de desacetilación. Por lo tanto, es necesario investigar exhaustivamente la relación entre la eficiencia de adsorción y los parámetros que afectan a la misma. Los datos experimentales se correlacionan por dos modelos de isotermas de adsorción generalizadas que son los modelos de Langmuir y Freundlich [20].

Un sinnúmero de investigaciones se ha basado en la capacidad de adsorción del quitosano en sus diferentes estructuras polimérica. Algunos se basan en la habilidad de adsorción del quitosano en forma de polvo, hojuelas, esferas, membranas y recientemente películas para la eliminación de colorantes, remoción de metales pesados de soluciones acuosas, utilizando sistemas por lotes en agitación o a través de columnas de flujo continuo.

Por tanto, el quitosano modificado muestra ser una solución a productos con propiedades deseadas para superar las limitaciones. La modificación del quitosano es más fácil que la de otros polisacáridos debido a sus grupos funcionales reactivos incluyendo los grupos amino e hidroxilo. La modificación química no altera la estructura básica del quitosano, sino conllevan a nuevos derivados con mejores propiedades para aplicaciones especiales en varias áreas, además de buena estabilidad química en medios ácidos. El entrecruzamiento, la impregnación y el injerto son métodos utilizados para modificación química del quitosano, que lo hacen un material con mejores características mecánicas en cuanto a esfuerzo-deformación en sus diferentes presentaciones. Sin embargo, un elevado grado de entrecruzante puede causar decremento en la capacidad de adsorción del quitosano, debido a que el agente entrecruzante se une con los grupos funcionales tales como grupos amino, dejándolos fuera de disposición para el proceso de adsorción. Los entrecruzantes más comúnmente utilizados para la modificación de quitosano son: glutaraldehído (GLA), epiclorhidrina (ECH), Etilenglicol Diglicidil Éter (EDGE), y tripolifosfato (TPP), tales productos son comúnmente conocidos como entrecruzantes iónicos [21].

La modificación del quitosano en membranas y películas es una buena alternativa para preparar adsorbentes que presenten estructura fibrosa, buenas propiedades mecánicas y gran área superficial. Los resultados muestran que las películas de quitosano modificadas pueden ser adsorbentes adecuados para la adsorción de colorantes a pH entre 2 y 3. La capacidad de adsorción es debido a la interacción electrostática entre los grupos amino protonados del quitosano (NH_3^+) y los grupos sulfonados (SO_3^-) del colorante, ya que el quitosano es más fácil de cationizar a valores de pH bajos (pH <5.5). La capacidad de adsorción de películas de quitosano para remoción de colorantes alimenticios (rojo ácido 18 y azul FD&C No. 2) muestran ser eficientes manteniendo una temperatura de 298 K. Los procesos de entrecruzamiento pueden asegurar una estructura estable del quitosano incluso a valores de pH bajos. Los adsorbentes basados en quitosano son una alternativa amigable para el medio ambiente en comparación al carbón activado comercial [21].

2.2 Quitosano.

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Fue descubierta por Braconnot en 1811 cuando estudiaba las sustancias derivadas de hongos. Rouget en 1859, al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio determinó que se podía obtener un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Más tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó “quitosano”. Payen, en 1943, inició una controversia que duró años sobre las diferencias entre la quitina y la celulosa, en parte porque se pensaba que la presencia de nitrógeno reportada en algunas investigaciones se debía a residuos de proteínas que no podían ser completamente eliminados de las muestras [22].

El quitosano es un polímero insoluble en agua y solventes orgánicos comunes (como alcoholes, Dimetilo Sulfóxido DMSO y Dimetilformamido DMF), pero soluble en soluciones acuosas de ácidos orgánicos [23]. La solubilidad y viscosidad del quitosano dependen del grado de desacetilación y degradación del polímero, pero también puede verse influenciada por la adición de formaldehído, cloruros de acilo, anhídridos de ácidos o sales de metales alcalinos [24].

El quitosano es un polímero natural compuesto de cadenas lineales desacetiladas y acetiladas distribuidas aleatoriamente que se obtiene a través de la desacetilación de la quitina, componente principal de los caparazones de crustáceos tales como: langosta, camarón y cangrejo [25]. Posee la capacidad de formar películas poliméricas además de ser biocompatible, no antigénico, no tóxico y presenta buena capacidad biofuncional [26]. El quitosano es usado en la industria química en el tratamiento de aguas residuales, ya que posee la capacidad de atrapar metales pesados y proteínas entre otras propiedades [27-29]. El quitosano posee una estructura molecular distribuidas de manera aleatoria (distribución Bernouliana), a lo largo de la cadena la N-acetil-D-glucosamina y la D-glucosamina, se encuentran unidas entre sí por enlaces del tipo β (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicos [29].

El proceso de obtención de las diferentes estructuras poliméricas que el quitosano puede adquirir, como: esferas, películas, membranas, entre otros, es un proceso mediante el cual el quitosano adquiere carga positiva (polielectrolito catiónico) debido a que la solución es un medio ácido con $\text{pH} < 5.5$; lo que causa la protonación del grupo amino presente en cada una de sus unidades glucosamina figura 2.1, diferenciándolo de la quitina y según muchos autores, confiriéndole una mayor actividad biocida, sin embargo, es necesario un proceso de entrecruzamiento para evitar la desintegración de la matriz polimérica al ser expuesto a procesos de adsorción en medios ácidos [30].

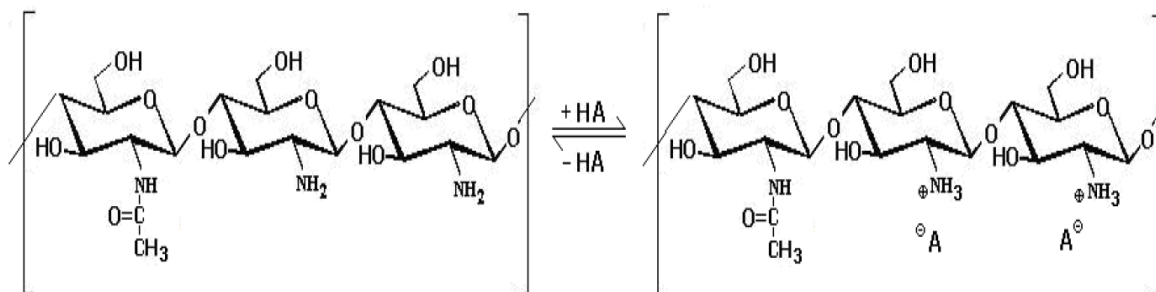


Figura 2.1 Estructuras químicas del quitosano en función del pH al ser protonado.

La actividad del quitosano como adsorbente depende en gran parte del grado de desacetilación, la distribución de los grupos amino, la longitud de la cadena, la distribución del peso molecular, el pH, la fuerza iónica del medio, el contraión asociado en su forma salina y la temperatura. El

quitosano con mayor grado de desacetilación (de una misma longitud de cadena) tendrán mayor número de grupos aminos libres para ionizar [30].

2.3 Polipirrol

El Pirrol (Py) es un compuesto orgánico aromático heterocíclico formado por 4 átomos de carbono, 5 de hidrógeno y 1 de nitrógeno (C_4H_5N), Figura 2.2.

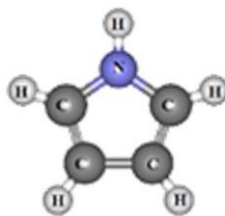


Figura 2.2 Estructura atómica del pirrol.

El pirrol es un líquido incoloro que se oscurece con el aire, es miscible en la mayor parte de los solventes orgánicos, soluble en agua al 6 % y presenta ebullición a 129 °C a una atmósfera [18]. En su estructura tiene el grupo amina y posee enlaces conjugados que promueven biocompatibilidad y conductividad eléctrica. El pirrol tiene una baja basicidad comparada a las aminas más comunes y a otros compuestos aromáticos como la piridina. Esta baja basicidad es causada por la deslocalización electrónica del par solitario del átomo de nitrógeno del anillo aromático. La protonación del pirrol resulta en la pérdida de su aromaticidad y, por lo tanto, la misma es termodinámicamente desfavorable [31].

Este tipo de monómero posee la capacidad de formar matrices poliméricas en forma de películas delgadas o recubrimientos superficiales lo que ha dado lugar a un sin número de aplicaciones dentro de los avances científicos en el desarrollo de nuevos materiales [32].

2.4 Plasma

El plasma es un gas cuasineutral de partículas cargadas y neutras, que muestra propiedades colectivas. Juega un papel importante en el procesamiento de materiales poliméricos,

fabricación de semiconductores, entre otras [33]. El plasma aplicado bajo condiciones térmicas genera electrones, iones y radicales de alta energía, lo cual genera nuevos campos de reacción, esto conduce a la oxidación de compuestos orgánicos eficaces para reacciones homogéneas y heterogéneas [34]. En los últimos años, ha crecido el interés por las descargas de plasma en líquidos debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas de la tecnología como: biológica, ambiental, médica, tratamiento de materiales, entre otras [33].

La interacción plasma-agua ha atraído gran interés, ya que puede proporcionar a los químicos experimentales un medio de reacción único. Los plasmas normalmente se generan suministrando energía a un gas neutro, causando la formación de portadores libres de carga. Estas colisiones entre moléculas transfieren energía y forman una variedad de especies activas que pueden incluir fotones, átomos metaestables, radicales libres, moléculas fragmentadas, monómeros, electrones y iones. Los portadores de carga acelerados en el campo eléctrico acoplan su energía en el plasma a través de colisiones con otras partículas. Los electrones retienen la mayor parte de su energía en colisiones elásticas con átomos y moléculas debido a su pequeña masa y transferir su energía principalmente en colisiones inelásticas. Estos plasmas generan altas concentraciones de especies reactivas que son capaces de generar películas delgadas [34, 35].

2.4.1 Descarga de plasma con electrodo líquido

Las descargas dentro de y en contacto con líquidos proporcionan nuevos retos científicos y tecnológicos y emergentes oportunidades para la comunidad científica en distintas áreas de estudio. Ya se han desarrollado varias aplicaciones, incluyendo un bisturí de plasma para la cirugía, análisis químico y síntesis de polímeros a partir de plasma. Los plasmas en líquidos son más complejos que sus contrapartes en fase gaseosas ya que ellos están en un estado de no equilibrio constante y se generan en su mayoría tanto en una atmósfera gaseosa como a presión atmosférica. Además, como el líquido en la mayoría de los casos actúa como uno de los electrodos, este se está deformando y evaporando al mantener una descarga constante [36]. Las propiedades de estas descargas son diferentes debido a que la corriente de descarga es transportada a través del electrodo líquido por iones que tienen una movilidad mucho menor

que los electrones en los metales. Además, el agua tiene una emisión de electrones secundarios significativamente menor que la mayoría de los metales lo que conduce a una diferencia significativa en las propiedades del tipo de electrodo empleados en la descarga. Las configuraciones del tipo de electrodo empleado en este tipo de descargas suelen ser: en un solo punto, puntos múltiples, punto a punto, electrodo de disco, electrodo compuesto con capa de cerámica, agujero de alfiler entre otros, que suelen ser metálicos suspendidos sobre un electrodo líquido [36].

Por lo general, el plasma se produce en fase gaseosa e interactúa con la superficie del líquido (electrólisis de descarga incandescente), por lo tanto, las especies reactivas formadas en esta interacción deben difundirse en el líquido. Las descargas eléctricas de plasma luminiscente o arco eléctrico se desarrollan como un método químico debido a las especies químicas activas que se forman durante la descarga, la cual puede ser empleada en tratamientos biomédicos, bioincrustaciones (por sputtering) y la reducción de contaminantes en el agua, entre otros tratamientos ambientales, lo que conduce a una mayor eficiencia del tratamiento. El tratamiento de aguas con métodos de plasma combina eficazmente las contribuciones de la radiación UV, los productos químicos activos y el campo eléctrico generado. En la mayoría de los casos, la descarga eléctrica sobre líquidos se inicia mediante la aplicación de un campo eléctrico elevado entre los electrodos, lo que da lugar a una rápida propagación del plasma en el líquido. La producción del plasma en líquidos se genera a partir de la producción de burbujas por calentamiento o por cavitación lo que da lugar a la generación del plasma dentro de las burbujas [33].

2.5 Polimerización Química

La polimerización por reacción química es un proceso mediante el cual los reactivos, monómeros compuestos de bajo peso molecular, forman enlaces químicos entre sí, para dar lugar a una molécula de gran peso molecular llamada polímero (macromolécula), ya sea de cadena lineal o de estructura tridimensional. Los dos métodos principales para la obtención de polímeros por métodos químicos son: polimerización por adición y polimerización por condensación [39].

Polimerización por adición. Es una reacción de adición en que el proceso de polimerización se inicia por un radical, un catión o un anión. En este tipo de polimerización la masa molecular del polímero es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero.

Polimerización por condensación. Es un proceso de polimerización donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímero, que por reacción con otros monómeros o dímeros (o trímeros, o tetrameros) dará lugar al correspondiente polímero. Para que una policondensación se lleve a cabo satisfactoriamente, los monómeros formados han de tener un nivel de funcionalidad mínimo igual a 2, de lo contrario la cadena de monómeros en formación dejaría de crecer y no se formaría el polímero. En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, por ejemplo, agua. Debido a esto, la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero [39].

2.6 Colorantes

Son compuestos orgánicos que se emplean para impartir color a una variedad infinita de materiales, tales como: fibras animales, vegetales o sintéticas y productos similares (tales como lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon y papel) entre otros materiales como aceites, ceras o plásticos, pueden dividirse en tintes (comúnmente denominados colorantes) y pigmentos; los primeros son solubles en el medio en el cual son aplicados, y los segundos son insolubles en el medio de aplicación. Los colorantes requieren normalmente una estructura de anillo aromático acoplada con una cadena lateral para que haya resonancia y así se pueda impartir color. Las estructuras resonantes que causan el desplazamiento o la aparición de las bandas de absorción en el espectro visible de luz son las responsables del color. La correlación de la estructura química con el color es la base para la síntesis de un colorante, la cual debe contener un cromogen, cromóforo y un auxocromo. El cromogen es la estructura aromática que contiene anillos de benceno, naftaleno o antraceno. Un grupo cromóforo es aquél que proporciona el color, con base en los cuales se realiza la clasificación química de colorantes, cuando están acoplados con el cromogen [40].

A principios del siglo XIX, con la creciente evolución de la química, los alimentos eran coloreados con cromato de plomo, sulfito de mercurio, arseniato de cobre o brea de hulla. Muchos de éstos fueron prohibidos en 1887 con la primera ley de los colorantes, debido a sus efectos tóxicos. Más tarde, en la segunda mitad del siglo XIX, se descubrieron los colorantes azoicos de tintes luminosos, que en un principio fueron utilizados para la coloración de productos textiles y que, posteriormente, se introdujeron en los alimentos. De esta manera se conseguía que tuvieran un aspecto más apetecible, lo que a su vez también permitía poner a la venta productos en perfecto estado, así como pasados, ya que el comprador podía ser engañado sobre el estado de los productos.

Actualmente los colorantes en algunos países nórdicos, no pueden utilizarse, mientras que en el Reino Unido se utilizan algunos que no están autorizados en casi ningún otro país de la Unión Europea. Debe recordarse que, para poder emplear un colorante alimentario (o cualquier aditivo) en la Unión Europea a los alimentos, primero debe figurar en la lista de autorizados. De los colorantes permitidos hoy en día la mayor parte pertenecen al grupo de las vitaminas, las provitaminas y sustancias naturales como la clorofila, los carotenos y el rojo de remolacha [40].

2.6.1 Colorantes Azoicos (con grupos sulfónicos)

Los colorantes azoicos forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. La estructura química de este tipo de colorantes azoicos cuya característica principal es el doble enlace insaturado de dos moléculas de nitrógeno, $N=N$ (azo); se clasifican en reactivos, metálicos, dispersos, básicos, ácidos, directos y mordantes. Estos colorantes son una especie de tintes sintéticos que pueden contener uno o más grupos azo, y cada enlace generalmente se encuentra unido a dos grupos aromáticos, normalmente aminas. La degradación de los tintes que presentan compuestos azo se realiza en dos pasos: el rompimiento del enlace azo y la mineralización parcial o total de productos intermediarios; esto es de gran importancia debido a que los productos intermediarios de muchos tintes azo tales como benzidina, 2-naftilamina y otras aminas aromáticas, poseen propiedades cancerígenas o de otro modo tóxicas [41]. La fabricación de los colorantes azo tiene lugar mediante la diazotación de

una arilamina primaria, obteniéndose la sal de diazonio. Para la diazotación, se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito sódico en agua y la adición de ácido clorhídrico, éste se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta reacción es denominada de “acoplamiento” o “copulación”, se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de alcoholes. El grupo azo característico de los colorantes azoicos, es susceptible de reducirse, dando lugar a la formación de aminas aromáticas. Algunas de estas arilaminas aromáticas, tienen un potencial cancerígeno demostrable [42]. Las aguas coloridas frecuentemente contienen metales pesados y otros contaminantes orgánicos tóxicos y la presencia de color puede indicar la existencia de agentes tóxicos [43]. La mayoría de los contaminantes, excepto el color, se pueden remover por métodos fisicoquímicos generales. Los colorantes insolubles en agua se pueden remover por métodos físicos, tales como la floculación o biológicos ya que se pueden adsorber sobre la biomasa [44].

2.6.2 Colorante rojo No. 2 (Amaranto)

El colorante azoico Rojo No. 2 también conocido como amaranto, E123 y Rojo 9 en alimentos o bien sal trisódica del ácido Azonaftalensulfónico-2-naftal3, 6-disulfónico con peso molecular de 604.5 g/mol y fórmula empírica $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$, su estructura se presenta en la Figura 2.3, es un colorante aniónico sintético, ampliamente usado en alimentos y bebidas tal como lo son los vinos, bebidas, repostería, cereal, ensaladas, dulces, caviar y café para hacerlo más apetecible. Es ampliamente utilizado para colorear textiles, papel, madera, cuero y resinas de formaldeído-fenol, durante este proceso, el exceso de colorante llega al agua residual [45]. Si se descarga en los cuerpos de agua sin tratamiento previo, el agua residual que contiene el colorante afecta la estética y transparencia del agua, lo cual bloquea la penetración de los rayos solares y la oxigenación, lo que es muy peligroso para la vida acuática. Otra consecuencia que tiene el uso de colorante R2 es que puede causar efectos adversos a la salud, tal como tumores, alergias, problemas respiratorios, defectos de nacimiento, mutaciones y cáncer entre otras cosas [46].

El colorante aniónico R2 es altamente soluble y estable en agua, por ello es difícil removerlo por métodos químicos y físicos comunes. Estas tecnologías no son significativamente efectivas o con ventajas económicas. Además, los tratamientos de agua que contiene colorantes con grupos azo por degradación con microbios aeróbicos no tienen mucho éxito y con el uso de microbios anaeróbicos producen otros productos tal como aminas aromáticas, las cuales son más tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas que el propio colorante [46].

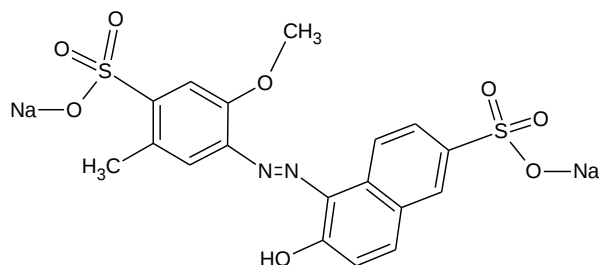


Figura 2.3 Estructura Molecular del colorante Rojo No. 2 (Sigma-Aldrich, 2013).

2.6.3 Colorante amarillo 5 (Tartrazina)

El amarillo No. 5 (Tartracina o tartrazina) figura 2.4, es un colorante artificial comúnmente usado en la industria alimentaria, forma parte de los colorantes azoicos y son capaces de formar aminas aromáticas, que atraviesan fácilmente la barrera intestinal. Son solubles en grasas y en agua y difíciles de degradar; son altamente dañinos debido principalmente al grupo azoico N=N en su estructura que al romperse produce aminas aromáticas altamente tóxicas, que han demostrado ser cancerígenos [42]. Por otra parte, la tartrazina está relacionada con un gran porcentaje de los casos de síndrome de hiperactividad en los niños, así mismo, las personas asmáticas también pueden experimentar síntomas tras el consumo de este aditivo, ya que actúa como un agente liberador de histamina [42].

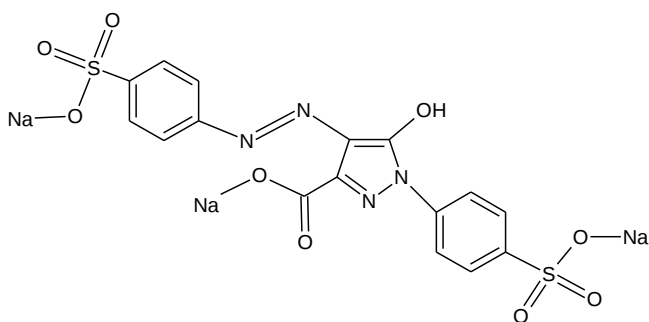


Figura 2.4 Estructura molecular del colorante amarillo No. 5 (tartrazina).

Es un colorante ampliamente utilizado, en productos de repostería, fabricación de galletas, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, helados y caramelos, o en la elaboración de bebidas refrescantes, a las que confiere color de "amarillo-limón". Se presenta en forma de polvo brillante, de color amarillo-naranja, es inodora, higroscópica, estable en ácidos, soluble en agua y poco soluble en etanol [42].

2.6.4 Determinación del grado de concentración del colorante

El método más empleado para determinar la concentración de colorantes en soluciones acuosas es la espectrofotometría UV-vis, basada en la Ley de Lambert-Beer. Esta establece que la energía de la radiación transmitida disminuye en forma exponencial al aumentar en forma aritmética el espesor del medio absorbente. Por otra parte, establece que la energía de la radiación transmitida disminuye en forma exponencial al aumentar en forma aritmética la concentración de la especie absorbente. Las leyes de Lambert y Beer se pueden combinar para obtener una sola ecuación que relacione el logaritmo de la relación entre la energía radiante incidente y la energía radiante transmitida con la concentración de la especie absorbente y el espesor del medio absorbente como se muestra en la ecuación 2.1:

$$A = abc \quad 2.1$$

Dónde: (A) la absorbancia, (a) la absortividad de la especie absorbente, (b) el espesor del medio absorbente y (c) la concentración de la especie absorbente en la solución.

De acuerdo a la Ley de Lambert Beer una gráfica de absorbancia contra concentración será una línea recta de pendiente igual a ab , sin embargo, con frecuencia las mediciones de los sistemas químicos reales dan gráficas de la Ley de Beer que no son lineales en todo el rango de concentración que se desea evaluar, por lo que se realizan curvas de calibración relacionando concentración con absorbancia de varias soluciones de la especie absorbente [47].

2.6.5 Métodos de remoción para colorantes en aguas residuales

Existen distintos métodos para la remoción de colorantes de aguas residuales, entre los procesos más usados se encuentran: coagulación química, tratamiento biológico, proceso Fenton, oxidación electroquímica, ozonización, adsorción con carbón activado, ultrafiltración y electrocoagulación [48, 49]. El tratamiento de este tipo de efluentes utilizando un solo método pocos casos es reportado como exitoso, como consecuencia de esto, en el tratamiento de aguas residuales coloreadas se utiliza una combinación de diferentes procesos para así obtener agua de la calidad deseada a un costo moderado. Además, la eliminación de trazas de colorantes es difícil y presentan un alto costo. Entre las técnicas fisicoquímicas de eliminación de colorantes, la adsorción es un método muy utilizado por su diseño simple, fácil operación y flexibilidad.

La remoción de color de efluentes textiles es uno de los retos más importantes en el campo de la química ambiental, debido a la dificultad de tratamiento por métodos convencionales químicos y biológicos. Los colorantes azoicos han sido identificados como compuestos problemáticos en las aguas residuales de las industrias, ya que son altamente solubles y no pueden ser fácilmente removidos por sistemas de tratamiento biológicos aerobios convencionales. Los sistemas anaerobios pueden reducir la intensidad del color más satisfactoriamente que los procesos aerobios. Las tecnologías más aplicadas en el tratamiento de aguas residuales coloridas, son la oxidación y adsorción. Los procesos de oxidación, sin embargo, son útiles solamente para tratar aguas residuales con concentraciones bajas de colorantes, mientras que los procesos de adsorción permiten tratar aguas con concentraciones relativamente altas [44].

En otros casos, con el estudio de aplicación denominado el potencial del material carbonoso de lodos residuales en la remoción de colorantes orgánicos como el azul de metileno y cristal violeta, se analizan variables como el área específica, la porosidad y la estructura química de la superficie. Con el estudio de porosidad para la adsorción de colorantes ácidos sobre carbón activado, puede describirse como la superficie de un material adsorbente con microporos y macroporos para determinar teóricamente la capacidad de adsorción de este material [44].

2.7 Adsorción

La adsorción es el fenómeno de concentración de una especie química en una superficie que permite separar los componentes de soluciones gaseosas o líquidas. Uno o más de los componentes del fluido son atraídos a la superficie del adsorbente. La sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida o adsorbato, mientras que aquella a la que se adhiere es el adsorbente. La magnitud de la adsorción depende, en gran parte, de la naturaleza del sólido y de las moléculas que están siendo adsorbidas, así como de la concentración y la temperatura. Al aumentar la superficie del adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida. Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, debido a que la interacción de los enlaces físicos entre los compuestos adsorbidos y los sitios activos del adsorbente al aumentar la temperatura la cantidad adsorbida tiende a disminuir ya que la velocidad de difusión de las moléculas del adsorbato y el solvente incrementa, sin embargo, se genera un incremento en la velocidad de adsorción. La adsorción se puede realizar por dos vías, una, por contacto a base de mezcla y agitación (por lotes) y la otra por percolación en columna. En la primera el adsorbente deberá estar pulverizado para que el área de contacto sea la mayor posible. En la segunda, el adsorbente deberá estar granulado, para que el fluido pueda percolar (moverse a través de un medio poroso) a través de la columna. El tratamiento con carbón activado es el más utilizado y está considerado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente como una de las mejores tecnologías disponibles para remoción de colorantes en solución acosa. Sin embargo, los altos costos de este material, han llevado a la búsqueda de nuevos materiales adsorbentes tales como el quitosano. La aplicación de los procesos de adsorción en efluentes resulta en agua tratada de calidad, convirtiéndose en una alternativa para

el tratamiento de aguas contaminadas, sobre todo si se cuenta con un adsorbente de bajo costo [48, 49].

El término adsorción tiene un significado en ocasiones estructural y en otro dinámico (proceso de adsorción). El estudio y determinación de la adsorción está relacionado con múltiples aplicaciones, como: catálisis heterogénea, preparación de nuevos materiales, nanotecnología, procesos electroquímicos, análisis cromatográficos, tratamiento de residuos contaminados, entre otros. En los procesos para el tratamiento de aguas residuales, generalmente se utiliza la adsorción por ser uno de los métodos más eficientes en la remoción de compuestos orgánicos no biodegradables. La adsorción comprende el contacto de sólidos con líquidos o gases y la transferencia de masa en la dirección del fluido al sólido.

De acuerdo a la naturaleza del proceso cabe distinguir tres tipos de adsorción según sea la naturaleza de atracción entre el adsorbato y el adsorbente, sea de tipo eléctrico, de Van der Waals (fisisorción) o de naturaleza química (quimisorción). La adsorción del primer tipo se centra principalmente en el intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie [50].

- a) Adsorción del tipo Eléctrico. Este tipo de adsorción está clasificado dentro del intercambio iónico y a menudo se llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.
- b) Adsorción Física. Es la adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas entre moléculas del adsorbato y los átomos del adsorbente por lo que estos se caracterizan por sus propiedades de superficie como el área superficial específica que depende de la porosidad del material y es nombrada generalmente

adsorción física o fisisorción. Generalmente los enlaces entre el adsorbato y el adsorbente se encuentran en el orden de energía de $\Delta H \sim 20 \text{ kJ/mol}$. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase, esto en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física. Este fenómeno puede ser reversible y es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, que no penetra dentro de la red cristalina, ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. Si el sólido es muy poroso y la sustancia adsorbida lo humedece, ésta puede penetrar en los espacios capilares.

- c) Adsorción química. Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción, en la cual predominan las fuerzas análogas al enlace químico (atracción entre iones opuestos o coulombicas, coordinadas o covalentes). Se presenta como el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, se caracteriza por la generación de calor y frecuentemente es irreversible para muchos compuestos. Algunas veces ambos tipos de adsorción física o química, ocurren al mismo tiempo. Las energías de enlaces entre adsorbato y adsorbente son elevadas, del orden de las de un enlace químico $\Delta H \sim 200 \text{ kJ/mol}$, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y de hecho no es fácil distinguir entre adsorción física y química. Cuando ocurre la adsorción, las moléculas libres se inmovilizan. La acumulación de una sustancia como el adsorbato en una interfase es una función vectorial de las fuerzas de atracción y repulsión de la sustancia hacia y desde la fase de solución, así como hacia y desde la fase sólida, respectivamente [51].

2.7.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción, es un proceso que describe la velocidad de adsorción (atrapamiento) del adsorbato en el adsorbente, además de determinar el tiempo en que el adsorbente alcanza el equilibrio. Su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento que describa la velocidad de adsorción del sistema. Los procesos de cinética de adsorción son ampliamente utilizados en procesos de descontaminación de efluentes de aguas contaminadas, en los cuales se toman en cuenta parámetros tales como: velocidad de reacción, tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente, masa del adsorbente, concentración del adsorbato, volumen de la solución y temperatura. La cinética es la clave de la producción química, de la eliminación de contaminantes y de algunas alternativas de energía. La velocidad de reacción está influenciada por variables, tales como: temperatura, presión, composición de la mezcla reaccionante, catalizador y características físicas de cada fase presente [52]. Los principales factores que influyen en el proceso cinético de adsorción son: pH, cantidad de adsorbente, temperatura, concentración inicial del adsorbato y la interferencia con otras especies iónicas [46].

La adsorción de una molécula específica depende de la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente y de la velocidad con la cual el adsorbato pasa de la fase líquida o gaseosa a la fase sólida. El transporte del adsorbato hacia los sitios de adsorción, implica varias etapas y diversos mecanismos de difusión externa e interna; por lo tanto, la cinética de adsorción está regulada por las leyes de transferencia de masa. La velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie obedece a distintos mecanismos [52, 54]. Los mecanismos de adsorción ayudan a evaluar la calidad del adsorbente, la cual es examinada a través modelos cinéticos de ajuste de datos experimentales. Entre los más utilizados se encuentran los modelos cinéticos de: pseudo-primer orden (Lagergreen), pseudo-segundo orden (Ho-McKay), Weber y Morris y Elovich [53].

La evaluación de la capacidad de adsorción para especies iónicas, el comportamiento de diversos hidrogeles en la presencia de colorantes iónicos o de iones de metales pesados se ha evaluado por lo general en sistemas en lotes a partir de la determinación de la concentración residual de éstos en función de la capacidad de adsorción q_t , expresado por la ecuación (2.2) y

el porcentaje de remoción en los procesos cinéticos e isotérmicos, expresado por la ecuación (2.3), [53, 55].

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \quad 2.2$$

Donde: q_t capacidad de adsorción en (mg/g), C_o concentración inicial del adsorbato en (mg/L), C_t concentración final del adsorbato en (mg/L), V volumen de la solución en (L), m masa del adsorbente en (g).

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad 2.3$$

Donde:

C_i concentración inicial del adsorbato en (mg/g), C_f concentración final del adsorbato en (mg/L).

La adsorción depende de los mecanismos del intercambio de iones y está influenciada por factores físico-químicos como son, la interacción adsorbato/adsorbente, tipo de superficie del adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto [55, 56]. La preservación de la capacidad de absorción durante los ciclos consecutivos es una característica importante de todos los adsorbentes utilizados en la eliminación de contaminantes de las aguas residuales. La mayoría de los hidrogeles empleados como adsorbentes tanto para colorantes como para iones de metales pesados han mostrado tener un alto nivel de reutilización [53, 55].

Es evidente mencionar algunos modelos cinéticos para la evaluación de los datos experimentales en la cinética de adsorción, tales como:

a) Modelo cinético de pseudo-primer orden de Lagergren

La expresión matemática 2.4, correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente [57], lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como [58, 59]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad 2.4$$

Donde

q_t = Capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g) capacidad de adsorción al tiempo de equilibrio.

q_e capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), K_1 constante de velocidad de adsorción de Lagergren (1/min), t tiempo (h)

b) Modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y McKay

El modelo cinético de pseudo-segundo orden de Ho y McKay dado a conocer en 1999, el cual supone que durante el proceso de adsorción el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente [50]. Por otra parte, la ecuación diferencial que describe el modelo cinético de Ho-McKay se basa en que la velocidad de adsorción tiene un mecanismo de segundo orden y está expresada por la ecuación 2.5, [59, 62].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.5$$

donde:

q_t capacidad de adsorción al tiempo t en (mg/g), q_e capacidad de adsorción en el equilibrio en (mg/g), t tiempo en (h), K_2 constante cinética de Pseudo segundo orden (g/mmol*min)

2.7.2 Isotermas de Adsorción

Los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich se basan principalmente en la descripción de procesos de adsorción a temperatura constante. La adsorción es el fenómeno de concentración de una especie química en una interface. El término adsorción tiene un significado en ocasiones estructural y en otro dinámico (proceso de adsorción). El estudio y determinación de la adsorción está relacionado con múltiples aplicaciones: la catálisis heterogénea, la preparación de nuevos materiales, la nanotecnología, los procesos electroquímicos, los análisis cromatográficos, el tratamiento de residuos contaminados, entre otros [51].

Tanto experimental como teóricamente, la descripción cuantitativa más conveniente de un fenómeno de adsorción en equilibrio hace uso de relaciones a temperatura (T) constante

(isotermas). Para el caso de la adsorción de un soluto sobre una superficie, una isoterma de adsorción es una función del tipo $n_{ads} = f_T(C)$, donde n_{ads} representa genéricamente la cantidad de adsorbato presente en la interface en equilibrio con una concentración C del adsorbato en la disolución a una temperatura dada. Las isotermas de adsorción son útiles para obtener otras propiedades termodinámicas y/o el área superficial del sustrato [51].

La capacidad de adsorción se expresa en función de la cantidad de sorbato removido en relación a una determinada cantidad de adsorbente, lo cual se determina mediante la siguiente ecuación 2.6:

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad 2.6$$

Donde

q = Capacidad de adsorción (mg/g), C_o = Concentración inicial de sorbato en la solución (mg/L), C_f = Concentración de sorbato en la solución después del tiempo de contacto con el adsorbente (mg/L), V = Volumen de la solución que contiene al sorbato (L), m = Masa de adsorbente que estuvo en contacto con la solución (g).

2.7.2.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa de adsorbente sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción y la no interacción entre las moléculas del adsorbato con una interacción despreciable entre las moléculas, representado por la ecuación 2.7:

$$q_e = \frac{q_{e,max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad 2.7$$

Donde el parámetro $q_{e,max}$ es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción al equilibrio de colorante formando una monocapa completa sobre la superficie del adsorbente (mg / g), C_e es la concentración del colorante remanente en la solución (ml / L) al equilibrio, y b es la constante de Langmuir al equilibrio de adsorción relacionada con la energía en (L/mg), que define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

Por otra parte, el modelo teórico que describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera: a) la superficie del adsorbente que presenta sitios energéticos homogéneos, b) solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa, c) no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Donde la ecuación 2.8 de Langmuir lineal se representa como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{e,max}} C_e + \frac{1}{q_{e,max} b} \right) \quad 2.8$$

Donde: q_e es la concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g); C_e , concentración de soluto en equilibrio (mg/L), $q_{e,max}$ capacidad máxima de adsorción (mg/g), b constante de Langmuir.

2.7.2.2 Isoterma de Freundlich

Es un modelo empírico, que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción, el modelo se expresa mediante la siguiente ecuación 2.9:

$$\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln C_e \quad 2.9$$
$$b_F = \frac{1}{n}$$

Donde: q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio (mg/g); C_e concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/L); K_F indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (L/g); n medición de la magnitud acumulativa y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular [63].

2.8 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización de materiales son procesos científicos fundamentales que han demostrado ser útiles para proporcionar información acerca de las características de sustancias y/o materiales. La caracterización de materiales consiste principalmente en la obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topología, topografía, morfología y propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc) con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión o una perturbación del mismo en su estructura. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades del mismo.

2.8.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, que proporciona información morfológica del material analizado. A partir de esto se realizan estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100\text{\AA}$), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra y relativa sencillez de preparación de las muestras. A partir del microscopio electrónico de barrido pueden detectarse electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI), además de su capacidad de detectar electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI) y un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en el material. La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Estas técnicas permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos [60].

2.8.2 Espectrometría de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier es una técnica analítica basada principalmente en el estudio de la interacción de la radiación con la materia y permite conocer los grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto, permitiendo la identificación cualitativa de materiales orgánicos y de determinadas estructuras de muestras sólidas y líquidas, en el rango espectral de 400 a 10 000 cm^{-1} . La información se obtiene a del espectro de absorción del compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro [65]. El espectro infrarrojo de un compuesto puede dar importante información acerca de su naturaleza química y de su estructura. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferentes naturalezas, como: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [66].

2.8.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia de electrones para el análisis químico (ESCA), es una técnica empleada para el análisis químico de la superficie de los materiales. Los espectros XPS se obtienen irradiando una superficie sólida con un haz de rayos X, simultáneamente se mide la energía cinética de los electrones que son emitidos de la superficie del material que se analiza, dentro de un rango de profundidad máxima de 5–10 nm (entre 4-20 capas atómicas). Los picos del espectro aparecen a determinada energía de enlace dependiendo del nivel de energía de donde es emitido el electrón del átomo. La intensidad de energía de fotoelectrones emitidos en el sistema XPS, permite identificar la composición elemental y química de la superficie del material, por tanto, al medir la energía cinética de los electrones emitidos, es posible determinar qué elementos están cerca de la superficie de un material, sus estados químicos y la energía de unión del electrón [67]. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas

de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie [68].

2.8.4 Análisis Elemental CHONS

El análisis elemental CHONS determina los elementos químicos que constituyen la sustancia aislada, y en qué proporción se hallan. El porcentaje de composición de un material es un proceso en el que una muestra de este, se analiza para su composición elemental y, a veces isotópica. El análisis elemental puede ser cualitativo y cuantitativo y cae dentro del ámbito de la química analítica, el conjunto de instrumentos que intervienen en el desciframiento de la naturaleza química de nuestro mundo [69, 70]. El análisis cualitativo, tiene por objeto determinar cuáles son los elementos químicos y en qué proporción se encuentran. Las composiciones y fórmulas a indagar en este tipo de análisis son: Composición centesimal, Fórmula atómica centesimal, Fórmula mínima, Fórmula molecular. La masa de estos productos de combustión puede ser usadas para calcular la composición de la muestra desconocida [71, 72]. El microanálisis de CHN es un método potente y relativo para determinar si una muestra es pura o no, proporcionando un análisis preciso y exacto del porcentaje de carbón, hidrógeno y nitrógeno contenido en la muestra [73]. Se utiliza para conocer la concentración y porcentaje de C, H, N, S y O en los compuestos sintetizados, control de calidad, muestras metalúrgicas, catalizadores, productos petroquímicos, entre otros, dependiendo de los valores de estos los productos pueden ser identificados [74].

Capítulo III

3. METODOLOGÍA

El presente capítulo describe la metodología de la síntesis y obtención de películas a base de Q-EDGE, Q-G-EDGE, Q-G-EDGE-PPy, tratadas con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa y solución acuosa de pirrol al 0.05 M y su evaluación en la adsorción de los colorantes rojo No. 2 y amarillo No. 5, figura 3.1.

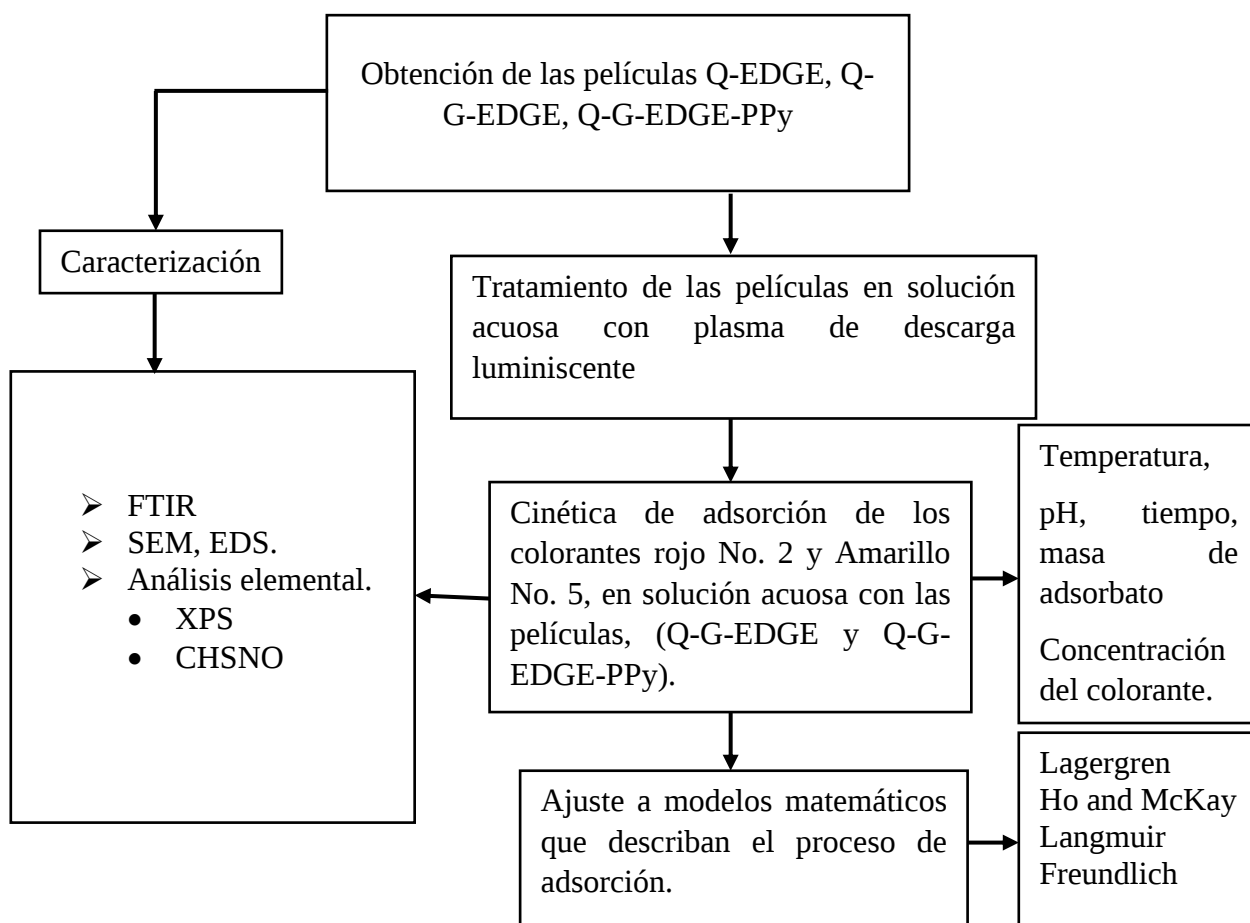


Figura 3.1 Metodología de obtención de las películas Q-EDGE, Q-G-EDGE, Q-G-EDGE-PPy.

Las películas se obtuvieron por el método de evaporación del solvente mediante secado en horno hasta alcanzar peso constante. El tratamiento de las películas se llevó a cabo en un reactor

cilíndrico de Pyrex de 8 cm de diámetro por 14 cm largo, suministrando un voltaje de 1.57 kV y una corriente eléctrica de 0.74 A, con una frecuencia de 5.4 KHz y un ciclo de trabajo del 25 %.

Los tiempos de exposición de las películas al plasma de descarga luminiscente fueron 20, 40 y 60 min a presión atmosférica. Las películas Q-G-EDGE tratadas y sin tratar, así como las películas de Q-G-EDGE-PPy fueron aplicadas a la remoción de los colorantes azoicos rojo No. 2 y amarillo No. 5 de soluciones acuosas.

3.1 Obtención de las películas

Se sintetizaron películas de Q-G-EDGE sin modificar y modificado por plasma de descarga luminiscente en solución acuosa y solución acuosa de pirrol Q-G-EDGE-PPy, para ello se inició con la obtención de películas entrecruzadas; los reactivos como el quitosano se obtuvo de American-Alimentos (grado de desacetilación del 85%), el glicerol de Sigma-Aldrich (pureza del 99,5%) y el etilenglicol diglicidil éter EDGE de Tokyo Chemical Industry Co. LTD (grado técnico al 50%). Se utilizó agua destilada durante todo este estudio entre otros productos químicos grado reactivo de laboratorio sin previa purificación. El quitosano se disolvió en ácido acético en diferentes proporciones, como se muestra en la tabla 3.1. La solución se dejó en agitación durante 5 h con una velocidad de 250 rpm hasta obtener una solución homogénea, la cual se vertió en cajas de Petri de $6.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$ y en cajas de plexiglás de $26 \times 12.2 \text{ cm}$, figura 3.2. El proceso de secado se llevó a cabo de dos formas diferentes: 1) la solución se dejó secar a temperatura ambiente durante 72 h dentro de un desecador hasta alcanzar peso constante de las películas y 2) la solución se dejó secar en un horno a temperatura de 45°C durante 24 h hasta alcanzar peso constante de las películas, ambos métodos conocidos como de evaporación del solvente, encontrando que con el segundo método se obtienen mejores resultados en cuanto a homogeneidad de las películas. Una vez obtenidas las películas se extrajeron de los moldes para llevarlas a un proceso de lavado con agua destilada hasta alcanzar pH constante de la solución. Las películas fueron almacenadas en recipientes herméticamente cerrados y mantenidos en refrigeración para evitar su contaminación. El entrecruzamiento de las películas con EDGE se realizó dentro de una atmósfera inerte de nitrógeno durante 5 horas.



Figura 3.2 obtención de la película.

Tabla 3.1 Películas de Q entrecruzadas con EDGE en 50 mL de solución.

Concentración Q % m/v	Concentración ácido acético % v/v	Concentración EDGE % v/v
2	3 %	0.1
2	3 %	0.2
2	3 %	0.3
2	3 %	0.4

Así mismo, dado que las películas obtenidas anteriormente se rompían con facilidad, se incorporó el plastificante glicerol en las proporciones que se muestran en la tabla 3.2, para poder mejorar las propiedades del material.

Tabla 3.2 Variación de la concentración de Glicerol en la obtención de las películas de Q-G-EDGE.

Concentración Q % m/v	Concentración ácido acético % v/v	Glicerol % m/v	Concentración EDGE % v/v
1.75	1.5	5	0.31
1.75	1.5	5	0.16
1.75	1.5	5	0.08
1.75	1.5	3.6	0.15
3.2	1.5	3.6	0.15
3.2	1.5	4.3	0.36
3.2	1.5	2.4	0.15
3.2	1.5	2.4	0.36

3.2 Tratamiento con plasma de descarga luminiscente

El tratamiento de las películas se realizó dentro de un reactor cilíndrico de 8 cm de diámetro por 14 cm largo. El procedimiento se llevó a cabo en dos diferentes soluciones: 1) se utilizó una solución de sulfato de sodio 0.1 M, y 2) se utilizó una solución de sulfato de sodio 0.1 M a una concentración de 0.05 M del monómero pirrol en fase líquida, este último procedimiento permitió tener las películas Q-G-EDGE-Ppy. Los tiempos de exposición al PDL de las películas fueron de 20, 40 y 60 min para ambos tratamientos.

El plasma de descarga luminiscente se hizo incidir a través del ánodo sobre la solución acuosa del reactor que actúa como el cátodo a partir de una fuente pulsada de alto voltaje como puede observarse en la figura 3.3. La fuente de plasma de descarga luminiscente utilizada para el tratamiento de las películas fue diseñado e implementado en el laboratorio de plasma del Instituto Tecnológico de Toluca el cual está constituida a partir del circuito de control SG3524, con el cual se logra controlar la frecuencia de trabajo, así como el voltaje suministrado hacia el

reactor a través de la variación del ancho de pulso del circuito. Cabe mencionar que la fuente de voltaje posee la capacidad de suministrar un voltaje superior a 2 kilovoltios.



Figura 3.3 Tratamiento de películas con plasma de descarga luminiscente.

3.3 Caracterización de las películas

3.3.1 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy fueron evaluadas con la máquina universal marca SHIMADZU AGS-X (figura 3.4a) para pruebas de tensión-deformación, bajo las especificaciones de la norma EN ISO 527-3, la cual establece las condiciones de las probetas para la evaluación de pruebas mecánicas tensión-deformación de materiales poliméricos en forma de películas delgadas menores a 1 mm de espesor. Las pruebas se realizaron por triplicado.

Por otra parte, el espesor de las películas se midió con el instrumento de medición marca Mitutoyo capaz de medir hasta una micra de espesor como se muestra en la figura 3.4b, las mediciones se realizaron en diferentes partes de la película para obtener el espesor promedio. Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron bajo la norma EN ISO 527-3, que establece las condiciones para pruebas mecánicas tensión-deformación de materiales poliméricos en forma de películas delgadas bajo las siguientes características: espesor de las

probetas menor a 1 mm, ancho 2 cm, largo 15 cm, aplicando una carga de 50 N con un desplazamiento de 2 mm/min [35, 36].

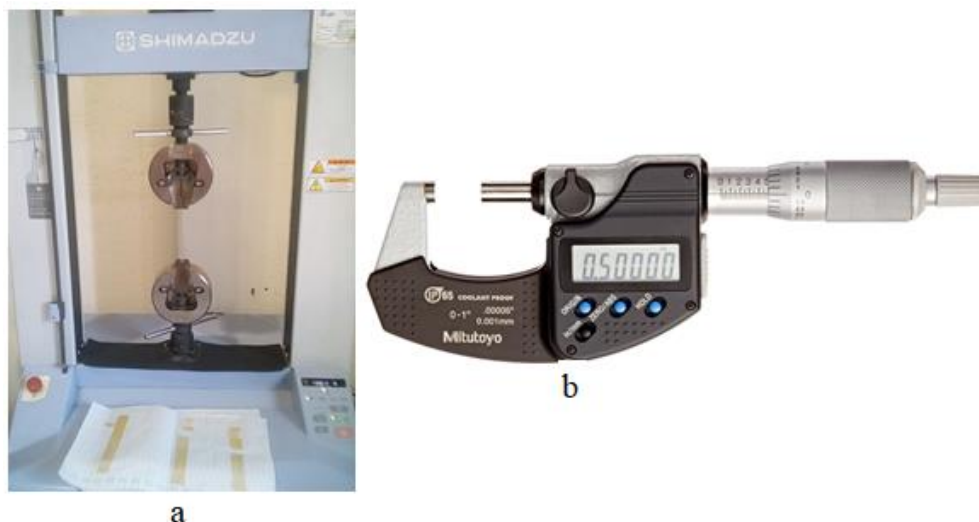


Figura 3.4 a) Maquina universal Tensión-Deformación SHIMADZU, b) Micrómetro Mitutoyo.

3.3.2 Análisis por microscopia electrónica de barrido

El análisis morfológico de las películas de antes y después del tratamiento con plasma de descarga luminiscente se realizó con el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV-w / HP xw4600, en alto vacío sin recubrimiento de oro, empleando un voltaje de 20 kV y resolución de x5000, x1500 y de x2000, para las películas Q-EDGE, Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy respectivamente.

3.3.3 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis FTIR se realizó con el instrumento Varian 640 IR para identificar el número de onda de los grupos funcionales que forman parte de la matriz polimérica de las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE, Q-G-EDGE-PPy tratadas con plasma. El análisis se realizó en un intervalo del número de onda de 4000-500 cm^{-1} .

3.3.4 Determinación del porcentaje de humedad

Se determinó el porcentaje de humedad del adsorbente, el cual fue calculado mediante la ecuación $\% h = ((p1 - p2) / (p1)) * 100$, donde $p1$ = peso inicial en gramos y $p2$ = peso final en gramos, con el fin de conocer el peso real del material utilizado en las pruebas de adsorción.

3.3.5 Pruebas de adsorción

Las pruebas preliminares de adsorción del colorante rojo No. 2 se llevaron a cabo con dos concentraciones diferentes del colorante rojo No. 2 que fueron 250 y 350 mg/L, a diferentes valores de pH de la solución de colorante, de 2, 3, 4, 5, 6 y 7 con las películas no tratar y tratadas durante 20, 40 y 60 min, para poder determinar las mejores condiciones del pH al cual el colorante es removido con mayor proporción de la solución. Las pruebas se realizaron utilizando concentraciones de 250 y 350 mg/L del colorante rojo No. 2, empleando masas de 112, 30 y 15 mg de las películas no tratadas y tratadas, un volumen de 10 mL de rojo No. 2, velocidad de agitación de 200 rpm y temperatura de 30 °C, logrando la remoción total del colorante de la solución las masas de 112 y 30 mg, mientras que con una masa de 15 mg se obtuvo un remanente del colorante en la solución a los diferentes pH evaluados, con lo que se decidió trabajar con esta cantidad de masa para pruebas posteriores.

Las pruebas posteriores de adsorción de pH se llevaron a cabo en solución acusa con una concentración del colorante de 250 mg / L, una masa de 15 mg de las películas tratadas Q-G-EDGE-PPy y no tratadas Q-G-EDGE, volumen de 10 ml de la solución del colorante rojo No. 2 y del amarillo No. 5, con velocidad de agitación de 200 rpm, a temperaturas de 30 °C y tiempo 72 horas para determinar la capacidad máxima de adsorción del adsorbente a valores de pH de 2 a 7, respectivamente. Las pruebas de cinéticas de adsorción se realizaron bajo las mismas condiciones con un tiempo de exposición entre adsorbato y adsorbente de 38 horas para determinar la velocidad y el tiempo en que se alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente empleando los modelos cinéticos de pseudo primero orden de Lagergren y pseudo segundo orden de Ho y Mckay. Las pruebas de isotermas de adsorción se realizaron empleando los

modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich con diferentes concentraciones de los colorantes que fueron 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 mg/L y tiempo de exposición entre adsorbato y adsorbente de 38 horas para determinar la máxima capacidad de adsorción y el posible mecanismo de adsorción entre adsorbato y adsorbente.

3.3.6 Análisis XPS

El análisis XPS permitió identificar la composición química y los diferentes estados químicos de oxidación de cada elemento presente en el polvo de quitosano, así como, la energía de enlace de los electrones en sus diferentes estados de energía en la posición de los átomos de los cuales son eyectados y que conforman a la molécula de quitosano. Se pudo identificar principalmente los enlaces de C – H, C – C, C – O – C, C – N, C = O, C – O = C, N – CO, que son los principales elementos que conforman la molécula de quitosano.

3.3.7 Análisis de CHONS

El análisis elemental CHONS se realizó para determina la composición química de las películas, así como la concentración y porcentaje de los elementos que son característicos del quitosano como C, H, N y O.

Capítulo IV

4. Resultados y Discusión

4.1 Síntesis de las películas

A continuación, se presentan los resultados de las primeras películas sintetizadas, en las cuales como se comentó en el apartado anterior se utilizaron como reactivos para su síntesis quitosano y EDGE. En todos los experimentos realizados se logró obtener la película, sin embargo, se les realizaron pruebas preliminares para evaluar su posible aplicación en las pruebas posteriores de adsorción.

Estas pruebas consistieron en observar a simple vista si mostraban flexibilidad o rigidez, además de ponerse en contacto con agua destilada y en agitación hasta por 72 h para observar su comportamiento. En la tabla 4.1 se presentan los resultados de estas observaciones

Tabla 4.1 Películas de Q entrecruzadas con EDGE en 50 mL de solución.

Concentración Q % m/v	Concentración ácido acético % v/v	Concentración EDGE % v/v	Flexibilidad de la película	Resistencia al Hinchamiento de la película
2	3 %	0	Rígidas	La película se solubiliza
2	3 %	0.1	flexible	La película se solubiliza
2	3 %	0.2	flexible	La película presenta rugosidad
2	3 %	0.3	flexible	La película se tornó quebradiza
2	3 %	0.4	flexible	La película se tornó quebradiza

Las películas de quitosano sin entrecruzar mostraron cierta flexibilidad, sin embargo, al estar en contacto con el agua se disolvieron fácilmente dando lugar a una solución viscosa. Por otra parte, las películas entrecruzadas a diferentes concentraciones de EDGE de, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 %, presentaron diferente comportamiento en cuanto a flexibilidad.

Las películas con una cantidad de entrecruzante de 0.1 % v/v al contacto con el agua se disolvieron fácilmente dando paso a una solución viscosa, mientras que, con una cantidad de entrecruzante de 0.2 % v/v al contacto con el agua presentaron rugosidad en la superficie y se tornaron demasiado quebradizas. Por otra parte, las películas con una cantidad de entrecruzante de 0.4 % v/v, presentaron mejores características en cuanto a flexibilidad sin embargo al mantenerlas en agitación en solución acuosa durante tiempos prolongados se tornaron demasiado quebradizas. Las películas con una concentración de 0.3 % v/v de entrecruzante presentaron mejores propiedades que las anteriores, sin embargo, al mantenerlas en agitación en solución acuosa durante 72 h y a una velocidad de 250 rpm se fragmentaron fácilmente lo que no favorecía a los fines de aplicación que se buscaban, esto se atribuye a que un exceso de entrecruzante hace más rígida a la matriz ya que une a un mayor número de cadenas de polímero y además en el caso particular del entrecruzante utilizado disminuye los grupos aminos presentes en la matriz polimérica de las películas debido interactúa con estos grupos, siendo estos los grupos funcionales encargados en mayor proporción del proceso de adsorción al encontrarse protonados en soluciones ácidas, por lo que hay que encontrar un balance de la cantidad de este en la composición del material para no incidir negativamente en el proceso de adsorción [19]. Debido a los comportamientos presentados con las películas se decidió agregar glicerol en la formulación como un agente plastificante, figura 4.1a.



Figura 4.1a Película de Q-G-EDGE.

4.1.2 Adición de glicerol

Con el fin de mejorar la estabilidad de las películas, manteniendo su flexibilidad y sobre todo evitando que se deshicieran al contacto con el agua se realizaron nuevas formulaciones agregando glicerol que actúa como plastificante. Los resultados de las formulaciones que se realizaron para la formación de las películas se presentan en la tabla 4.2.

Las pruebas realizadas a las películas para observar su estabilidad al mantenerlas en el agua, se observó que esta depende de la concentración de entrecruzante EDGE debido a que, a concentraciones menores al 0.15 % v/v, las películas se solubilizan parcialmente en agua, como se aprecia en la figura 4.1b; mientras que a concentraciones mayores se tornan quebradizas al mantenerlas en solución acuosa. Por otra parte, el glicerol mejora la flexibilidad de las películas debido a que actúa como un plastificante en la matriz polimérica [75, 76]. Se concluyó que las películas que presentaron las mejores propiedades fueron las obtenidas con una concentración de 3.2 % de quitosano, 1.5 % de ácido acético, 3.6 % de glicerol, y 0.15 % de entrecruzante EDGE respectivamente.

Tabla 4.2 Variación de la concentración de glicerol en las películas de Q-G-EDGE.

Concentración Q % m/v	Concentración ácido acético % v/v	Glicerol % m/v	Concentración EDGE % v/v	Flexibilidad de las películas	Resistencia al Hinchamiento de las películas
1.75	1.5	5	0.31	flexible	Estable
1.75	1.5	5	0.16	flexible	Estable
1.75	1.5	5	0.08	flexible	Estable
1.75	1.5	3.6	0.15	flexible	Estable
3.2	1.5	3.6	0.15	flexible	Estable
3.2	1.5	4.3	0.36	flexible	Estable
3.2	1.5	2.4	0.15	flexible	Estable
3.2	1.5	2.4	0.36	flexible	Estable

La figura 4.1b, muestra como la película sin entrecruzante o con cantidades muy bajas en la formulación se disuelve fácilmente. A partir de estos resultados se llegó a la conclusión de que, la mejor concentración de entrecruzante es de 0.15 v/v % para la obtención de las películas, ya que un exceso de entrecruzante reduce la flexibilidad de las mismas.



Figura 4.1b Películas de Q sin entrecruzar.

Una vez obtenidas las películas de Q-EDGE se procedió a la medición del espesor como se describió en el apartado anterior, en diferentes puntos de la superficie de las películas. A partir de los datos obtenidos de las mediciones se obtuvo el valor promedio del espesor de la película quedando determinado en $19\ \mu\text{m}$. Por otra parte, el espesor de las películas Q-G-EDGE se midió en diferentes muestras obtenidas de la película, obteniendo un espesor promedio de $34\ \mu\text{m}$.

4.1.3 Tratamiento de las películas con plasma de descarga luminiscente

Las películas tratadas bajo plasma de descarga luminiscente en solución acuosa de pirrol, a simple vista se observa que mejoran su estabilidad al permanecer en solución acuosa con velocidad de agitación de 250 rpm durante 72 h. La figura 4.2a, b, muestran las películas antes y después del tratamiento por plasma de descarga luminiscente en solución de pirrol.

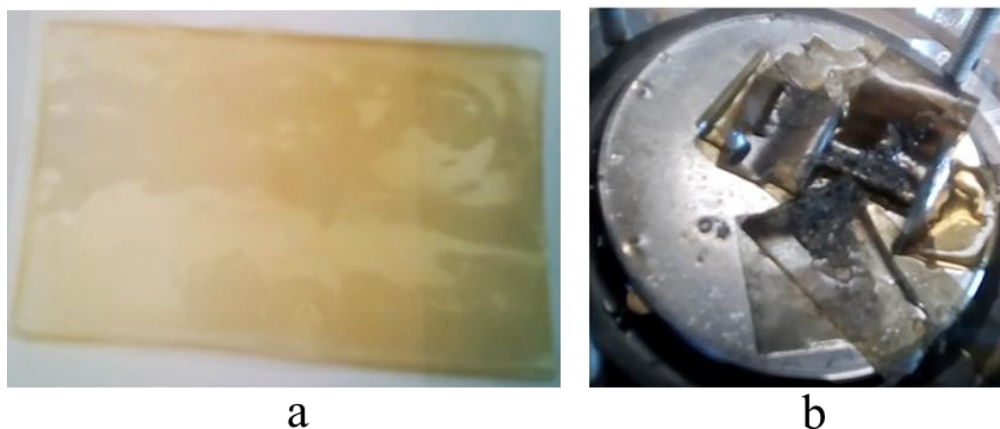


Figura 4.2 Películas de Q-G-EDGE a) sin tratar b) tratadas en solución acuosa de pirrol utilizando plasma de descarga luminiscente.

4.2 Caracterización esfuerzo-deformación

Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron por triplicado obteniendo una elongación de 17 mm con un esfuerzo a la ruptura de 2.6 N para las películas Q-G-EDGE no tratadas (figura 4.3a), mientras que para las películas tratadas con plasma de descarga

luminiscente en solución acuosa de pirrol (figura 4.3b) se obtuvo una elongación de 6 mm con un esfuerzo a la ruptura de 66 N. Cabe mencionar que las películas tratadas mejoraron su propiedad mecánica de esfuerzo a la tracción, lo que puede deberse a la polimerización e interacción de las moléculas de pirrol en la matriz polimérica de la película de quitosano.

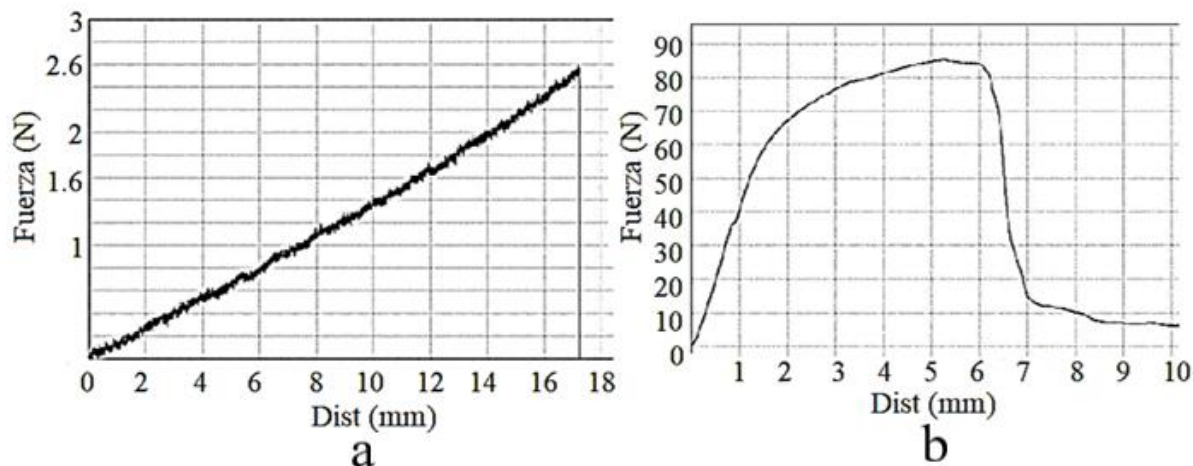


Figura 4.3 Prueba de tensión-deformación a) películas de Q-G-EDGE sin tratar, b) película tratadas Q-G-EDGE-PPy.

Las películas tratadas por plasma de descarga luminiscente presentaron mejores propiedades mecánicas en cuanto a resistencia a la tracción en comparación a las películas no tratadas aun cuando su capacidad de elongación disminuyó.

4.3 Análisis de morfología por SEM

El análisis por microscopía electrónica de barrido de las películas de Q, Q-EDGE, Q-G-EDGE tratadas por plasma en solución acuosa y solución acuosa de pirrol Q-G-EDGE-PPy, permitió observar y comparar la morfología de la superficie. La figura 4.4a, muestra la micrografía de la película a base de quitosano no tratada, en la que se observa una superficie homogénea y lisa. Por otra parte, en la figura 4.4b se presenta la micrografía de la película de quitosano entrecruzada con EDGE en donde pueden apreciarse algunos poros en la superficie lo que puede atribuirse a la modificación de la estructura polimérica debido al efecto del entrecruzante.

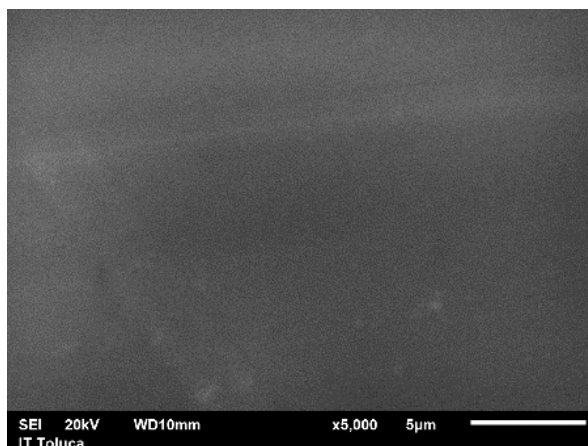


Figura 4.4a SEM de la película de Q.

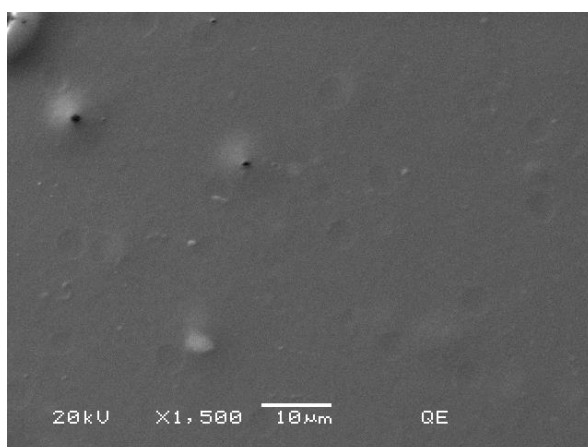


Figura 4.4b SEM de la película de Q-EDGE.

En cuanto a las películas Q-G-EDGE tratadas con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa de pirrol (Q-G-EDGE-PPy) como se observa en la Figura 4.4c muestra una superficie porosa, con un tamaño de poro promedio de 1.36 nm, correspondiente a un material microporoso de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con un área de superficie de 92.9 m²/g. Por otra parte, las películas de Q-G-EDGE (figura 4.4d) tratadas con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa presentan también poros en la superficie al igual que las películas Q-G-EDGE-PPy, con lo que se puede mencionar que la superficie de las películas se modificó. Estas

características, en la estructura polimérica de las películas tratadas, son adecuadas y proporcionan excelentes propiedades para una mejor capacidad de adsorción. La formación de poros en las películas tratadas con plasma de descarga luminiscente se puede atribuir principalmente a que las moléculas de pirrol al ser ionizadas por el campo eléctrico de alta energía formado entre el ánodo y el cátodo del reactor son aceleradas e impactadas en la superficie de las películas.



Figura 4.4c SEM de la película de Q-EDGE-PPy.

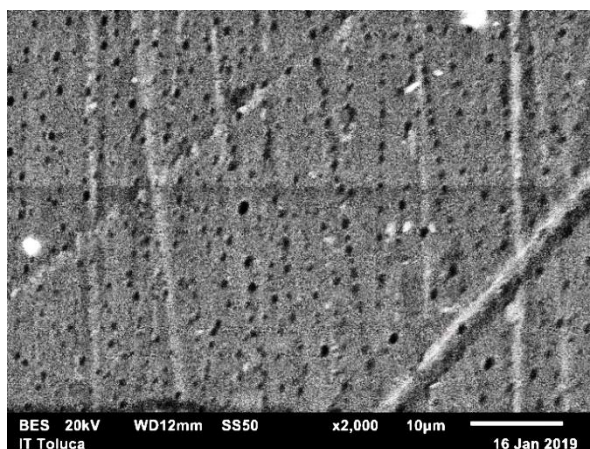


Figura 4.4d SEM de la película de Q-G-EDGE.

Adicionalmente los resultados del análisis elemental EDS de las superficies de las muestras se obtuvieron de los espectros de rayos X producidos por el barrido de electrones en lugares

puntuales de la muestra a partir de las micrografías. Las gráficas de la Figura 4.5, muestra la concentración o número de átomos por unidad de área de los elementos presentes en la superficie de las películas a y c. A partir del análisis EDS se pudo obtener información cualitativa o semicuantitativa elemental de la composición química del material analizado. En las Tablas 4.5a, y 4.5b, se muestra los valores del porcentaje de los elementos presentes en la matriz polimérica de las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy obtenidos del análisis elemental de las muestras analizadas.

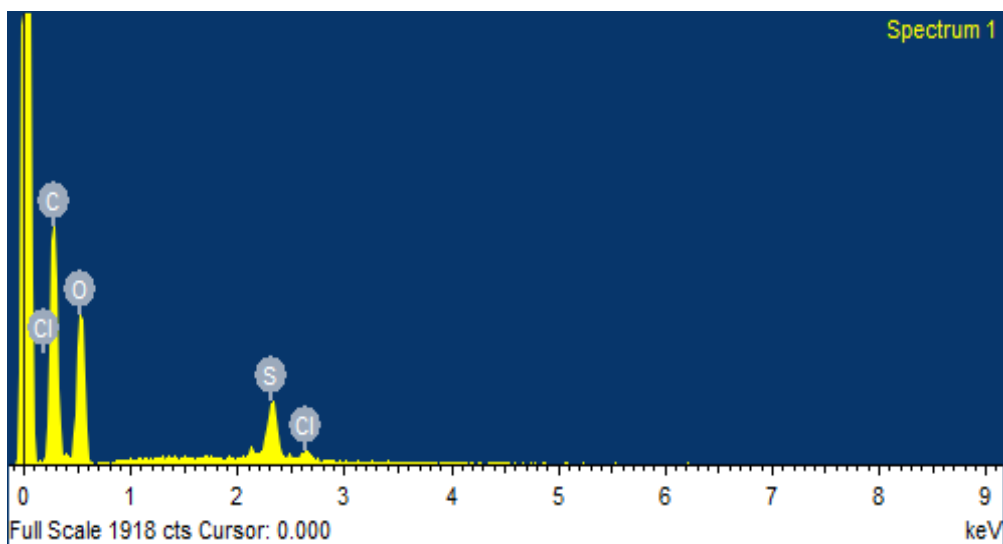


Figura 4.5a Gráfica del análisis EDS de la película Q-G-EDGE.

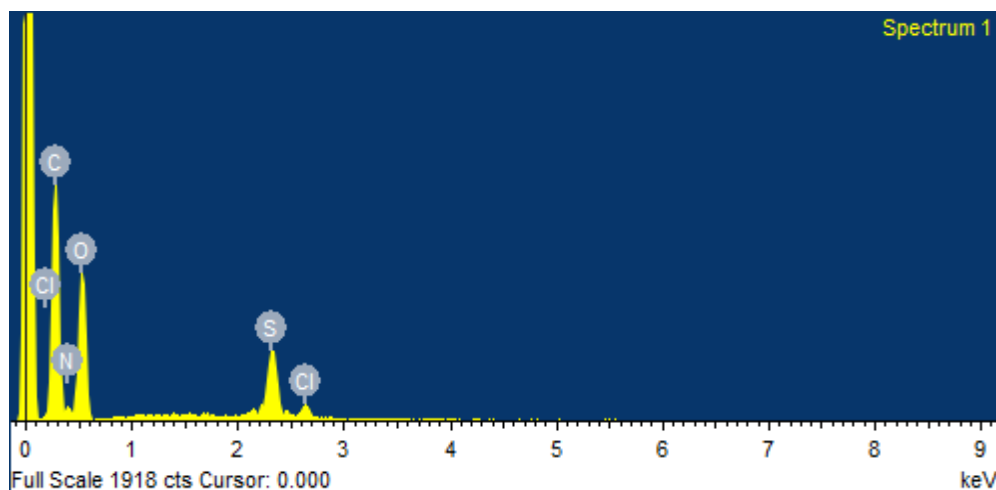


figura 4.5b Grafica del análisis EDS de la película Q-G-EDGE-PPy.

En general, los resultados EDS muestran la presencia de los elementos C, O, S y Cl en la superficie de las películas de Q-G-EDGE, Figura 4.3a. Por otra parte, los resultados EDS para la película Q-G-EDGE-PPy el análisis muestra la presencia de los elementos C, N, O, S y Cl, en donde puede apreciarse el nitrógeno a diferencia de la película anterior, esto se puede atribuir al incremento de este elemento debido a la polimerización del polipirrol en la matriz polimérica de la película de quitosano como se observa en la figura 4.3b.

Tablas 4.3a Resultados del análisis EDS en la película de Q-G-EDGE.

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	%Atómico
	Conc.	Corn.		Sigma	
C K	51.17	0.8744	52.29	0.84	60.18
O K	26.29	0.5273	44.53	0.84	38.47
S K	2.84	0.9608	2.64	0.12	1.14
Cl K	0.49	0.8079	0.54	0.07	0.21
total			100		

Tablas 4.3b Resultados del análisis EDS en la película de Q-G-EDGE-PPy.

Element	App	Intensidad	Peso%	Peso%	%Atomico
	Conc.	Corn.		Sigma	
C	56.18	0.87	43.39	1.06	50.45
N	2.03	0.11	12.07	1.6	12.04
O	28.03	0.46	41.48	1.04	36.2
S	3.52	0.96	2.47	0.11	1.08
Cl	0.7	0.81	0.59	0.06	0.23
Totals			100		

4.4 Caracterización por FTIR

Se llevó a cabo el análisis FTIR de las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy para poder identificar la naturaleza química y estructura de la matriz polimérica, pudiendo identificar los grupos funcionales presentes en la muestra analizada y los números de onda a la cual se encuentran estos enlaces químicos.

La gráfica de la figura 4.6, muestra el análisis FTIR realizado para la película de Q-G-EDGE en donde pueden observarse los grupos funcionales característicos del quitosano presentes en la matriz polimérica de las películas; las bandas características de los grupos funcionales presentes en la muestra entre el número de onda de $3250 - 3600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los estiramientos y/o vibraciones del grupo hidroxilo -OH y amino N-H presentes en la estructura del quitosano, mientras que en el intervalo comprendido entre $1700 - 1600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de los grupos -NH de las aminas primarias, por otra parte los grupos CH_2 y CH se localizan entre $1420 - 1381\text{ cm}^{-1}$, mientras que entre $2912 - 2870\text{ cm}^{-1}$ se presenta nuevamente el grupo -CH , las vibraciones correspondientes a los grupos glucosídico C-O-C se encuentran entre $1250 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

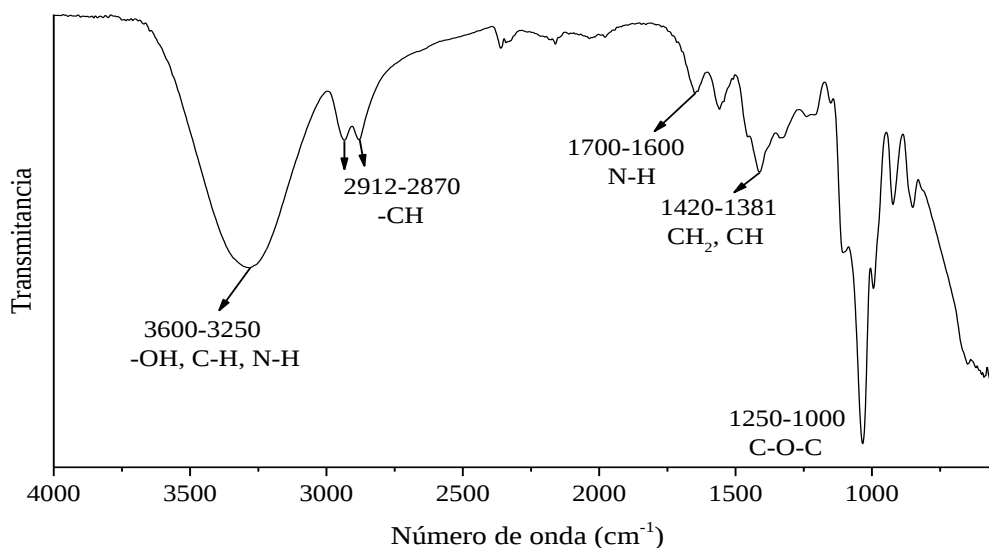


Figura 4.6 Análisis FTIR de la película de Q-G-EDGE.

El análisis FTIR de las películas tratadas por plasma de descarga luminiscente en solución acuosa de pirrol (Q-G-EDGE-PPy) permitió identificar la presencia de los grupos funcionales pertenecientes al anillo aromático de pirrol ya que este es polimerizado a partir del tratamiento por plasma de las películas como se observa en la gráfica de la figura 4.7. Las vibraciones del grupo funcional del doble enlaces carbono-carbono $C = C$ que corresponde al anillo aromático de la molécula de pirrol se localiza en el número de onda comprendida entre $1600-1675\text{ cm}^{-1}$, mientras que entre $3090-2860\text{ cm}^{-1}$ se encuentran los enlaces $C - H$, por otra parte el enlace simple carbono-carbono $C - C$ se localiza entre $1575-1650\text{ cm}^{-1}$, mientras los enlaces $N - H$ se encuentran entre $3450-2800\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

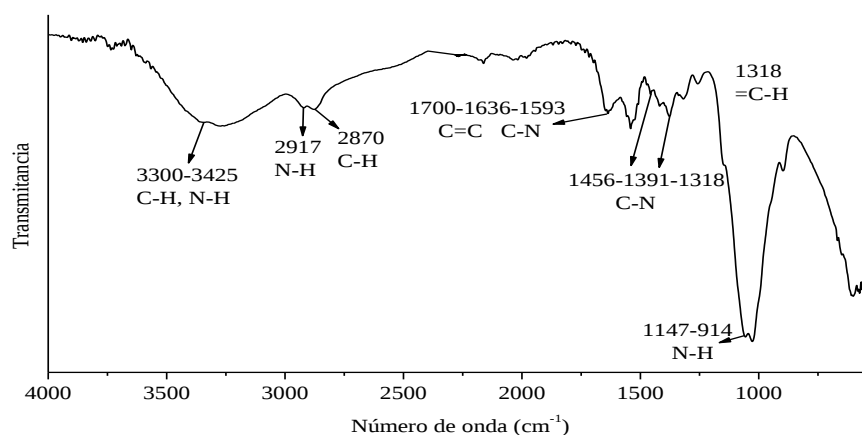


Figura 4.7 Análisis FTIR de la película de Q-G-EDGE-PPy.

Por otra parte, pudo observarse las interacciones del colorante rojo No. 2 en el adsorbente después de las pruebas de adsorción en la película de Q-G-EDGE-PPy como se observa en la gráfica de la figura 4.8 inciso (C), en donde se observa la presencia del grupo funcional $C = C$ entre 1600 y 1650 cm^{-1} , mientras que el grupo funcional $S = O$ se encuentran en 1373 y 1157 cm^{-1} , la presencia del grupo sulfónico SO_3 se presenta en 1157 cm^{-1} y el grupo $S - O$ aparece en 991 cm^{-1} que confirma la interacción del colorante con la matriz polimérica del adsorbente debido a que estos pertenecen a los grupos sulfónicos de la molécula del rojo No. 2 [10].

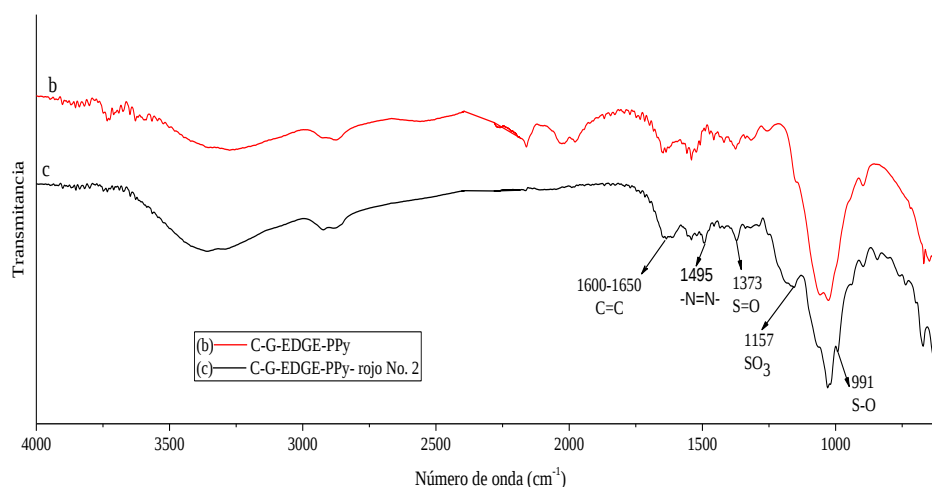


Figura 4.8 Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE-PPy antes y después de la adsorción del colorante rojo No. 2.

A partir del análisis del análisis FTIR se logró identificar las interacciones del colorante amarillo No. 5 en las películas Q-G-EDGE-PPy después del proceso de adsorción de adsorción, como se observa en la gráfica de la figura 4.9 en donde se observa la presencia del grupo funcional amino $-N = N-$ presente en 1470 cm^{-1} , el grupo $S = O$ en 1337 cm^{-1} , mientras que el grupo sulfónico aparece SO_3 aparece en 1064 cm^{-1} y los grupos funcionales $S - O$ aparece en 1003 , 840 y 765 cm^{-1} que confirma la presencia del colorante con la matriz polimérica del adsorbente debido a que estos pertenecen a los grupos funcionales del amarillo No. 5 [10].

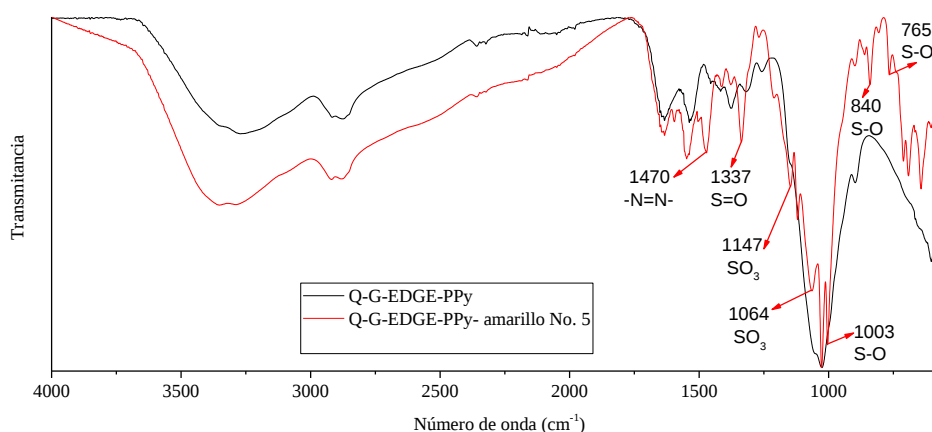


Figura 4.9 Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE-PPy antes y después de la adsorción del colorante amarillo No. 5.

La Figura 4.10 muestra las interacciones entre la película Q-G-EDGE tratada con plasma y el colorante rojo No. 2 después del proceso de adsorción. Se observa una banda entre 1600 y 1650 cm^{-1} que corresponden al doble enlace del grupo $\text{C} = \text{C}$ del anillo aromático de benceno, mientras el doble enlace $-\text{N}=\text{N}-$ del grupo amino se observa en 1494 cm^{-1} , el doble enlace $\text{S} = \text{O}$ aparece en 1370 cm^{-1} , por otra parte el grupo sulfónico SO_3 se observa en 1156 y 1063 cm^{-1} y el enlace $\text{S} - \text{O}$ aparece 991 y 844 cm^{-1} que confirma la presencia del rojo No. 2 en la matriz polimérica del adsorbente [10].

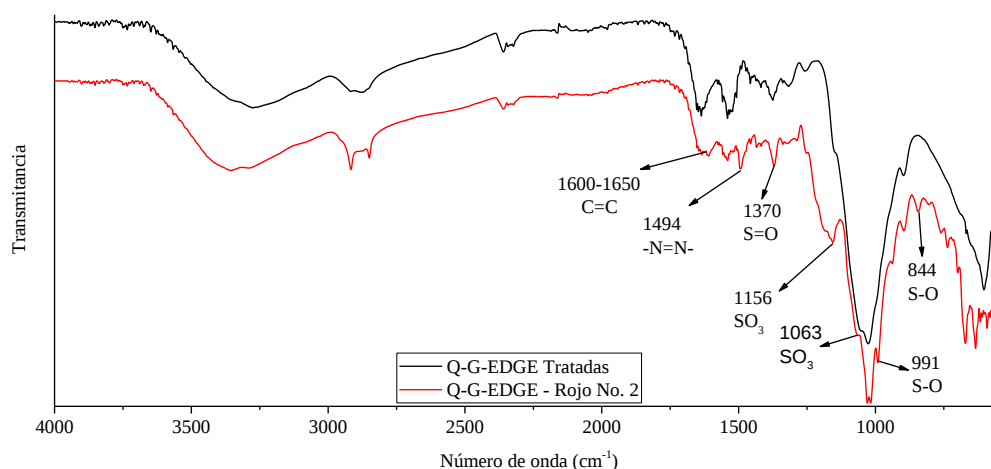


Figura 4.10 Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE tratadas por plasma antes y después de la adsorción del colorante rojo No. 2.

Las interacciones del amarillo No. 5 en la película de Q-G-EDGE tratada por plasma se observa en la gráfica de la figura 4.11. La banda asociada al doble enlace del grupo amino $-\text{N}=\text{N}-$ se observa en 1494 cm^{-1} , el doble enlace $\text{S}=\text{O}$ se encuentran en 1337 cm^{-1} , mientras el grupo sulfónico SO_3 se presenta en 1156 y 1063 cm^{-1} y el enlace $\text{S}-\text{O}$ se observa en 1003 y 840 cm^{-1} que son característicos del amarillo No. 5 y confirman la interacción en la matriz polimérica del adsorbente [10].

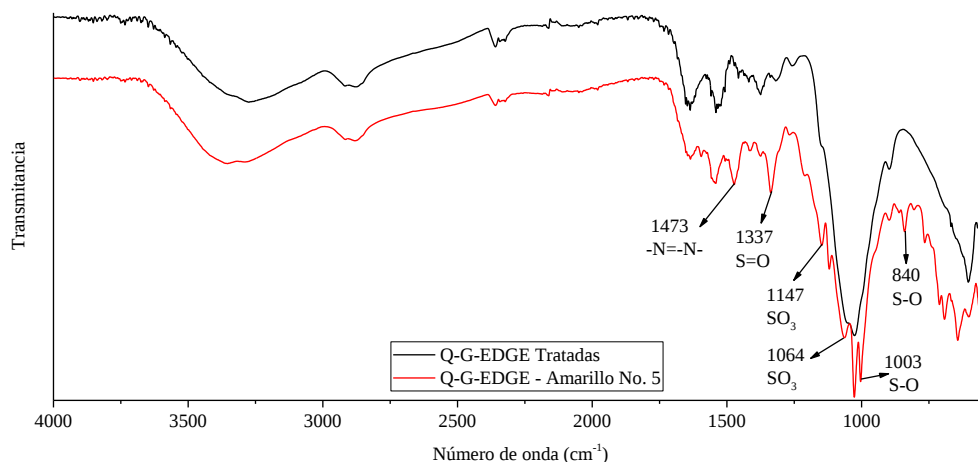


Figura 4.11 Espectro FTIR de las películas Q-G-EDGE tratadas por plasma antes y después de la adsorción del colorante amarillo No. 5.

4.5 Análisis XPS

El análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) permitió determinar la composición química y el estado químico de los grupos funcionales del polvo de quitosano.

Se logró identificar la energía de enlace de los picos característicos de los grupos funcionales que conforman la molécula de quitosano como se presenta en la figura 4.12 en donde puede observarse los principales elementos que conforman dicha molécula. Los picos que se muestran en la figura pertenecen al análisis del polvo de quitosano. La energía de enlace del carbono aparece a 284.8 eV, la del oxígeno en 531.8 eV y el pico en 398.4 eV corresponde al nitrógeno que son característicos de la molécula de quitosano. La tabla 4.6 presenta la concentración de los elementos del análisis XPS del polvo de quitosano.

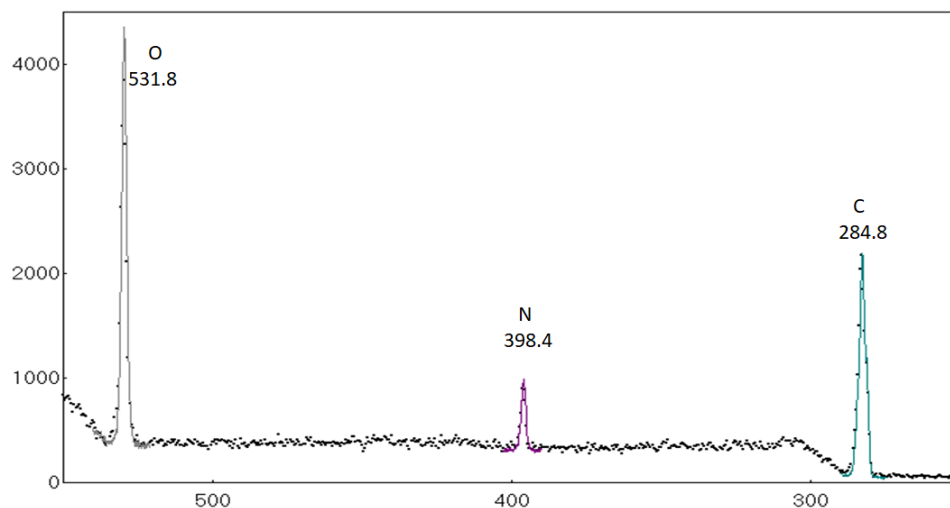


Figura 4.12 Análisis XPS del polvo de quitosano.

Por otra parte, se realizó un análisis de alta resolución para determinar el estado químico de los grupos funcionales del polvo de quitosano como se presentan en la figura 4.13, en donde se observan los grupos funcionales característicos de la molécula de quitosano y los diferentes estados de oxidación del carbón al interactuar con otros elementos químicos. El pico que aparece a 284.8 eV es característico de los enlaces C – C y C – H, mientras el pico en 286.39 eV son característicos de los enlaces C – O – C y C – OH, por otra parte, el pico en 287.99 eV es característico de los enlaces O – C = O, para moléculas orgánicas [77].

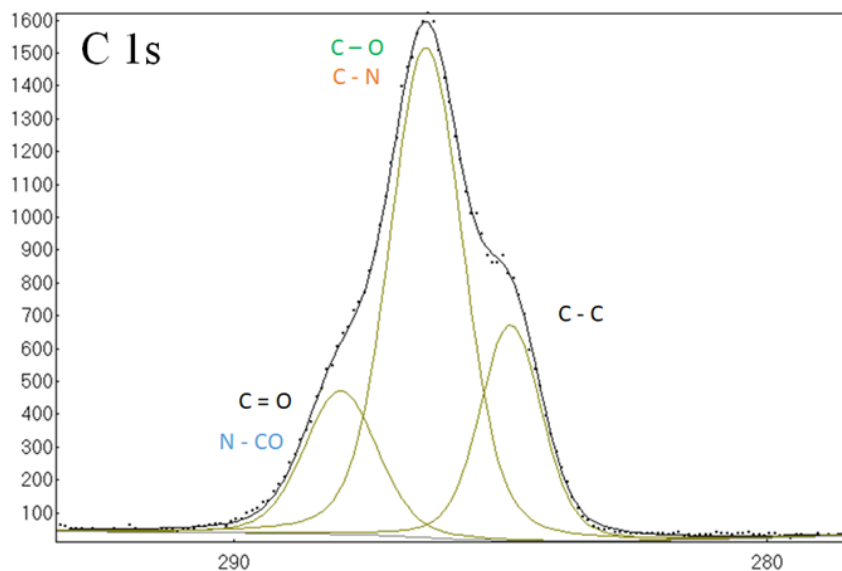


Figura 4.13 Estado de oxidación del polvo de quitosano por XPS.

Tabla 4.4 Concentración de los elementos presentes en el polvo de quitosano con análisis XPS

		BE							
CORE LEVEL	CUENTAS	1486.70	KE(ev)	Factor Scofiel	KE org	lij/p*KE org	%atm/comp%atm/element		
C 1s	2779.8	286.39	1200.31	1	3.81	729.41	36.91		C - O, C - N
C 1s	1050.4	284.80	1201.90	1	3.81	275.45	13.94		C - C
C 1s	811.8	287.99	1198.71	1	3.81	213.16	10.79	61.63	C = O
O 1s	5936.5	532.89	953.81	2.93	3.40	596.39	30.18		O = C, O - C
O 1s	180.2	534.61	952.09	2.93	3.39	18.12	0.917	31.10	NH - CO
N 1s	793.1	399.40	1087.30	1.8	3.63	121.48	6.147		C - N
N 1s	144.9	400.51	1086.19	1.8	3.63	22.21	1.12	7.27	NH - CO
						1976.23	100	100	

4.6 Determinación del porcentaje de humedad de las películas

De los resultados obtenidos de la determinación del porcentaje de humedad para las películas se tienen que los valores fueron: 78 % y de 70, 69.7, 70 % para las películas no tratadas y tratadas con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa de pirrol durante 20, 40 y 60 minutos respectivamente. Cabe mencionar que, existe una variación del porcentaje de humedad del material tratado siendo este menor que el de las películas no tratadas debido a que al incrementar el tiempo de tratamiento con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa de pirrol este es polimerizado en mayor proporción en la matriz polimérica de la película de quitosano con lo que el grado de reticulación aumenta disminuyendo así la flexibilidad de las cadenas del polímero y por ende su capacidad de hinchamiento dando como resultado una disminución del porcentaje de humedad en las películas.

4.7 Pruebas de efecto de pH en la adsorción del colorante rojo No. 2 y amarillo No. 5

4.7.1 Colorante rojo No. 2 con películas Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy.

Bajo las condiciones especificadas en el apartado de metodología y utilizando una masa de 112 del material adsorbente no tratado y tratado se logró la remoción total del colorante en un tiempo de 72 h, con pH de 2 a 7. Por otra parte, al utilizar una masa de 30 mg del material no tratado y tratado se logró una remoción total del colorante a pH de 2 y 3 mientras que a pH entre 4-7 se obtuvo una concentración final del adsorbato en la solución. Al evaluar una masa de 15 mg de adsorbente y concentración de 250 mg/g del colorante en la solución se obtuvieron concentraciones finales de este en la solución a valores de pH de 2-7, por lo que se decidió trabajar bajo estas condiciones de masa los siguientes experimentos.

A partir de los resultados preliminares, se procedió a realizar las pruebas de pH con el material no tratado Q-G-EDGE y tratado por plasma en solución de pirrol Q-G-EDGE-PPy durante 20, 40, 60 min, obteniendo capacidades de remoción de 1074 y 815, 800, 830 mg/g respectivamente, a un pH igual a 2, mientras que a pH entre 4-7 se obtuvieron capacidades de adsorción promedio de 550 a 620 mg/g para ambos materiales, como se observa en la figura 4.14.

La gráfica de la figura 4.14, muestra el efecto del pH en la capacidad de adsorción de las películas no tratadas Q-G-EDGE y tratadas con plasma de descarga luminiscente en solución de pirrol Q-G-EDGE-PPy. Como se puede observar en la gráfica la capacidad de adsorción del material no tratado (Q-G-EDGE) es mayor con respecto al material tratado (Q-G-EDGE-PPy) sin embargo al aumentar el pH de la solución la capacidad de adsorción de la película tratada tiende a disminuir considerablemente, a diferencia de las películas tratadas, las cuales no presentaron un cambio tan drástico.

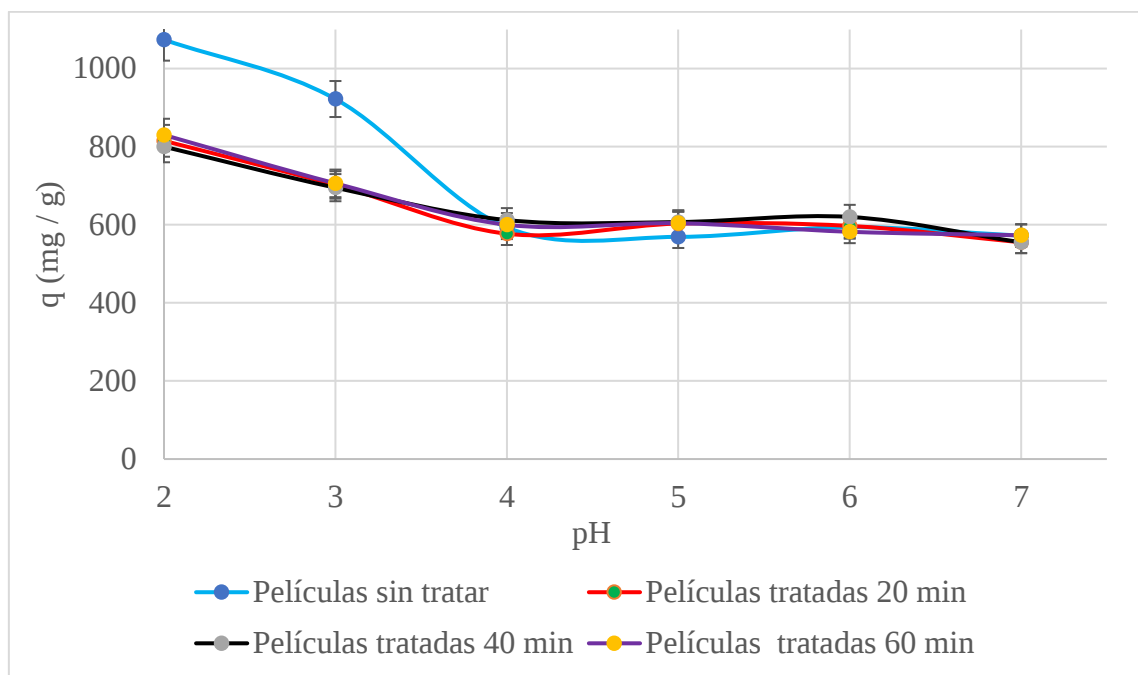


Figura 4.14 Pruebas de efecto de pH de la solución en la adsorción del rojo No. 2 con el material no tratado (Q-G-EDGE) y tratado a diferentes tiempos con plasma de descarga luminiscente en solución de pirrol (Q-G-EDGE-PPy).

Cabe mencionar que las películas no tratadas y tratadas por plasma de descarga luminiscente presentan cambios en la capacidad de adsorción del colorante rojo No. 2, a pH entre 2 a 3.6 la capacidad de adsorción tiende a disminuir sin embargo a pH entre 4 y 7 la capacidad de adsorción para ambos materiales tiende a mantenerse constante. También se observa que el tiempo de tratamiento de las películas no tiene un gran efecto en la capacidad de adsorción, debido a ello se seleccionó como un tiempo adecuado para tratar a las películas con plasma el de 40 min, para realizar pruebas posteriores.

4.7.2 Colorante amarillo No. 5 con películas Q-G-EDGE y tratadas durante 40 min (Q-G-EDGE-PPy).

Las pruebas de efecto de pH en la adsorción del colorante amarillo No. 5, se llevaron a cabo en un sistema batch utilizando el material no tratado y tratado durante 40 minutos, con lo que se logró determinar la máxima capacidad de adsorción del colorante a los pH evaluados. La gráfica

de la figura 4.15 muestra que a pH de 2 a 6 la capacidad de adsorción del material no tratado es mayor que el del tratado, mientras que a pH de 6 a 7 la capacidad de adsorción de material tratado a 40 minutos aumentó.

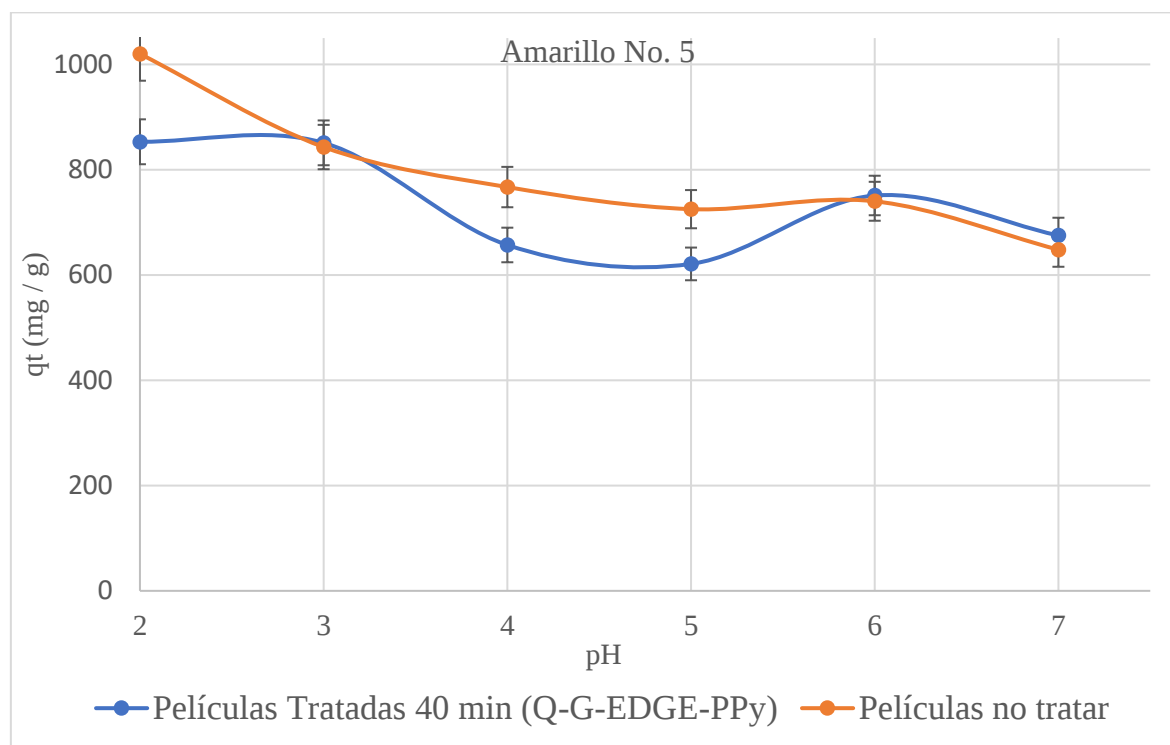


Figura 4.15 Prueba de pH del colorante Amarillo No. 5 con el material tratado y sin tratar.

Como puede observarse la capacidad de adsorción a pH de 2 a 6 es mayor en el material no tratado lo que puede atribuirse a un mayor número de grupos amino disponibles en la matriz polimérica los cuales son protonados al permanecer en solución acuosa a pH ácido, mientras que a pH de 6 a 7 la protonación tiende a disminuir y con ello la capacidad de adsorción es menor. Para el material tratado a 40 min la capacidad de adsorción a pH de 2 a 6 es menor con respecto al material no tratado, sin embargo, a pH de 6 y 7 aumenta ligeramente con respecto al material no tratado. Otro de los factores que influyen en el proceso de adsorción es la naturaleza del adsorbato, debido a que el colorante Amarillo No. 5, contiene grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) en su estructura molecular los cuales al estar en medio ácido se encuentran cargados en forma negativa, provocando atracción hacia la matriz polimérica del adsorbente, esto sin despreciar los grupos hidroxilo $-\text{OH}$ que también intervienen en el proceso de adsorción [9].

El material tratado por plasma de descarga luminiscente (Q-G-EDGE) en solución acuosa y en solución acuosa de pirrol (Q-G-EDGE-PPy) son materiales que podrían emplearse para el tratamiento de efluentes industriales ya que se ha demostrado que conserva su estabilidad a pH entre 4-7 lo que puede atribuirse a que durante el tratamiento por plasma la matriz polimérica de las películas es ionizada, por lo tanto los átomos y moléculas pierden electrones quedando cargada positivamente, con lo que se consigue que el colorante interactúe con la matriz polimérica de las película, debido a que los grupos sulfónicos del colorante al permanecer en solución ácida presentan carga negativa. Sin embargo, las películas Q-G-EDGE en comparación a las películas tratadas en solución de pirrol Q-G-EDGE-PPy presenta similar capacidad de adsorción.

4.7.3 Colorante rojo No. 2 con películas Q-G-EDGE tratadas por plasma.

Los resultados obtenidos de las pruebas de efecto de pH para la adsorción del colorante rojo No. 2 con las películas Q-G-EDGE tratadas por plasma poseen mejor capacidad de adsorción a pH de 4 – 7 en comparación a las películas no tratadas que presentan mejor capacidad de adsorción a pH de 2-3, como se muestra en figura 4.16. Esta capacidad de adsorción mayor llega a ser en un ##% de adsorción mayor. Así mismo cuando se comparan los resultados de capacidad de adsorción de estas películas tratadas sin polipirrol con las tratadas y con la formación de este polímero en ellas se observa que las capacidades de adsorción no son muy distintas, por lo que la presencia del polipirrol en ellas no favorece en el aumento de la capacidad de adsorción.

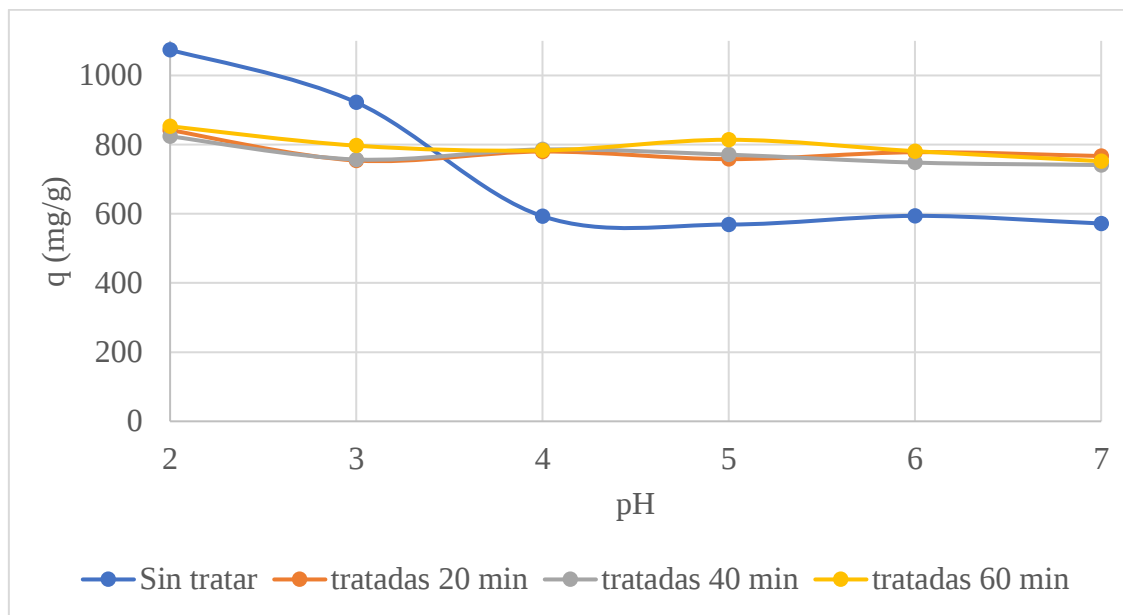


Figura 4.16 Efecto de pH en la adsorción del colorante Rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma.

4.7.4 Colorante amarillo No. 5 con películas Q-G-EDGE tratadas por plasma.

A partir de pruebas experimentales pudo determinarse que, al aumentar el tiempo de exposición al plasma de descarga luminiscente existe un incremento en la capacidad de adsorción de las películas tratadas para el colorante amarillo No. 5, que puede deberse al incremento de la porosidad en el material al aumentar el tiempo de tratamiento, así como a la alta energía de ionización de los átomos y moléculas de la matriz polimérica al ser expuestas al campo eléctrico de alta energía. La capacidad de adsorción de la prueba de pH se muestra en las gráficas de la figura 4.17, en donde pude apreciarse que tanto las películas tratadas como las no tratadas tienden a mantener su capacidad de adsorción a valores de pH entre 4 y 7 para este colorante.

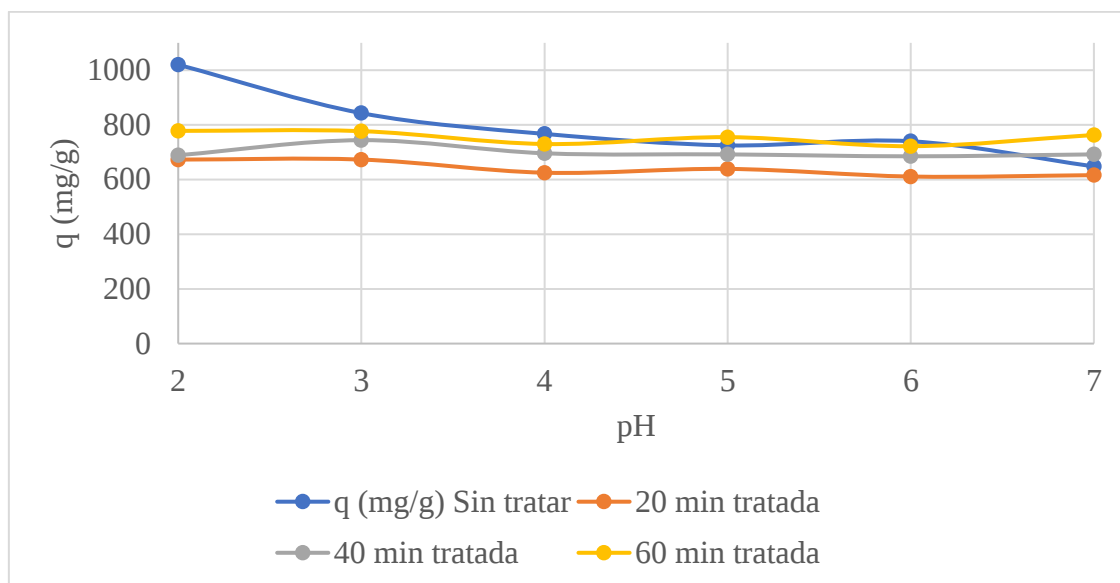


Figura 4.17 Efecto de pH en la adsorción del colorante Amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma.

4.8 Cinéticas de adsorción del colorante Rojo No. 2

4.8.1 Con películas Q-G-EDGE-PPy

Se llevó a cabo la cinética de adsorción del colorante rojo No. 2, para determinar la velocidad y el tiempo en que se alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente, con las películas tratadas durante 40 minutos y un valor de pH de la solución igual a 5.

La gráfica de la figura 4.18, muestra el efecto de temperatura en la cinética de adsorción del colorante rojo No. 2, con las películas de Q-G-EDGE-PPy. Las gráficas muestran la capacidad de adsorción de las películas en (mg/g) con respecto al tiempo de exposición expresado en horas, en donde se puede observar que el tiempo al equilibrio entre adsorbato y adsorbente queda determinado entre 8, 16 y 24 h para las temperaturas de 10, 30 y 50 °C respectivamente, cabe mencionar que al aumentar la temperatura en la solución el tiempo al equilibrio disminuye.

Se observa que, a temperatura de 30 y 50 °C la capacidad de adsorción aumenta, con respecto a obtenida a 10 °C, lo que puede deberse a que al incrementar la temperatura la velocidad de vibración de las moléculas es mayor, lo que da lugar a la apertura de los poros de la película,

dando como resultado que el colorante se difunda más fácilmente a través de los poros del adsorbente y con ello la saturación de los sitios activos. La capacidad promedio de adsorción a una temperatura de 10 °C fue de 610 mg/g, mientras que, a temperatura de 30 °C se obtiene una capacidad promedio de adsorción de 743 mg/g y para una temperatura de 50 °C la capacidad promedio de adsorción fue de 762 mg/g al tiempo de equilibrio.

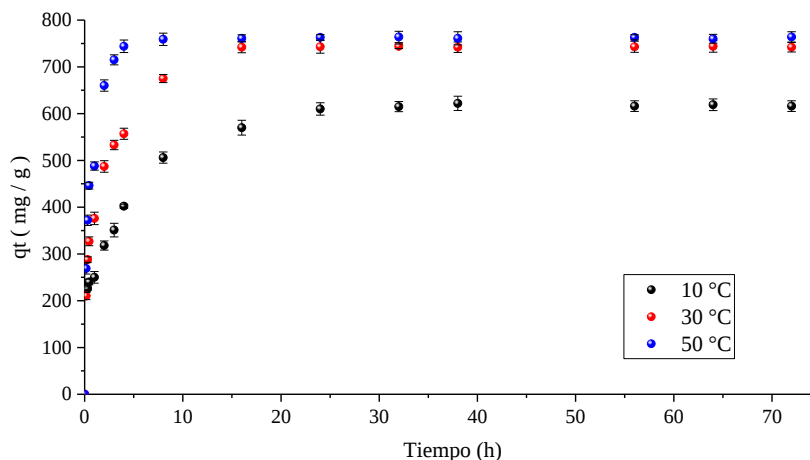


Figura 4.18 Cinética de adsorción del rojo No. 2, con películas Q-G-EDGE-PPy a tres temperaturas diferentes

4.8.2 Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma.

La gráfica de la figura 4.19, muestra el efecto de la temperatura en la cinética de adsorción del colorante Rojo No. 2, con las películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma durante 40 min. La gráfica muestra la capacidad de adsorción del material en q (mg/g) con respecto al tiempo de contacto del material expresado en horas para determinar el tiempo en que se alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente. Se observa una mayor capacidad de adsorción a temperatura de 30 y 50 °C con respecto a la de 10 °C, que puede deberse que a mayor temperatura la velocidad de vibración de las moléculas en la matriz polimérica tienda a ensancharse, dando como resultado que el colorante se difunda de manera apropiada a través de los poros del adsorbente.

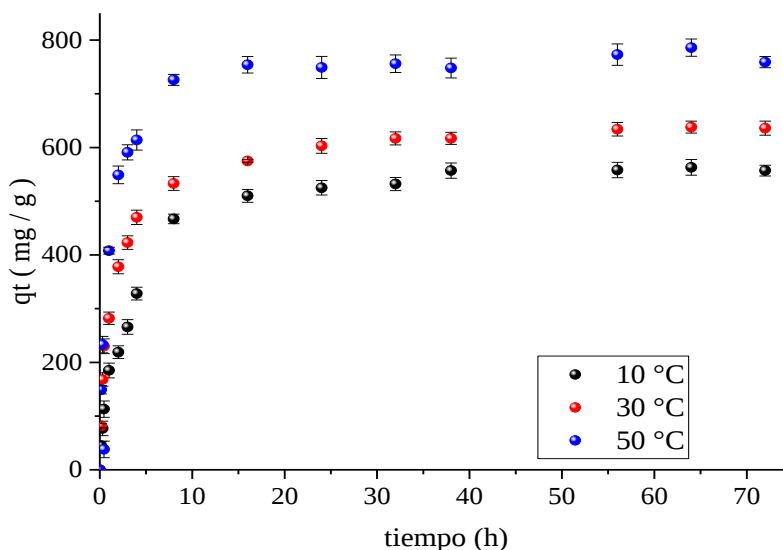


Figura 4.19 Cinética de adsorción del rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma.

Como puede observarse en la gráfica antes citada la capacidad de adsorción, así como el tiempo al equilibrio entre adsorbato y adsorbente varía al aumentar la temperatura. Para una temperatura de 10 °C el tiempo de equilibrio del material se alcanza en 24 h, obteniendo una capacidad promedio de adsorción de 549 mg/g, sin embargo para una temperatura de 30 °C el tiempo de equilibrio se alcanza a las 20 h, con una capacidad promedio de adsorción al equilibrio de 617 mg/g, y para una temperatura de 50 °C el tiempo al equilibrio se alcanzó a las 10 h, obteniéndose una capacidad de adsorción promedio de 761 mg/g, del colorante rojo No. 2.

4.8.3 Con películas Q-G-EDGE no tratadas.

La cinética de adsorción también se realizó a 10, 30 y 50 °C, para determinar la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción. Las gráficas de la figura 4.20, muestran el efecto de la temperatura en la cinética del rojo No. 2, así como el tiempo en que se alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente, como se puede observar en la figura, para una temperatura de 10 °C el tiempo al equilibrio se alcanzó en 24 h, mientras que a 30 °C el tiempo al equilibrio fue

de 16 h y para 50 °C el equilibrio se alcanzó en 10 h respectivamente, cabe mencionar que al aumentar la temperatura en la solución el tiempo al equilibrio disminuye.

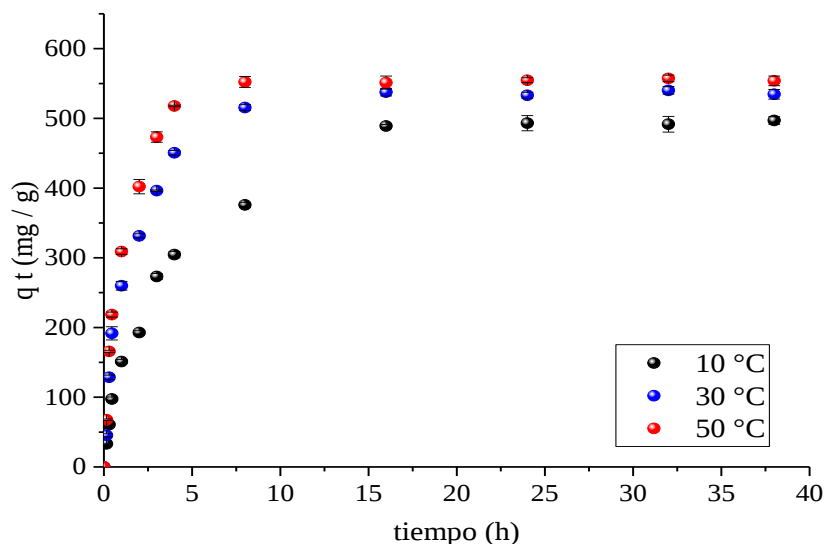


Figura 4.20 Cinética de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas Q-G-EDGE.

Como puede apreciarse la capacidad de adsorción aumenta al aumento de la temperatura. La capacidad de adsorción a temperatura de 10 °C fue de 492.64 mg/g, mientras que a 30 °C se obtuvo una capacidad de adsorción de 536.36 mg/g y para 50 °C la capacidad de adsorción fue de 554.31 mg/g al tiempo de equilibrio.

Se ajustaron los datos experimentales a los modelos cinéticos de Lagergren y Ho-McKay para determinar el modelo que mejor se ajuste al proceso de adsorción al tiempo en que se alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente. La tabla 4.8 muestra los resultados de la capacidad de adsorción del adsorbente q , así como del coeficiente de correlación R^2 , y la constante de velocidad del proceso de adsorción k que varía con respecto a la temperatura, para las películas Q-G-EDGE-PPy, Q-G-EDGE tratadas con plasma y Q-G-EDGE no tratadas. A partir de los resultados obtenidos se pudo observar que el modelo que mejor ajusta a los datos experimentales es el de pseudo segundo orden. Por tanto, se puede asumir de acuerdo a este modelo que el material posee una superficie heterogénea y puede predominar un proceso de quimisorción debido a la formación de enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente [13, 15].

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos para el rojo No. 2

Modelo	Temperatura								
	10 °C			30 °C			50 °C		
	q mg/g	K 1/min	R ²	q mg/g	K 1/min	R ²	q mg/g	k 1/min	R ²
Q-G-EDGE-PPy	594	0.41	0.83	710	0.78	0.89	744	1.84	0.95
Q-G-EDGE tratadas	543	0.26	0.98	600	0.54	0.95	733	0.91	0.96
Q-G-EDGE no tratadas	486.7	0.26	0.98	524.6	0.59	0.98	544.7	0.85	0.99
Ho-McKay	10 °C			30 °C			50 °C		
	q mg/g	K mmol/ g*min	R ²	q mg/g	k mmol/ g*min	R ²	q mg/g	k mmol/ g*min	R ²
Q-G-EDGE-PPy	615	0.0013	0.9	741	0.002	0.96	773	0.004	0.99
Q-G-EDGE tratadas	588	6e-4	0.99	632	0.0014	0.98	769	0.0011	0.99
Q-G-EDGE no tratadas	545.9	6e-4	0.99	562.4	0.002	0.99	582.11	0.002	0.99

4.9 Cinética de adsorción del colorante Amarillo 5

4.9.1 Con películas Q-G-EDGE-PPy

La cinética de adsorción del colorante amarillo No. 5 se llevó a cabo con las películas tratadas durante 40 min, empleando una concentración de colorante de 250 mg/L a pH = 5 y una masa de adsorbente de 15 mg con velocidad de agitación de 200 rpm a diferentes tiempos de exposición. La cinética se llevó a cabo bajo las mismas condiciones del colorante rojo No. 2, observando que al aumentar la temperatura en la solución la capacidad de adsorción ligeramente aumento para este colorante, como se observa en la gráfica de la figura 4.21. La gráfica muestra el efecto de la temperatura en la cinética de adsorción del colorante amarillo No. 5 con las películas de Q-G-EDGE-PPy. La gráfica muestra la capacidad de adsorción con respecto al tiempo de equilibrio, que se alcanzó en 12 h aproximadamente para las tres temperaturas evaluadas. Como puede apreciarse en la siguiente gráfica la capacidad promedio de adsorción para una temperatura de 10 °C fue de 791 mg/g, mientras que para una temperatura de 30 °C se obtuvo una capacidad de adsorción de 819 mg/g y para 50 °C la capacidad de adsorción fue de 821 mg/g al tiempo de equilibrio.

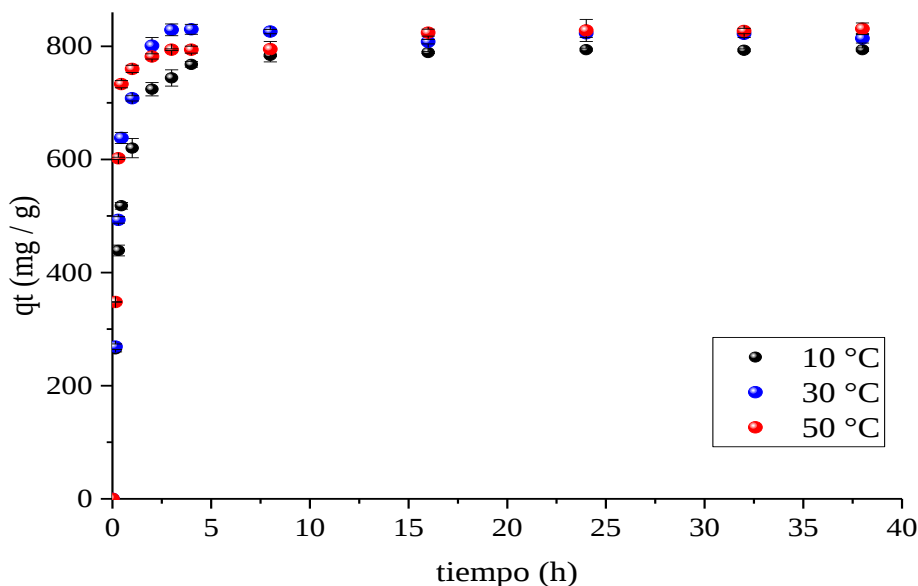


Figura 4.21 Cinética de adsorción del amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE-PPy.

4.9.2 Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma.

La cinética de adsorción para el colorante amarillo No. 5 se llevó a cabo bajo las mismas condiciones y parámetros del colorante rojo No. 2, obteniendo los siguientes resultados: a temperatura de 10 °C se obtuvo una capacidad promedio de adsorción al equilibrio de 591 mg/g, mientras que para una temperatura de 30 °C la capacidad promedio de adsorción al equilibrio fue de 682 mg/g, y para una temperatura de 50 °C la capacidad promedio de adsorción al equilibrio fue de 717 mg/g, como se observa en la gráfica de la figura 4.22.

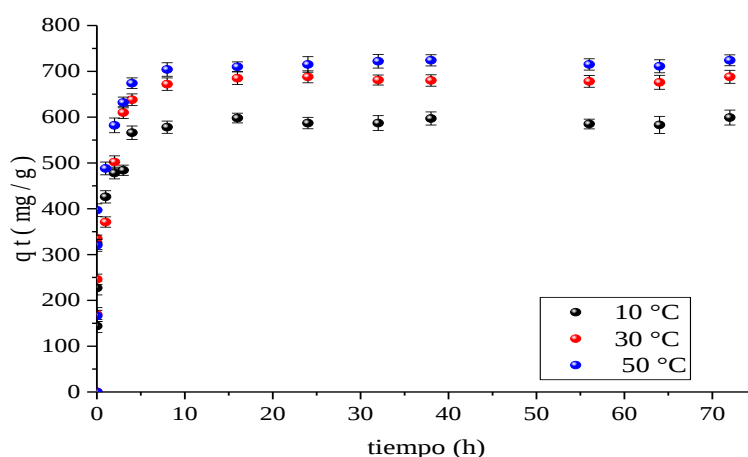


Figura 4.22 Cinética de adsorción del colorante amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma.

La gráfica de la figura 4.22, muestra los resultados de la cinética de adsorción para el colorante amarillo No. 5 a temperaturas de 10, 30 y 50 °C, como se observa la capacidad de adsorción de las películas incrementa ligeramente conforme aumenta la temperatura, lo que puede deberse a que las partículas del colorante colisionan con mayor velocidad con el adsorbente y con ello una mejor difusión de las partículas del colorante a través de los poros de la matriz polimérica del adsorbente.

4.9.3 Con películas Q-G-EDGE no tratadas.

La cinética para el colorante amarillo No. 5 se realizó bajo las mismas condiciones del colorante rojo No. 2, como se observa en las gráficas de la figura 4.23, en donde se muestra el efecto de

la temperatura en función de la capacidad de adsorción con respecto al tiempo al equilibrio que queda determinada entre 16 y 24 h.

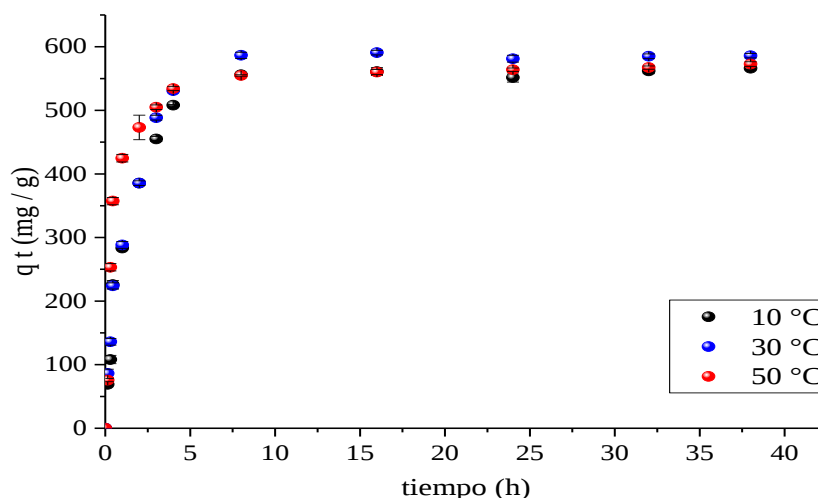


Figura 4.23 Cinética de adsorción del amarillo No. 5, en películas Q-G-EDGE.

La capacidad de adsorción al equilibrio para temperatura de 10 °C fue de 560.24 mg/g, mientras que a 30 °C se obtuvo una capacidad de adsorción de 585.73 mg/g y a 50 °C de 566.07 mg/g al tiempo de equilibrio.

Se ajustaron los datos experimentales a los modelos cinéticos de Lagergren y Ho-McKay para determinar el modelo que mejor se ajuste al proceso de adsorción al tiempo en que se alcanza el equilibrio entre adsorbato y adsorbente. La tabla 4.9 muestra los resultados de la capacidad de adsorción del adsorbente q , así como del coeficiente de correlación R^2 , y la constante de velocidad del proceso de adsorción k que varía con respecto a la temperatura, para las películas Q-G-EDGE-PPy, Q-G-EDGE tratadas con plasma y Q-G-EDGE no tratadas. A partir de los resultados obtenidos se pudo observar que el valor del coeficiente de correlación obtenido para ambos modelos ajusta a los datos experimentales para este colorante. Por tanto, se puede asumir que existe una combinación de ambos procesos de adsorción que es la fisisorción y quimisorción para este colorante.

Como puede observarse en la tabla se obtuvo una mejor capacidad de adsorción con las películas tratadas bajo plasma de descarga luminiscente en solución acuosa de pirrol Q-G-EDGE-PPy,

mientras que con las películas tratadas en solución acuosa Q-G-EDGE, así como con las películas no tratadas Q-G-EDGE la capacidad de adsorción disminuyó, sin embargo, la capacidad de adsorción de las películas se mantuvo a pH entre 4 y 7.

Tabla 4.6 Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos para el amarillo No. 5

Modelo	Temperatura								
Lagergren	10 °C			30 °C			50 °C		
	q mg/g	k 1/min	R ²	q mg/g	k 1/min	R ²	q mg/g	k 1/min	R ²
Q-G-EDGE-PPy	768	2.5	0.98	815	2.98	0.99	807	4.35	0.98
Q-G-EDGE tratadas	580	1.04	0.65	681	0.73	0.73	709	0.99	0.62
Q-G-EDGE no tratadas	552	0.71	0.98	579	0.7	0.98	544	1.8	0.97
Ho-McKay	10 °C			30 °C			50 °C		
	q mg/g	k 1/min	R ²	q mg/g	k 1/min	R ²	q mg/g	k 1/min	R ²
Q-G-EDGE-PPy	807	0.005	0.99	849	0.006	0.98	836	0.01	0.97
Q-G-EDGE tratadas	599	0.004	0.66	705	0.002	0.72	731	0.003	0.63
Q-G-EDGE no tratadas	592	0.002	0.99	619	0.002	0.099	579	0.004	0.98

4.10 Isotermas de adsorción del colorante rojo No. 2

4.10.1 Con películas Q-G-EDGE-PPy

Como puede observarse en el gráfico de la figura 4.24, al incrementar la temperatura de 10 a 30 °C la capacidad de adsorción aumento, sin embargo, al aumentar la temperatura a 50 °C la capacidad de adsorción ligeramente disminuye, esto puede deberse a que al aumentar la temperatura en la solución las fuerzas de interacción entre soluto y solvente son más fuertes que aquellas entre el soluto y adsorbente, por lo tanto, el soluto es más difícil que interactúe con el adsorbente [15]. Como se puede observar en la figura 4.24 se ocuparon concentraciones diferentes del colorante que fueron 50,100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 mg/L, sin embargo, la saturación del material adsorbente al equilibrio se alcanzó con una concentración inicial del colorante de 200 mg/L. Como se puede apreciar en la gráfica al incrementar la temperatura de 10 a 30 °C la capacidad de adsorción a la saturación incrementó de 681 a 757 mg/g mientras que una temperatura de 50 °C la capacidad de adsorción casi se mantuvo igual que a 30 °C. Cabe mencionar que, la cantidad adsorbida del colorante por el adsorbente depende de parámetros tales como la temperatura, el área superficial del adsorbente y la naturaleza entre el adsorbato y el adsorbente.

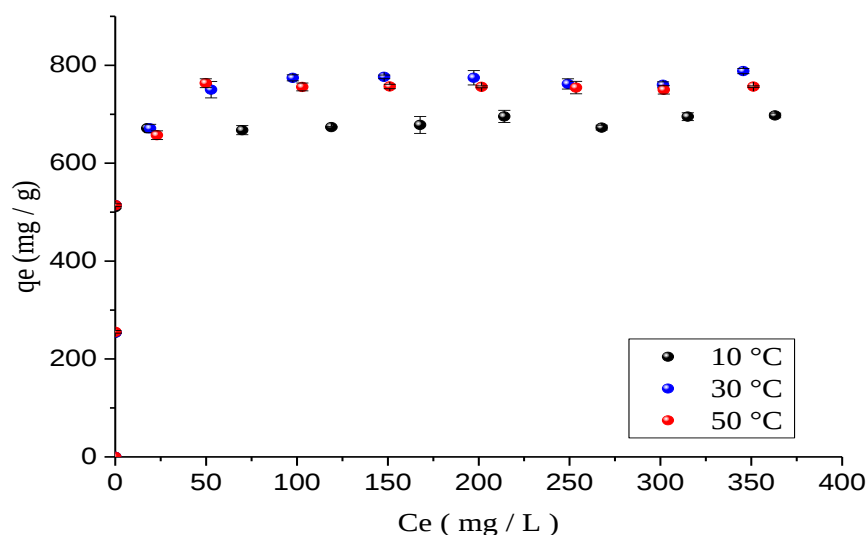


Figura 4.24 Isoterma de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE-PPy

4.10.2 Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma.

La gráfica de la figura 4.25 muestra la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción del material adsorbente, al aumentar la temperatura de 10 a 30 °C la capacidad promedio de adsorción aumentó de 595 mg/g a 783 mg/g, sin embargo, a temperaturas superiores a 30 °C la capacidad de adsorción tiende a disminuir obteniendo una capacidad de adsorción de 707 mg/g a 50 °C, lo que puede atribuirse a que al aumentar la temperatura las fuerzas de interacción entre soluto y solvente son más fuertes que aquellas entre el soluto y adsorbente. Cabe mencionar que, la cantidad adsorbida del colorante por el adsorbente depende de parámetros tales como la temperatura, el área superficial del adsorbente y la naturaleza entre el adsorbato y el adsorbente.

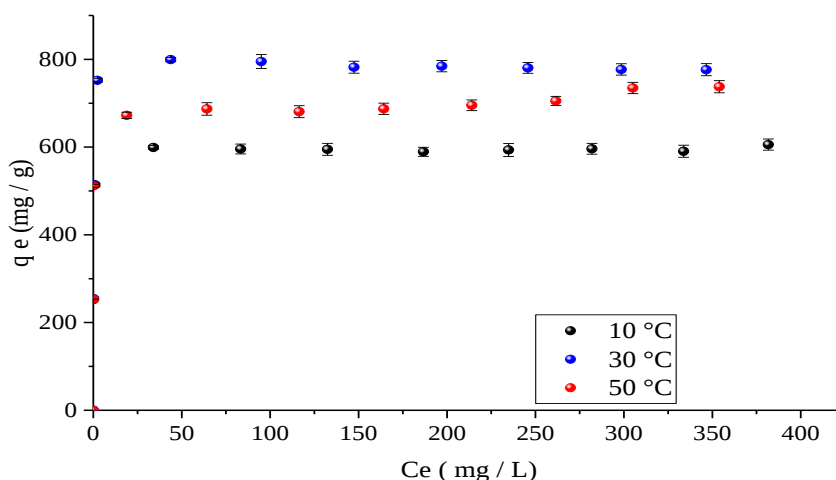


Figura 4.25 Isotherma de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma.

4.10.3 Con películas Q-G-EDGE no tratadas.

La grafica de la figura 4.26 muestra el efecto de la temperatura durante el proceso de adsorción, en donde puede observarse que conforme aumenta la temperatura la capacidad de adsorción va incrementando ligeramente. La capacidad promedio de adsorción al tiempo de equilibrio para una temperatura de 10 °C fue de 488 mg/g, mientras que a temperatura de 30 °C fue de 583 mg/g, y para una temperatura de 50 °C la capacidad de adsorción fue de 622 mg/g al tiempo de equilibrio.

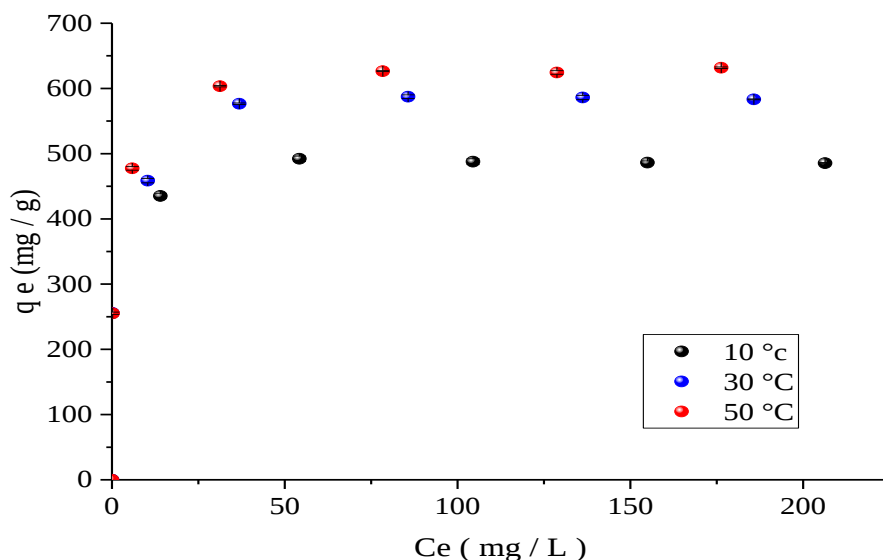


Figura 4.26 Isotherma de adsorción del colorante rojo No. 2, en películas Q-G-EDGE sin tratar.

Se emplearon los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, que establecen los mecanismos que describen como el adsorbato interactúa con el adsorbente. El modelo de Langmuir asume un mecanismo de interacción entre adsorbato y adsorbente en una capa homogénea sobre una superficie del adsorbente sin considerar la heterogeneidad superficial del material, mientras que el modelo de Freundlich describe la heterogeneidad de la superficie del material adsorbente considerando que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo en multicapa con una distribución de energía heterogénea de sitios activos, acompañada de interacciones entre moléculas adsorbidas [15].

A partir de estos modelos se obtuvieron los coeficientes de correlación, la capacidad de adsorción al equilibrio q_e , el valor de la constante de adsorción de Langmuir b , así como el parámetro de Freundlich de la intensidad de adsorción y el coeficiente de correlación para cada modelo, como se muestra en la Tabla 4.10. Se pudo observar un comportamiento similar durante el proceso de adsorción con las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy tratadas por plasma, así como con las películas Q-G-EDGE no tratadas, observando que para todas las películas la capacidad de adsorción a concentraciones iniciales menores a 200 mg/g la remoción del colorante es eficiente y mantienen esta capacidad a concentraciones mayores.

Tabla 4.7 Parámetros calculados de los modelos de Isotermas del rojo No. 2

Modelo	Temperatura								
Langmuir	10 °C			30 °C			50 °C		
	q _e mg/g	b L/mg	R ²	q _e mg/g	b L/mg	R ²	q _e mg/g	b L/mg	R ²
Q-G-EDGE-PPy	678	16.2	0.89	757	7.01	0.91	746	8.43	0.98
Q-G-EDGE tratadas	593	12.4	0.99	788	4.74	0.93	702	20.8	0.98
Q-G-EDGE no tratadas	478	10.8	0.99	561	9.2	0.96	603	3.1	0.97
Freundlich	10 °C			30 °C			50 °C		
	k _f mg/g	n	R ²	k _f mg/g	n	R ²	k _f mg/g	n	R ²
Q-G-EDGE-PPy	483	14	0.90	489	11.45	0.93	488	11.9	0.94
Q-G-EDGE tratadas	428	15.6	0.93	539	13.6	0.86	489	14.06	0.93
Q-G-EDGE no tratadas	332	12.3	0.99	359	9.6	0.98	365	8.5	0.98

4.11 Isotermas de adsorción del colorante amarillo No. 5

4.11.1 Con películas Q-G-EDGE-PPy

La figura 4.27, muestra las gráficas de isotermas de adsorción y el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción, como se observa al aumentar la temperatura de 10 a 30 °C la capacidad de adsorción incrementó, sin embargo, a temperatura 50 °C la capacidad de adsorción ligeramente disminuye, lo que puede atribuirse a que el aumento de la temperatura en la solución incrementa la velocidad de interacción entre el soluto y el solvente haciéndolas más fuertes que aquellas entre soluto y adsorbente. La capacidad de adsorción puede observarse en la figura 4.24 para las temperaturas de 10, 30 y 50 °C en donde puede apreciarse que para una temperatura de 10 °C se obtuvo una capacidad promedio de adsorción de 774 mg/g, mientras que a 30 °C fue de 829 mg/g y para la temperatura de 50 °C fue de 789 mg/g, respectivamente. Como se observa en la figura 4.27 la saturación del material adsorbente se alcanza con una concentración inicial del colorante de 100 mg/L manteniendo su capacidad de adsorción a concentraciones mayores con las películas de Q-G-EDGE-PPy, Q-G-EDGE tratadas por plasma, así como para las películas no tratadas.

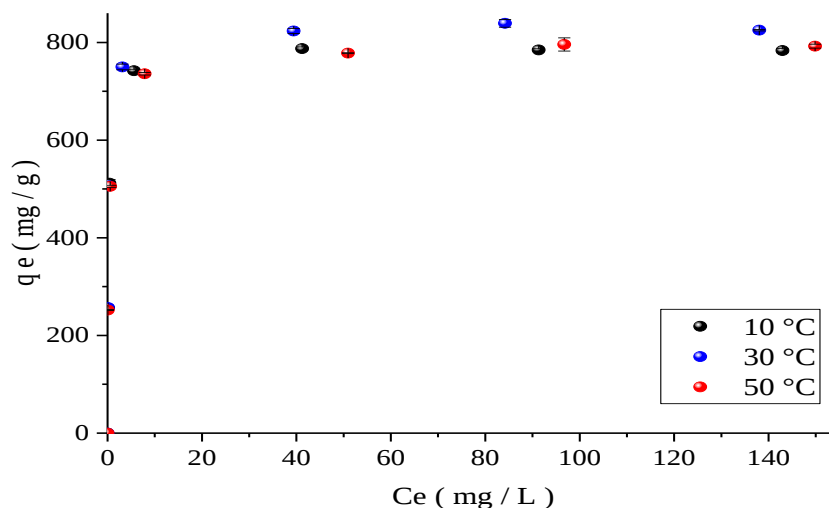


Figura 4.27 Isotherma de adsorción del colorante Amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE-PPy

4.11.2 Con películas de Q-G-EDGE tratadas con plasma.

La isoterma de adsorción para el colorante amarillo No. 5 se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que fueron empleadas para el colorante rojo No. 2. La gráfica de la figura 4.28 muestra la capacidad de adsorción del amarillo No. 5, observando que al aumentar la temperatura de 10 a 30 °C la capacidad de adsorción aumenta, sin embargo, a temperatura de 50 °C la capacidad de adsorción ligeramente disminuyó. Se obtuvo la capacidad de adsorción promedio que fue 659 mg/g para una temperatura de 10 °C, mientras que para una temperatura de 30 °C fue de 732 mg/g, y para una temperatura de 50 °C ligeramente disminuyó a 694 mg/g.

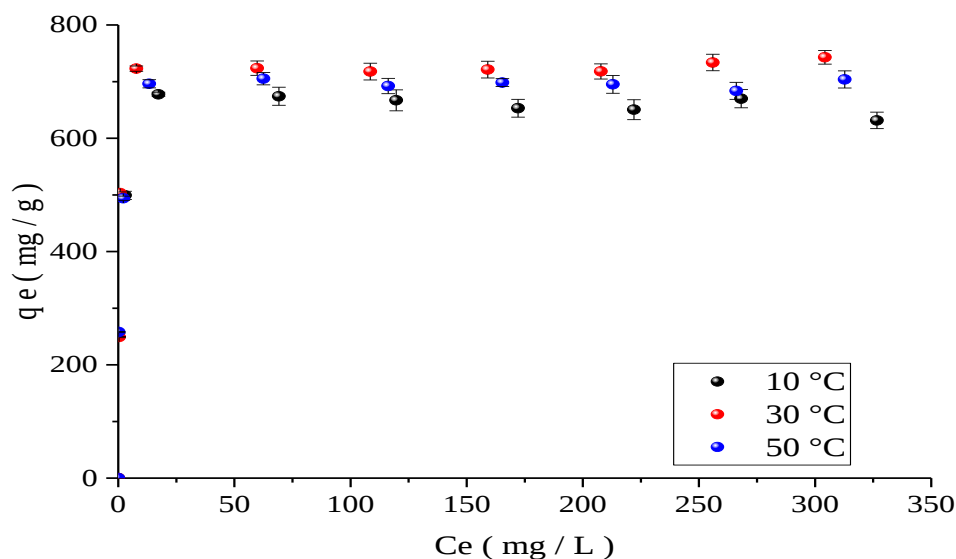


Figura 4.28 Isotherma de adsorción del colorante amarillo No. 5, en películas de Q-G-EDGE tratadas por plasma.

4.11.3 Con películas Q-G-EDGE no tratadas.

La isoterma de adsorción para el amarillo No 5, se llevó acabo a temperaturas 10, 30 y 50 °C bajo las mismas condiciones del rojo No. 2. Las gráficas de la figura 4.29, muestra el efecto de la temperatura durante el proceso de adsorción, notando que al aumentar la temperatura de 10 a 30 °C la capacidad de adsorción incrementa, sin embargo, a temperatura de 50 °C la capacidad de adsorción ligeramente disminuye. La capacidad de adsorción promedio para una temperatura

de 10 °C fue de 581 mg/g, mientras que a 30 °C fue de 668 mg/g y para 50 °C fue de 619 mg/g, respectivamente.

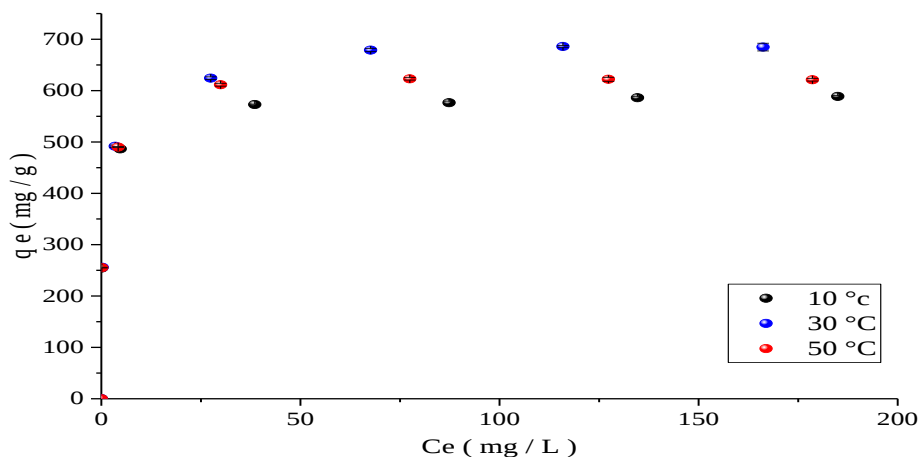


Figura 4.29 Isotherma de adsorción del colorante Amarillo No. 5, en películas Q-G-EDGE.

Se llevó a cabo el ajuste de los datos a los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich que establecen las condiciones que describen el mecanismo de adsorción entre adsorbato y adsorbente. El ajuste se hizo con los datos experimentales obtenidos de las isothermas realizadas con las películas de Q-G-EDGE-PPy, Q-G-EDGE y Q-G-EDGE. A partir del ajuste de los datos a estos modelos se obtuvo el coeficiente de correlación para las tres temperaturas evaluadas que fueron 10, 30 y 50 °C para cada material evaluado, como se presente en la tabla 4.11.

A partir de estos modelos se obtuvieron los coeficientes de correlación, la capacidad de adsorción al equilibrio q_e , el valor de la constante de adsorción de Langmuir b , así como el parámetro de Freundlich de la intensidad de adsorción y el coeficiente de correlación para cada modelo, como se muestra en la tabla 4.11. Se pudo observar un comportamiento similar durante el proceso de adsorción para todas las películas para las tres temperaturas evaluadas, observando que la capacidad de adsorción a concentraciones menores a 150 mg/g la remoción del colorante es eficiente y se mantienen esta capacidad a concentraciones mayores. Como puede observarse en la tabla 4.11 el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales a partir del cálculo del coeficiente de correlación fue el modelo de Langmuir con lo que puede asumirse que predomina un proceso de fisisorción.

Tabla 4.8 Parámetros calculados de los modelos de Isotermas

Modelo	Temperatura								
Langmuir	10 °C			30 °C			50 °C		
	q _e mg/g	b L/mg	R ²	q _e mg/g	B L/mg	R ²	q _e mg/g	B L/mg	R ²
Q-G-EDGE-PPy	784	4.6	0.99	829	4.03	0.99	778	4.3	0.99
Q-G-EDGE tratadas	651	6.9	0.96	734	1.99	0.99	691	2.8	0.97
Q-G-EDGE no tratadas	566	9.6	0.98	656	2.4	0.97	601	6.1	0.97
Freundlich	10 °C			30 °C			50 °C		
	kf mg/g	n	R ²	Kf mg/g	n	R ²	Kf mg/g	n	R ²
Q-G-EDGE-PPy	508	9.7	0.92	527	9.3	0.91	491	9.1	0.94
Q-G-EDGE tratadas	440	12.6	0.93	469	11.7	0.89	448	11.7	0.92
Q-G-EDGE no tratadas	379	10.7	0.98	385	8	0.98	389	9.7	0.97

4.12 Discusión

Trabajos reportados en la eliminación de colorantes azoicos a partir de procesos de adsorción empleando películas de quitosano (Doto et al.; Rêgo et al. y Pinto et al.); Ali et al, con películas de quitosano entrecruzadas con epíclorohidrina así como Nacer et al., con películas de quitosano activadas en una solución de NaOH, se presentan en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Trabajos que reportan la eliminación de colorantes de soluciones acuosas con películas a base de quitosano

Artículo	Colorante	Concentración	Masa o Área	pH	qe (mg/g)
Dotto G.L, et al. 2013	Rojo ácido No.18 Azul No. 2	1000 mg/L	50 mg	3.5	195 mg/g 155 mg/g
Rêgo T. V. et al. 2013	Rojo No. 2 Amarillo No. 5	200 mg/L	50 mg	2	414 mg/g 278 mg/g
Pinto L. A., et al. 2014	Rojo No. 2 Amarillo No. 5 Azul No. 2 Rojo ácido No. 51	700 mg/L	50 mg	2	460 mg/g 440 mg/g 160 mg/g 200 mg/g
Dotto G. L, et al. 2014	Eritrosina B Índigo carmín	100 mg/L	500 mg	7	195 mg/g 155 mg/g
Ali H, et al. 2016.	Naranja reactivo No. 16	350 mg/L	3650 mg	3	357 mg/g
Nacer B, et al. 2019.	Negro de Eriocromo T	300 mg/L	1 cm ²	4.7	413 mg/g

Los resultados obtenidos para las películas de Q-G-EDGE, Q-G-EDGE-plasma y Q-G-EDGE-PPy obtenidas en el presente trabajo de investigación, se presentan en la siguiente tabla.

Artículo	Colorante	Concentración	Masa o Área	pH	qe (mg/g)
Balderas Gutiérrez et al. 2020	Rojo No. 2 Amarillo No. 5	250 mg/L	15mg	5	Cinética rojo No. 2, a 30 °C 752 mg/g Q-G-EDGE-PPy 761 mg/g Q-G-EDGE-plasma 545 mg/g Q-G-EDGE
					Cinética Amarillo No. 5, a 30 °C 820 mg/g Q-G-EDGE-PPy 717 mg/g Q-G-EDGE-plasma 575 mg/g Q-G-EDGE
					Isoterma rojo No. 2, a 30 °C 775 (+/- 36.67) mg/g Q-G-EDGE-PPy 783 (+/-14.2) mg/g Q-G-EDGE-plasma 622 (+/- 4.8) mg/g Q-G-EDGE
					Isoterma Amarillo No. 5, a 30 °C 829 (+/- 8.72) mg/g Q-G-EDGE-PPy 732 (+/- 8.79) mg/g Q-G-EDGE-plasma 668 (+/- 29.63) mg/g Q-G-EDGE

Al comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo con los resultados obtenidos en trabajos previos se observa que se obtuvo en general una mejor capacidad de adsorción con las películas tratadas con plasma de descarga luminiscente en solución acuosa (Q-G-EDGE-plasma) y en solución acuosa de pirrol (Q-G-EDGE-PPy), lo que puede atribuirse al tratamiento por plasma ya que después del tratamiento las películas presentan porosidad en su superficie en

comparación a las películas no tratadas que presentan una superficie lisa. Cabe mencionar que los resultados de cinéticas e isothermas de adsorción reportados en la tabla antes citada, es el promedio de la capacidad de adsorción al alcanzar el equilibrio entre adsorbato y adsorbente. Se obtuvo la desviación estándar de las isothermas de adsorción para el colorante rojo No. 2 y amarillo No. 5, como se reportó en la en la tabla antes citada.

Conclusiones

Se sintetizaron películas de Q-G-EDGE (modificadas y sin modificar) y Q-G-EDGE-PPy para su evaluación en la adsorción de los colorantes rojo No. 2 y amarillo No. 5 de soluciones acuosas. La cantidad adecuada de entrecruzante y la adición de glicerol a las películas de quitosano permitió que estas dejaran de ser quebradizas. Se determinó mediante pruebas que la cantidad adecuada de entrecruzante a utilizar fue de 0.15 % v/v y de glicerol 3.6 %v/v.

El análisis por SEM permitió conocer la morfología de las películas antes y después de la exposición al plasma de descarga luminiscente, observando una superficie homogénea y lisa en las películas no tratadas, mientras que en las películas de Q-G-EDGE y Q-G-EDGE-PPy tratadas con plasma se observan poros en la superficie con un tamaño promedio de 1.36 nm, lo que de acuerdo a la IUPAC lo clasifica como un material microporoso.

Los resultados del análisis EDS mostraron la presencia de los elementos C, O, S y Cl en la superficie de las películas de Q-G-EDGE. Por otra parte, para la película Q-G-EDGE-PPy el análisis muestra la presencia de los elementos C, N, O, S y Cl, en donde puede apreciarse el nitrógeno a diferencia de la película anterior; esto se puede atribuir al incremento de este elemento debido a la polimerización del polipirrol en la matriz polimérica de la película de quitosano.

En cuanto a los resultados de la prueba de tensión-deformación se observó que el tratamiento de las películas con plasma de descarga luminiscente en solución de pirrol le confirió mayor resistencia a la ruptura en comparación a las películas no tratadas, ya que el valor obtenido para ellas fue de 66 N con respecto al valor de 2.6 N para las películas sin tratar.

El análisis FTIR de las películas permitió identificar los grupos funcionales –OH, N–H y C–O–C correspondientes a la película de quitosano antes del tratamiento, mientras después del tratamiento en solución acuosa de pirrol se muestra la aparición de los grupos C–H, C=C, C–N pertenecientes al anillo aromático de pirrol.

Así mismo se pudieron identificar las interacciones de los colorantes azoicos rojo No. 2 y amarillo 5 con el adsorbente después de las pruebas de adsorción en la película de Q-G-EDGE-PPy, en donde se observó la presencia del grupo funcional C = C entre 1600 y 1650 cm⁻¹,

mientras que el grupo funcional S = O se encontró en 1373 y 1157 cm^{-1} , la presencia del grupo sulfónico SO_3 se presentó en 1157 cm^{-1} y el grupo S – O apareció en 991 cm^{-1} .

A partir del análisis XPS se logró identificar la composición química del polvo de quitosano, así como las energías de enlace de los grupos funcionales del carbono a 284.8 eV , Oxígeno en 531.8 eV y el Nitrógeno en 398.4 eV que son característicos de la molécula de quitosano.

De las pruebas de efecto de pH se observó que para las 3 películas evaluadas con ambos colorantes en general los valores de las capacidades de adsorción se conservan valores muy distantes en un rango de pH de 4 a 7, estos valores oscilan entre 600 a 800 mg/g . También se observa en esta prueba que la película que se trata sólo con plasma llega a adsorber más que la que no tiene tratamiento y la que tiene incorporado PPy. Así mismo no se observa gran diferencia en el efecto del tiempo de tratamiento de las películas con plasma (con o sin PPy), por lo que se eligió para las pruebas de cinéticas e isothermas de adsorción trabajar con películas tratadas por 40 min a un valor de pH de 5.

Los estudios de cinética mostraron de manera general para todas las películas que las mayores capacidades de adsorción se presentaron a los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y para los dos colorantes las películas sin tratar presentaron menores capacidades de adsorción (entre 550 a 570 mg/g) respecto a las películas tratadas con o sin la incorporación de polipirrol (entre 700 a 800 mg/g), sin haber gran diferencia entre estas dos. Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo Lagergren sin despreciar el modelo de Ho-McKay debido a que la variación del factor de correlación para ambos modelos es muy pequeña lo que indica que se lleva a cabo un posible proceso de quimisorción y fisisorción.

Respecto a los tiempos en que el proceso alcanzó el equilibrio, estos oscilaron entre 10 a 24 h , siendo los menores los presentados cuando las películas adsorbieron el colorante amarillo 5.

En cuanto a los resultados de las pruebas de equilibrio, las capacidades de adsorción variaron de 600 hasta los 800 mg/g , siendo las películas sin tratar las que también en estas pruebas presentaron las menores capacidades de adsorción, respecto a las dos que se trataron, sin que entre estas se presentaran grandes diferencias. Respecto al ajuste de los datos experimentales a los modelos de isothermas se encontró que la mayoría se ajustó al modelo de Freundlich el cual

asume que se lleva a cabo un posible proceso de quimisorción. Por lo anteriormente expuesto se considera que hasta el alcance de este proyecto la película que presentó mejores resultados de adsorción fue aquella tratada durante 40 minutos con plasma de descarga luminiscente sin la presencia de polipirrol.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Á. A. Ruíz and L. F. G. Giraldo, “Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación”, *Remov. Azo Amaran. Dye from aqueous Solut by use electro coagulation*, vol. 6, no. 2, pp. 31–38, 2009.
- [2] Food and Drug Administration. “General specifications and general restrictions for provisional color additives for use in foods, drugs, and cosmetics”, *Code of Federal Regulations. Title 21, Volume 1 Part 81 Sec. 81.30*, 2015”.
- [3] A. Mittal, L. Kurup, and V. K. Gupta, “Use of waste materials - Bottom Ash and De-Oiled Soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 117, no. 2–3, pp. 171–178, 2005.
- [4] FDA, “Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives” “Code of Federal Regulation FDA 820.100”, *Página web: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=1376>*, 2013.
- [5] V. K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T. A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, and S. Sikarwar, “Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 1, pp. 12–17, 2012.
- [6] M. Restrepo Gallego, E. V. Acosta Otálvaro, J. C. Ocampo Peláez, and C. Morales Monsalve, “Sustitución de tartrazina por betacaroteno en la elaboración de bebidas no alcohólicas”, *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 3, no. 2, pp. 7–12, 2006.
- [7] A. J. Rojas Arroyave, F. L. Giraldo Garcés, and A. D. J. Arango Ruiz, “La Tartrazina, un colorante de la industria agroalimentaria, degradado mediante procesos de oxidación avanzada”, *LASALLISTA Investig.*, vol. 5, no. 1, pp. 20–27, 2008.
- [8] Y. Wen, C. Shen, Y. Ni, S. Tong, and F. Yu, “Glow discharge plasma in water: A green approach to enhancing ability of chitosan for dye removal”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 201–202, pp. 162–169, 2012.
- [9] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, Z. Gholami, and P. Amouzgar, “Application of chitosan and its derivatives as adsorbents

- for dye removal from water and wastewater: A review”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 115–130, 2014.
- [10] V. M. Esquerdo, T. R. S. Cadaval, G. L. Dotto, and L. A. A. Pinto, “Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 424, pp. 7–15, 2014.
- [11] L. S. Casey and L. D. Wilson, “Investigation of Chitosan-PVA Composite Films and Their Adsorption Properties”, *J. Geosci. Environ. Prot.*, vol. 3, no. 2, pp. 78–84, 2015.
- [12] G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, M. A. Hachicha, and S. Knani, “New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment”, *Food Chem.*, vol. 171, pp. 1–7, 2015.
- [13] G. L. Dotto, C. Buriol, and L. A. A. Pinto, “Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 11, pp. 2324–2332, 2014.
- [14] T. V. Rêgo, T. R. S. Cadaval, G. L. Dotto, and L. A. A. Pinto, “Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 411, pp. 27–33, 2013.
- [15] G. L. Dotto, J. M. Moura, T. R. S. Cadaval, and L. A. A. Pinto, “Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption”, *Chem. Eng. J.*, vol. 214, pp. 8–16, 2013.
- [16] G. Zhang, F. Yang, M. Gao, X. Fang, and L. Liu, “Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions”, *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5155–5161, 2008.
- [17] M. M. Haque, W. T. Smith, and D. K. Y. Wong, “Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, pp. 164–170, 2014.

-
- [18] P. Raj Kumar, P. S. Arun, and S. K. Kumar, "International Journal of Research in Chemistry and Environment Studies on the Removal of Dyes using polypyrrole-A Kinetic and Thermodynamic approach," *Int. J. Res. Chem. Env*, vol. 4, no. 3, pp. 149–155, 2014.
- [19] G. L. Dotto and L. A. A. Pinto, "Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic", *Carbohydr. Polym*, vol. 84, no. 1, pp. 231–238, 2011.
- [20] G. Annadurai, L. Y. Ling, and J.-F. Lee, "Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis", *J. Hazard. Mater*, vol. 152, no. 1, pp. 337–46, 2008.
- [21] Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H. Tan, K. B. Amouzgar, P. "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review", *Carbohydrate Polymers*, 113, 115–130. 2014.
- [22] C. Lárez, "Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos", *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 4, no. 2, pp. 91–109, 2003.
- [23] P. Y. Quito, S. Mediante, "Estudio de la modificación de los polímeros politetrafluoroetileno y quitosana mediante tratamiento por plasma", "Revista de Química", vol. XIV, no. 2, pp. 157–176, 2000.
- [24] R. Kirk, D. Othmer, J. Scott, A. Standen. "Enciclopedia de Tecnología Química" unión Tipográfica editorial Hispano-Americana, México, vol. 13, pp. 426, 1960
- [25] H. K. No and S. P. Meyers, "Preparation and characterization of chitin and chitosan - A review", *J. Aquat. Food Prod. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 27–52, 1995.
- [26] S. Hirano, C. Itakura, H. Seino, Y. Akiyama, I. Nonaka, N. Kanbara, and T. Kawakami, "Chitosan as an Ingredient for Domestic Animal Feeds", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 38, no. 5, pp. 1214–1217, 1990.
- [27] A. Zivanovic, S., Chi, S., Draughon, "Antimicrobial Activity of Chitosan Films Enriched with Essential Oils", *Science (80)*, vol. 70, no. 1, pp. 45–51, 2005.
-

-
- [28] S. Sagoo, R. Board, and S. Roller, "Chitosan inhibits growth of spoilage microorganisms in chilled pork products", *Food Microbiol.*, vol. 19, no. 2–3, pp. 175–182, 2002.
- [29] J. Lemus, L. Martínez, M. Navarro, and a Posadas, "Obtención y uso de quitosano para tratamientos dérmicos a partir de exoesqueleto de camarón," *Boletín Electrónico N° 07*, no. 7, pp. 1–13, 2007.
- [30] C. Lárez Velásquez, "Algunas potencialidades de la quitina y el quitosano para usos relacionados con la agricultura en Latinoamérica", *Rev. Cient. UDO Agric.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–22, 2008.
- [31] B. Paosawatyanong, K. Tapaneeyakorn, and W. Bhanthumnavin, "AC plasma polymerization of pyrrole", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 18–19, pp. 3069–3072, 2010.
- [32] R. Ansari, "Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies", *CODEN ECJHAO E-Journal Chem*, vol. 3, no. 4, pp. 973–4945, 2006.
- [33] Y. Yang, "Plasma discharge in water and its application for industrial cooling water treatment", 2011.
- [34] Wahyudiono, Hiroshi Watanabe, Siti Machmudaha, c, Tsuyoshi Kiyand, Mitsuru Sasakib, Hidenori Akiyamab, Motonobu Gotoa, "Pyrrole conversion induced pulse discharge plasma over a water surface under high-pressure argón", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 61, 51– 57, 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep.
- [35] H. Yasuda, "Plasmas Polymerization", Academic press Inc. New York, 1985.
- [36] Y. Yang, Y. I. Cho, A. Fridman, "Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications", Taylor & Francis Group, pp. 15-68, 2012
- [37] J. Frances Vilaplana and S. Gisbert Cabanes, "Aplicación de la tecnología de plasma polimerización en sustratos textiles para uso técnico", *Appl. plasmapolymerization Technol. Text. substrates Tech. use*, no. 2, pp. 1–16, 2012.
-

- [38] J. N. Balderas. G, “Estudio y síntesis por plasma-polimerización de películas delgadas de polipirrol dopadas con yodo”, (Tesis Maestria), Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec Edo. México, 2015.
- [39] J. Casanovas and C. Alemán, “Introducción a la ciencia de los materiales”, Manuales Básicos (MANUBAS), no. December, p. 338, 2002.
- [40] H. S. Rai, M. S. Bhattacharyya, J. Singh, T. K. Bansal, P. Vats, and U. C. Banerjee, “Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment”, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 35, no. 3, pp. 219–238, 2005.
- [41] H. Ollgaard, L. Frost, J. Galster, and O. C. Hensen, “Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects”, no. Xx, pp. 147–290, 1998.
- [42] J.R. Easton. “Colour in dyehouse effluent”, Ed. P. Cooper, Soc. Dyers, Colorist, The Alden Press, Oxford. pp. 210, 1995
- [43] G. McKay, “Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters”, Ed, CRC Press, Inc. Boca Raton, New York, London, Tokyo, pp. 31- 38, 1996
- [44] H. J. Glynn, G. W. Heinke, and H. J. Escalona, “Ingeniería ambiental”, Environmental Science and Engineering. p. 647, 1999.
- [45] N. Cubero, C. A. Monteferrer, & J. Villalta, “Aditivos alimentarios”, España. Grupo Mundi-Prensa, 22-23, 2002.
- [46] R. D. Combes and R. B. Haveland-Smith, “A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes”, Mutat. Res. Genet. Toxicol., vol. 98, no. 2, pp. 101–243, 1982.
- [47] R. A. Day Jr. and A. L. Underwood, “Química Analítica Cuantitativa”, Quinta edición, Editorial Pearson-Printice Hall, 469-473, 1989.

-
- [48] G. Crini and P. M. Badot, “Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 399–447, 2008.
- [49] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [50] J. M. Martín Martínez, *Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones*, Ed. Secretariado de la Universidad de Alicante. España 1990.
- [51] E. Rodie and Hardenberg, “Tratamiento de aguas residuales”, *Ing. Sanit.*, p. 13, 2001.
- [52] Mendoza P. J. A., Morales G. J. A. “Tecnología Ambiental: Ciencias aplicadas”, Planeación y servicio Editorial S.A. de IPN. Primera impresión. pp. 23-30, 65-78. México, 2012
- [53] E. S. Dragan, “Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review”, *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 572–590, 2014.
- [54] O. G. Apul and T. Karanfil, “Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review”, *Water Res.*, vol. 68, pp. 34–55, 2015.
- [55] B. Volesky, “Biosorption and me”, *Water Res.*, vol. 41, no. 18, pp. 4017–4029, 2007.
- [56] B. Noroozi and G. A. Sorial, “Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review”, *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 3, pp. 419–429, 2013.
- [57] M. L. Pinzón-bedoya, L. U. Z. Estella, and V. Villamizar, “Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja”, *Dyna*, vol. 160, no. Iii, pp. 95–106, 2009.
- [58] M. Wawrzkieicz and Z. Hubicki, “Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 868–874, 2009.
- [59] A. Genc and A. Oguz, “Sorption of acid dyes from aqueous solution by using non-ground ash and slag”, *Desalination*, vol. 264, no. 1–2, pp. 78–83, 2010.
-

-
- [60] C. Gerente, V. K. C. Lee, P. Le Cloirec, and G. McKay, "Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 41–127, 2007.
- [61] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, A. C. Martins, J. C. G. Moraes, E. E. Garcia, G. F. Gauze, W. F. Costa, and V. C. Almeida, "Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods", *Chem. Eng. J.*, vol. 181–182, pp. 243–250, 2012.
- [62] M. Benavente, "Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies", Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology Division of Transport Phenomena Stockholm, Sweden, 2008.
- [63] M. L. Figueroa, B. Rodríguez, and V. Martínez, "Cinética e isotermas de adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey", *Ingenierias*, vol. XI, no. 41, pp. 24–31, 2008.
- [64] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, and J. R. Micheal, "Scanning Electron Microscopy and Microanalysis", *Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal.*, vol. 34, no. 8, p. 690, 2003.
- [65] Y. J. Ru and P. C. Glatz, "Application of Near Infrared Spectroscopy (NIR) for Monitoring the Quality of Milk, Cheese, Meat and Fish - Review", *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, vol. 13, no. 7, pp. 1017–1025, 2000.
- [66] H. Kuhn, H. A. Gebbie, R. Q. Twiss, E. W. Palmer, and M. C. Hutley, "Reports on Progress in Physics Related Content New developments in interference spectroscopy. New Developments in Interference Spectroscopy", vol. 23, pp. 268-312, 1960.
- [67] XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy International, 1994. 1997 – 2017, Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML). <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
- [68] P. Ii, P. Ii, *Ampliación de Química Inorgánica, Parte II, "Técnicas estructurales, Fundamentos de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X", Tema 16. Espectroscopía de electrones*, pp. 3–8, 2005.
-

-
- [69] B. B. Prasad, A. Kumar, M. Singh, and S. Singh, "Electrolytic Conductivity of Crystal Violet-Based Quaternary Ammonium Polyelectrolytes in Propylene Carbonate and Sulfolane", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 1, pp. 79–82, 1995.
- [70] X. He, W. Pu, J. Han, J. Chen, J. Lu, C. Jiang, and C. Wan, "Ionic Limiting Molar Conductivity Calculation of Li-Ion Battery Electrolyte Based on Mode Coupling Theory", pp. 23141–23144, 2005.
- [71] R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions, The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusions in Solutions of Simple Electrolytes", 2a ed. Academic Press, Inc., New York, 1959.
- [72] R. S. Drago, "Physical Methods for Chemists", Russell S. Drago 2a ed. 1992
- [73] J.R. Mohring, C.N. Hammond, P. F. Scatz, "Techniques Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry", Clancy Marshall, ed. Tony Petrites. 2010
- [74] D. A. Mac Innes, "The Principles of Electrochemistry", Reinhold Publishing Corporation New York, 1939.
- [75] M. Lavorgna, F. Piscitelli, P. Mangiacapra, and G. G. Buonocore, "Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films", *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 2, pp. 291–298, 2010.
- [76] H. Liu, R. Adhikari, Q. Guo, and B. Adhikari, "Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch-chitosan films", *J. Food Eng.*, vol. 116, no. 2, pp. 588–597, 2013.
- [77] M. González-Torres, M. G. Olayo, G. J. Cruz, L. M. Gómez, S V. áñez-Mendieta, and F. González-Salgado. "XPS Study of the Chemical Structure of Plasma Biocopolymers of Pyrrole and Ethylene Glycol", *Advances in Chemistry*, 1–8. 2014.
- [78] M. Vásquez-Ortega, M. Ortega, J. Morales, M. G. Olayo, G. J. Cruz, and R. Olayo, "Core-shell polypyrrole nanoparticles obtained by atmospheric pressure plasma polymerization", *Polymer International*, 63, 2023–2029, 2014.
-

