



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS
DISUELTOS EN AGUA CON BIOPOLÍMEROS A BASE DE
QUITOSANO”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:
ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ
No. CONTROL: 0628D0584**

**DIRECTORES DE TESIS:
DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, FEBRERO DE 2021



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De
México., 03/febrero/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-053/2021

C. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ
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 **"ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS DISUELTOS EN AGUA CON BIOPOLÍMEROS A BASE DE QUITOSANO"**, 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.

A T E N T A M E N T E
"Ecelencia em Educación tecnológica"

"Educación, integridad y ciencia"



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, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206;
Sub. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 722 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, 02/Febrero/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-051/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS DISUELTOS EN AGUA CON BIOPOLÍMEROS A BASE DE QUITOSANO", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el **C. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ** con número de control **0628D0584** 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.

A T E N T A M E N T E

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
DIRECTORA DE TESIS

DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
CODIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR DE TESIS



DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ
REVISORA DE TESIS

DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
REVISORA DE TESIS

DR. JACOB JOSAFAT SALAZAR RÁBAGO
REVISOR DE TESIS



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206;
Sub. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 722 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a dios y a toda mi familia y personas que participaron en el desarrollo de la tesis doctoral

DEDICATORIAS

A mi familia, y a la persona que comparte día a día como pareja, creciendo juntos en la vida, te amo MGE

RESUMEN

El estudio presenta un estudio de la aplicación del quitosano, en la síntesis criogeles (Q-C-EGDE y Q-EGDE) para su aplicación como adsorbentes de colorantes disueltos en agua sintética, analizando el comportamiento debido al efecto del pH, de la concentración, estudios de cinéticas e isothermas de adsorción, para tres diferentes colorantes (Y5, R2 y B1) y sus mezclas, binarias y ternarias, además del impacto de sales electrolito; se propone el mecanismo analizando el comportamiento y ajustes matemáticos de la adsorción.

Como alternativa a la decoloración de agua contaminada con colorantes, se determinó que el criogel Q-EGDE presenta mejor capacidad de adsorción en comparación al criogel Q-C-EGDE, debido a la flexibilidad en el hinchamiento y al número de grupos funcionales, la desorción es favorecida a criogeles rígidos Q-C-EGDE, por el mecanismo electrostático se demostró la interacción de los colorantes sorbidos con la velocidad de difusión de los colorantes en los criogeles, esto favorece la formación de monocapas en mezclas de colorantes.

La protonación del criogel mostro que depende en gran medida de pH ácidos la velocidad de protondacon es limitante en la adsorción, en la cual se distinguen 3 etapas, protonsación, difusión, adsorción desorción, la interacción de iones mostro que la afinidad de los criogeles por los iones disueltos está limitada por la polaridad de las moléculas o iones.

Al incrementar elementos en solución se favorece la adsorción, pues altera la solubilidad además de que las cargas en solución favorecen mayor difusión de los colorantes dentro de los poros de los criogeles sintetizados.

ABSTRACT

The study presents a study of the application of chitosan in the synthesis of cryogels (Q C EGDE and Q EGDE) for their application as adsorbents of dyes dissolved in synthetic water, analyzing the behavior due to the effect of pH, concentration, kinetic studies and adsorption isotherms, for three different dyes (Y5, R2 and B1) and their mixtures, binary and ternary, in addition to the impact of electrolyte salts; the mechanism is proposed by analyzing the behavior and mathematical adjustments of the adsorption.

As an alternative to the decolorization of water contaminated with dyes, it was determined that the cryogel Q EGDE presents better adsorption capacity compared to the cryogel Q C EGDE, due to the flexibility in swelling and the number of functional groups, desorption is favored to rigid cryogels Q C EGDE, by the electrostatic mechanism was demonstrated the interaction of sorbed dyes with the diffusion rate of dyes in cryogels, this favors the formation of monolayers in mixtures of dyes.

The protonation of the cryogel showed that it depends largely on acid pH, the rate of protonation is limiting in the adsorption, in which 3 stages are distinguished, protonation, diffusion, adsorption and desorption. The interaction of ions showed that the affinity of the cryogels for dissolved ions is limited by the polarity of the molecules or ions.

By increasing elements in solution, adsorption is favored, since it alters the solubility and the charges in solution favor greater diffusion of the dyes within the pores of the synthesized cryogels.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	iii
DEDICATORIAS.....	iv
RESUMEN.....	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
1 FUNDAMENTOS.....	4
1.1 Colorantes.....	4
1.1.1 Clasificación de los colorantes.....	5
1.1.2 Normatividad aplicable a colorantes	11
1.2 Tratamientos comunes para la decoloración de agua.....	13
1.2.1 Tratamientos biológicos.....	13
1.2.2 Tratamientos fisicoquímicos	13
1.3 Procesos de adsorción	14
1.3.1 Adsorción	14
1.3.2 Cinética de adsorción	16
1.3.3 Isotermas de adsorción	18
1.3.4 Modelos de transferencia de masa	21

1.3.5	Parámetros termodinámicos de adsorción.....	24
1.3.6	Biosorbentes.....	26
1.3.7	Adsorción en sistemas continuos.....	28
1.4	Caracterización de materiales	31
1.4.1	Técnicas espectroscópicas.....	31
1.4.2	Espectroscopia UV-vis.....	32
1.4.3	Espectroscopia Infrarroja.....	33
1.4.4	Microscopía electrónica de barrido acoplada con EDS	33
1.4.5	Determinación del pKa por espectrometría UV / Vis	34
1.4.6	Área superficial específica (S_{BET}).....	35
1.4.7	Punto de carga cero	36
1.4.8	Carga superficial del criogel.....	36
1.4.9	Cuantificación e identificación de grupos funcionales	37
1.4.10	Determinación de humedad.....	39
1.4.11	Hinchamiento de criogeles de quitosano	39
2	METODOLOGÍA.....	41
2.1	Síntesis de criogeles a base quitosano.....	43
2.2	Caracterización de los solutos y adsorbentes	44
2.2.1	Porcentaje de humedad.....	44
2.2.2	Cuantificación e identificación de grupos funcionales	44
2.2.3	Punto de carga cero	45
2.2.4	Hinchamiento de criogeles a base de quitosano.....	45
2.2.5	Microscopía electrónica de barrido	46
2.2.6	Análisis de área superficial BET	47
2.2.7	Análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	47

2.2.8	Determinación del pKa de colorantes	47
2.3	Pruebas preliminares de adsorción.....	48
2.3.1	Metodología para cuantificación del colorante	48
2.3.2	Efecto del pH en la adsorción de colorantes.....	48
2.3.3	Efecto de la concentración inicial en la capacidad de adsorción	49
2.4	Cinéticas de adsorción	49
2.5	Isotermas de adsorción	50
2.6	Estudios de desorción	51
2.6.1	Efecto del pH en la desorción.	51
2.6.2	Cinética de desorción	51
3	RESULTADOS	53
3.1	Síntesis del criogel a base quitosano.....	53
3.2	Caracterización de los materiales	53
3.2.1	Porcentaje de humedad.....	53
3.2.2	Cuantificación e identificación de grupos funcionales	54
3.2.3	Punto de carga cero	56
3.2.4	Hinchamiento de criogeles a base de quitosano.....	58
3.2.5	Microscopia electrónica de barrido	66
3.2.6	Análisis de área superficial BET	74
3.2.7	Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	76
3.2.8	Determinación del pKa de colorantes	80
3.3	Pruebas preliminares de adsorción.....	84
3.3.1	Metodología para la cuantificación de colorantes	84
3.3.2	Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción	85

3.3.3	Efecto de la concentración inicial de los colorantes en la adsorción.	92
3.4	Cinéticas de adsorción	93
3.4.1	Monocomponente	93
3.4.2	Mezclas binarias	96
3.4.3	Efecto de pH en la velocidad de adsorción	97
3.4.4	Ajuste matemático	100
3.5	Isotermas de adsorción	103
3.5.1	Isotermas monocomponente	103
3.5.2	Ajuste matemático	105
3.6	Estudios de desorción	106
3.6.1	Efecto de pH en la desorción	106
3.6.2	Cinética de desorción	107
3.6.3	Ciclos de adsorción-desorción	109
	CONCLUSIONES	113
	REFERENCIAS	118
	ANEXOS	135
	Anexo A	135
	Anexo B	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura química del Amarillo 5 (Y5) (Chemaxon, 2020)	7
Figura 1.2	Estructura química del Azul 1 (B1) (Chemaxon, 2020)	9
Figura 1.3	Estructura química del Rojo 2 (R2) (Chemaxon, 2020)	10

Figura 1.4 Mecanismos de adsorción representando las cuatro etapas, según Weber y Smith (Modificado de (Kirk-Othomer, 2004)).....	17
Figura 1.5 Modelos matemáticos de isotermas de adsorción (Worch, 2012)	19
Figura 1.6 Estructura del quitosano parcialmente desacetilado (CambridgeSoft, 2012)...	26
Figura 1.7 Estructura de la quitina y sus derivados de la desacetilización Tomado de (Lárez Velásques, 2006).....	27
Figura 1.8 Curva de ruptura, representativa de la concentración de salida en sistemas continuos (Tomada de (Worch, 2012)).....	29
Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología a desarrollar	41
Figura 2.2 Esquema del método para modelar el hinchamiento de los criogeles de quitosano	42
Figura 2.3 Esquema del método para determinar la capacidad de regeneración de los criogeles de quitosano	42
Figura 3.1 Criogeles sintetizados, (a) Q-C-EGDE, (b) Q-EGDE	53
Figura 3.2 Análisis de grupos funcionales de los polímeros que constituyen al quitosano y la celulosa.....	55
Figura 3.3 Resultados de punto de carga cero para los criogeles de Q-EGDE y Q-C-EGDE sin sorber.....	56
Figura 3.4 Distribución de carga superficial de los criogeles con respecto al pH.....	58
Figura 3.5 Efecto en diferentes soluciones al 0.1 M sobre el hinchamiento de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE	59
Figura 3.6 Mecanismo de la protonación en el hinchamiento de los criogeles a base de quitosano (Basado en (Kosheleva et al., 2019)).....	60
Figura 3.7 Hinchamiento con respecto al pH de la solución.....	61
Figura 3.8 Efecto del pH de soluciones sobre diámetro de los criogeles.....	62

Figura 3.9 Cinética de hinchamiento para el criogel Q-EGDE.....	63
Figura 3.10 Cinética de hinchamiento para el criogel Q-C-EGDE	64
Figura 3.11 Mecanismo de la adsorción propuesto en el hinchamiento de criogeles a base de quitosano	66
Figura 3.12 Micrografías del criogel Q-EGDE, a) Toma panorámica de la esfera de Q EGDE, b) Superficie del criogel Q-EGDE, c) superficie rugosa del criogel Q-EGDE	67
Figura 3.13 Micrografías del criogel Q-C-EGDE, a) Toma panorámica de la esfera de Q-C-EGDE, b) Superficie del criogel Q-C-EGDE, c) porosidad superficial del criogel Q-C-EGDE.....	67
Figura 3.14 Micrografías de criogel Q-EGDE a diversos pH	69
Figura 3.15 Micrografías de criogel Q-C-EGDE a diversos pH.....	70
Figura 3.16 Comparación de la morfología del criogel Q-C-EGDE x30, 20 Kv, SPOT 50.	71
Figura 3.17 Comparación de la morfología del criogel Q-C-EGDE x500, 20 Kv, SPOT 50.	72
Figura 3.18 Comparación de la morfología del criogel Q-EGDE x30, 20 Kv, SPOT 50	73
Figura 3.19 Comparación de la morfología del criogel Q-EGDE x150 a 200, 20 Kv, SPOT 50, SEI.....	74
Figura 3.20 Isotermas de fisisorción en la para la determinación BET a) Q-C-EGDE b) Q-EGDE	75
Figura 3.21 Análisis FTIR de los colorantes usados	76
Figura 3.22 Análisis FTIR de los componentes del criogel.....	77
Figura 3.23 Análisis FTIR criogel Q-C-EGDE con cada colorante.....	78
Figura 3.24 Análisis FTIR criogel Q-EGDE con cada colorante	78
Figura 3.25 Análisis FTIR criogel Q-C-EGDE con mezclas binarias sorbidas	79

Figura 3.26 Análisis FTIR criogel Q-EGDE con mezclas binarias sorbidas	80
Figura 3.28 Diagrama de especiación teórica del colorante Y5.....	81
Figura 3.29 Barridos del colorante A5 a diferentes pH	81
Figura 3.30 Diagrama de especiación teórica del colorante R2	82
Figura 3.31 Barridos del colorante R2 a diferentes pH.....	83
Figura 3.31 Diagrama de especiación teórica del colorante B1.....	83
Figura 3.32 Barridos del colorante B1 a diferentes pH	84
Figura 3.33 Efecto del pH en la adsorción, comparación de la adsorción de los 3 colorantes sobre el criogel Q-C-EGDE.....	86
Figura 3.34 Efecto de pH en la adsorción de YR, con el criogel Q-C-EGDE	87
Figura 3.35 Efecto de NaCl en la adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE	89
Figura 3.37 Efecto de Na ₂ CO ₃ en la adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE.....	89
Figura 3.37 Efecto de Na ₂ SO ₄ en la adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE	90
Figura 3.38 Efecto de la concentración inicial, comparación para el colorante B1	92
Figura 3.39 Cinética de adsorción Y5, comparativo entre materiales.....	94
Figura 3.40 Cinética de adsorción Q-C-EGDE mezcla YR a 30 °C	96
Figura 3.41 Cinética de adsorción a pH 2, 4 y 6 para Y5	98
Figura 3.42 Isoterma de adsorción del criogel Q-C-EGDE para el colorante Y5	103
Figura 3.43 Influencia del pH en la desorción en sistema monocomponente para el criogel Q-C-EGDE.....	106
Figura 3.44 Apariencia de los criogeles a base de quitosano posterior a la desorción...	107

Figura 3.45 Cinética de desorción de colorantes en sistema monocomponente para el criogel Q-C-EGDE	108
Figura 3.46 Ciclos de adsorción - desorción del colorante Y5 sobre el criogel Q-C-EGDE	109
Figura 3.47 Comportamiento de adsorción en mezclas binarias YR en el criogel Q-C-EGDE	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Colorantes usados en el proyecto	6
Tabla 1.2 Resumen de parámetros del colorante Amarillo 5	8
Tabla 1.3 Resumen de parámetros del colorante Azul 1	9
Tabla 1.4 Resumen de parámetros del colorante Rojo 2	11
Tabla 1.5 Normatividad internacional aplicable a color en agua.....	12
Tabla 1.6 Características de los mecanismos de adsorción.....	16
Tabla 1.7 Modelos de adsorción cinéticos	18
Tabla 1.8 Modelos de adsorción para equilibrio de adsorción, isotermas.....	20
Tabla 1.9 Tipos de espectroscopia para la caracterización de materiales.....	31
Tabla 3.1 Porcentaje de humedad de los criogeles sintetizados	54
Tabla 3.2 Cuantificación e identificación de grupos funcionales presentes en los criogeles a base de quitosano	55
Tabla 3.3 Distribución de carga superficial en los criogeles a base de quitosano	57
Tabla 3.4 Variación de la humedad debida a la adsorción de colorantes en los criogeles a base de quitosano.	65

Tabla 3.5 Analisis EDS comparativo de los dos criogeles sintetizados	68
Tabla 3.6 Resultados de área específica obtenidas para los materiales	75
Tabla 3.7 Porcentaje máximo de incremento o decremento en la adsorción de colorantes por el criogel Q-C-EGDE por la presencia de iones interferentes.....	91
Tabla 3.8 Porcentaje máximo de incremento o decremento en la adsorción de colorantes por el criogel Q-EGDE por la presencia de iones interferentes.	91
Tabla 3.9 Resumen de tiempos de equilibrio de adsorción de cada colorante por cada uno de los materiales.....	95
Tabla 3.10 Resumen de tiempos de equilibrio de adsorción (Bi componente)	96
Tabla 3.11 Efecto del pH en los tiempos de equilibrio de adsorción.....	98
Tabla 3.12 Resumen de parámetros de Ajuste al modelo de Crank para las cinéticas de adsorción de Y5 sobre el criogel Q-C-EGDE	99
Tabla 3.13 Difusividad molecular de colorantes en agua (@ 30°C)	99
Tabla 3.14 Resumen de parámetros de ajuste a modelos matemáticos a cinéticas de adsorción del Y5 con el criogel Q-C-EGDE.....	100
Tabla 3.15 Resumen resultados de ajuste matemático para el criogel Q-C-EGDE y la mezcla YR	101
Tabla 3.16 Resumen de ajustes matemáticos para mezclas binarias	102
Tabla 3.17 Resumen De datos obtenidos de isothermas Q-EGDE y Q-C-EGDE para los 3 colorantes y las 3 temperaturas	104
Tabla 3.18 Resumen de parámetros de ajuste a modelos matemáticos de isothermas de adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE	105
Tabla 3.19 Resumen de ajuste de isothermas monocomponente.....	105
Tabla 3.20 Porcentaje promedio de pérdida en las capacidades de los criogeles a base de quitosano	110

INTRODUCCIÓN

Actualmente las aguas residuales de diversas fuentes e industrias como la textil, alimenticia, farmacéutica y de producción de colorantes son la principal forma de contaminación del agua superficial(WWAP, 2017); existen diversos tratamientos aplicados a este tipo de afluentes, que por sus características y elementos en solución son contaminantes cancerígenos.(Bafana et al., 2011; Ziarani et al., 2018)

Entre las tecnologías aplicables a la remoción de este tipo de contaminante en solución (Collivignarelli et al., 2019; Samsami et al., 2020), la adsorción es una de las más usadas para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes debido al bajo costo energético (Thomas & Crittenden, 1998b, 1998a); el carbón activado es usado a menudo (Goswami & Phukan, 2017; Papić et al., 2004), sin embargo, es un material poco costeable y energéticamente ineficiente, fomentando la búsqueda de alternativas adsorbentes mayormente disponibles y de alta eficiencia de adsorción de elementos en solución(S & C, 2013; Thomas & Crittenden, 1998b; Y. Zhou et al., 2019).

El quitosano es uno de los biopolímeros emergentes actualmente usados para la adsorción y el tratamiento de agua que contenga colorantes disueltos, esto debido a diversos estudios previos acerca de la remoción de colorantes usando materiales a base de quitosano(Bakshi et al., 2020; Barbosa et al., 2017; Shahid-ul-Islam & Faqeer, 2015).

El quitosano es un biopolímero abundante, de bajo costo, renovable, no tóxico biodegradable y biocompatible; se obtiene de la desacetilación de la quitina al ser sometida a hidróxidos a temperatura de ebullición; la quitina es el segundo polisacárido de mayor abundancia en el mundo, puede ser extraída de especies de hongos y exoesqueletos de crustáceos tal como cangrejo, langosta y camarón (Bakshi et al., 2020; Barbosa et al., 2017).

El quitosano, mantiene unidas sus cadenas poliméricas unas con otras debido a los puentes de hidrogeno en su estructura, esto lo hace insoluble en agua, compuestos orgánicos y soluciones alcalinas; es soluble en soluciones acidas debido a la protonación de los grupos amino e hidroxilo (Bakshi et al., 2020; Barbosa et al., 2017; Harish Prashanth & Tharanathan, 2007; Rinaudo, 2006; Shahid-ul-Islam & Faqeer, 2015), debido a esto, el quitosano tiene alta afinidad de adsorber contaminantes tal como metales (Chassary et al., 2004; Elwakeel & Guibal, 2015; Oliveira et al., 2012) y colorantes debido al gran número de grupos disponibles sobre el material, sin embargo la solubilidad en condiciones acidas que

favorecen la mayor protonación (Kosheleva et al., 2019), por esta razón se ha investigado además la modificación del quitosano para la remoción de colorantes e iones ha sido investigada por varios investigadores (Arcos-Arévalo et al., 2016; Bakshi et al., 2020; Barbosa et al., 2017; Demarchi et al., 2013; Dotto et al., 2014; Kahu et al., 2016; Kosheleva et al., 2019; Z. Zhou et al., 2014).

Los diferentes materiales generados a base de quitosano presentan mejores propiedades, tal como mejores áreas que representan una mejor difusión interna, estabilidad química, además de facilitar la funcionalización e ionización de sitios activos; estas ventajas de los materiales, han sido investigados recientemente para sus potenciales aplicaciones en la industria, en la separación de elementos en solución y aplicaciones ambientales (Abdul Khalil et al., 2016; Bakshi et al., 2020; Barbosa et al., 2017; R. García-González et al., 2016; Guibal et al., 2013; Kosheleva et al., 2019; N. Li & Bai, 2005; Shih et al., 2009).

El quitosano es también un material de alta capacidad de remoción de colorantes, lo que ha motivado a explorar sus características en diferentes procesos involucrados en la remoción de colorantes sobre un amplio tipo de efluentes (Alvarado-Bonifacio et al., 2019; Barron-Zambrano et al., 2010; Demarchi et al., 2013; Dobritoiu & Patachia, 2013; Dotto & Pinto, 2011; V. M. Esquerdo et al., 2014; R. García González et al., 2014; Pereira et al., 2017; Salehi et al., 2016; Wang & Wang, 2007; Y. Zhou et al., 2019; Z. Zhou et al., 2014). Diversas investigaciones se han enfocado en probar diversas modificaciones en los procesos de síntesis de los adsorbentes a base de quitosano para potencializar sus propiedades para su uso en la remoción de colorantes de efluentes contaminados, su interés por el quitosano es debida a la interacción de los grupos hidroxilo y amino presentes en la estructura del quitosano, estos grupos pueden ser catonizados y consecuentemente interactuar con elementos en solución, tal como los colorantes aniónicos por fuerzas de atracción electrostáticas en medio ácido, lo cual modifica la estructura del gel formado a base de quitosano, debido al pH en el que está presente (Azarova et al., 2016).

La interacción de los colorantes en solución se ha analizado en diversos estudios, pues la adsorción de colorantes es afectada por iones en solución tal como lo muestran diversos estudios en mezclas binarias de colorantes con iones en solución como lo son otras sales, metales y otros colorantes (V. M. Esquerdo et al., 2014; Vanessa M. Esquerdo et al., 2015a; V. M. Gun'ko, 2007; Olajire et al., 2015; Regti et al., 2017a; Vieira et al., 2014).

El estudio abarco el estudio aplicando dos adsorbentes derivados del quitosano, probando su capacidad de decoloración de agua; en las diferentes secciones se muestran los conceptos de la adsorción y experimentos de aplicación, todo fundamento en el capítulo uno, fortalece las metodologías usadas, en el capítulo dos se descripción de la metodología, dentro del reporte de resultados del capítulo tres, se discuten y analizan los datos experimentales, permitiendo asumir el mecanismo de interacción de los colorantes con el quitosano, que permite la adsorción sobre los criogeles sintetizados, permitiendo mostrar en el capítulo cuatro la conclusión de la elucidación del mecanismo de adsorción y perspectivas a futuro.

Posteriormente se adjuntan trabajos, producción científica derivada del doctorado, desarrollo en investigación, además de elementos probatorios de exposiciones en congresos de investigación.

1 FUNDAMENTOS

Debido a su alta solubilidad los colorantes son uno de los elementos más contaminantes del agua, en particular para las industrias textiles y alimenticias que desechan grandes cantidades de colorantes disueltos en el agua, alterando considerablemente el aspecto visual del agua (Bafana et al., 2011; Pérez-Urquiza et al., 2000; Ziarani et al., 2018), lo cual consecuentemente limita el desarrollo de la vida acuática, pues la actividad fotosintética se ve decaída debido a que los colorantes absorben la radiación solar, lo cual es necesario para el desarrollo de algunas algas y bacterias modificando la cantidad de oxígeno disuelto lo que conlleva consecuencias para el desarrollo biológico de organismos superiores como peces; adicionalmente, la presencia de los colorantes, sobre todo sintéticos, generan consecuencias permanentemente, pues debido a su compleja estructura química son de difícil degradación biológica, por lo que prevalecen como contaminantes recalcitrantes lo cual impacta en la operación de plantas de tratamiento basadas en procesos biológicos, puesto que el aspecto del agua al efluente es muy similar al del influente, haciendo que el tratamiento sea aparentemente ineficiente por sí solo (WWAP, 2017).

Entre los diferentes tipos de colorantes sintéticos usados en la industria, destacan los generados a base de aminas carcinogénicas como la bencidina; en los colorantes obtenidos a partir de anillos bencénicos, sus enlaces son más estables que los compuestos que los generan, lo cual favorece su campo de aplicación y tiempo de almacenamiento en anaquel, siendo este parámetro favorable para las diversas industrias que los utilizan en los procesos de producción, sin embargo, la descomposición de los mismos en los procesos de tratamiento biológico de aguas es limitado, solo algunas enzimas metabólicas, bacterias anaeróbicas, incluso la digestión en la flora intestinal de mamíferos logra degradarlos a aminas aromáticas carcinogénicas, derivadas de la ruptura de los enlaces de colorantes sintéticos (Bafana et al., 2011; Ziarani et al., 2018) siendo estas consecuencias del consumo y la presencia de los colorantes en los cuerpos de agua, pues los elementos carcinógenos son liberados al ambiente, adicionales a las consecuencias de la adición de color en el agua anteriormente mencionadas (WWAP, 2017).

1.1 Colorantes

Los colorantes pueden ser definidos como sustancias las cuales cuando son aplicadas a un sustrato le imparten color, al menos temporalmente, destruyendo alguna estructura cristalina de sustancia de color. Estos se adhieren a superficies compatibles por adsorción física, retención mecánica y por formación de enlaces covalentes o de complejos con una sal o metal o por solución (Bafana et al., 2011; Ziarani et al., 2018).

La clasificación de los colorantes que se hace con base en el grupo cromóforo principal que constituye el colorante; en base a lo reportado en el Color Índice usa la siguiente clasificación: nitroso, nitro, azo, azoico,

estilbeno, diarilmetano, triarilmetano, santeño, quinoleína, metino, acridina, azufre, tiazol, tiamina, indamina, azina, oxacina, lactona, antraquinona, indigoide y ftalocianina (Sridharan, 2016; Ziarani et al., 2018).

1.1.1 Clasificación de los colorantes

Los colorantes pueden clasificarse de acuerdo a su naturaleza y en base a la presencia de grupos funcionales, tal como se indica a continuación.

1) Ácidos: Los colorantes ácidos son compuestos aniónicos solubles en agua, tienen uno o más grupos sulfónicos o ácidos carboxílicos en su estructura molecular; se utilizan en la coloración del nylon, lana y seda, industria alimenticia y papel. Algunos de estos son contaminantes ambientales de cuidado. Generalmente son complejos azo, triarilmetano o de antraquinona. Este grupo se subdivide en Colorantes ácidos simples y Colorantes ácidos para mordiente (Ziarani et al., 2018).

Los colorantes ácidos simples tienen tonos diversos, propiedades de fijación y solidez diferentes. Los diferentes tipos de colorantes que aquí se agrupan desde el punto de vista químico son:

- a) Derivados del trifenilmetano
- b) Derivados del santeño
- c) Colorantes nitro
- d) Colorantes nitrosos
- e) Derivados de la antraquinona
- f) Colorantes azinicos
- g) Derivados de la quinolina
- h) Colorantes azoicos que contienen el grupo azo y se usan especialmente para colorear fibras de algodón.

En cuanto a los colorantes ácidos para mordiente son conocidos también como colorantes al cromo y su estructura molecular generalmente presenta un grupo hidroxilo en posición orto respecto a un grupo azo o a otro hidroxilo.

2) Básicos: la molécula ionizada presenta una parte coloreada constituida por el catión. La mayor parte de estos colorantes son compuestos amino o amino sustituidos solubles en ácidos que se insolubilizan alcalizando la solución.

3) Directos: Se fijan directamente sobre la fibra, generalmente lana y seda, son con frecuencia compuestos aniónicos azo.

4) Dispersos: El grupo etanolamilo se encuentra con frecuencia en este tipo de colorantes y ayuda tanto en la dispersión como en la absorción.

5) Mordentes: se combinan con sales para formar materiales coloreados insolubles llamados lacas. Enlazados con hidróxidos metálicos.

6) Reactivos: Estos colorantes reaccionan para formar un enlace covalente entre el colorante y la fibra celulósica. Se preparan preferentemente haciendo reaccionar el cloruro de cianurilo con algunos colorantes de los grupos azoicos, antraquinones, ftalocianínicos, entre otros, pero pocos resistentes al blanqueado.

7) Sulfurados: Son un grupo de colorantes de bajo costo que producen matices opacos en algodón.

8) Tina o Cuba: son derivados de antraquinona o indantreno. Los compuestos incoloros se utilizan para impregnar fibras de algodón, las que después son tratadas con un oxidante o se exponen al aire para desarrollar color. Al reducirlos en solución se vuelven solubles en álcalis e incoloras, y se conocen como leucotinas.

Colorantes usados en el proyecto

Los colorantes usados en el proyecto son del tipo ácido, azoicos; son de uso alimenticio cosmético y farmacéutico, además de la industria textil, cada uno de ellos autorizado en la aplicación y uso en alimentos, excepto el amarillo 5 que ha sido limitado por la unión europea debido a que en diversos estudios se ha demostrado que causa hiperactividad en los niños, además de los consecuentes efectos ambientales por sus descargas de agua residual, de origen doméstico e industrial mayormente, (FDA, 2016, 2017) las propiedades fundamentales de los colorantes se enlistan en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Colorantes usados en el proyecto

Colorante	Color index (C.I.)	Longitud de onda (λ_{\max}) (nm)	Peso Molecular (g mol^{-1})	Formula molecular
Azul 1	42090	630	792.85	$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$
Amarillo 5	19140	425	534.4	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$
Rojo 2	16185	521	604.5	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$

1.1.1.1 Amarillo 5

FD and C Yellow No. 5 es un colorante alimentario de color amarillo intenso que tiene cierto parentesco químico con la aspirina. Es de color amarillo intenso al naranja brillante. Se obtiene derivado del petróleo. Pertenece al grupo de colorantes azoicos como se observa en la Figura 1.1. Es frecuente su combinación con otros colorantes como el Amarillo Ocaso FCF, o la mezcla con Azul Brillante FCF (E133) E110 para fabricar colorante verde (NCBI, 2020c).

Se emplea en postres, flanes, galletas, cereales, harinas, pan, batidos, gaseosas, refrescos, bebidas alcohólicas, mostazas, salsas, productos de pescado, mariscos enlatados, chips, snacks, patatas fritas, quesos, conservas vegetales y golosinas. También se utiliza de forma habitual como colorante alimentario en polvo para cocinar (FDA, 2016, 2017).

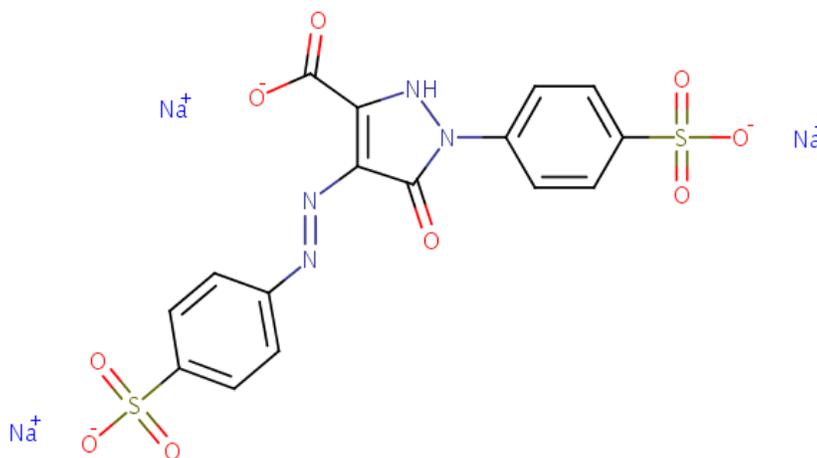


Figura 1.1 Estructura química del Amarillo 5 (Y5) (Chemaxon, 2020)

También conocido como Tartracina, Amarillo 5, Food Yellow 4, FD & C Yellow 5, Acid Yellow 23, CI 19140, Tartrazine.

La tartrazina puede llegar a producir tos espasmódica, crisis asmáticas en personas alérgicas a la aspirina, rinitis alérgica, picazón cutánea, insomnio o trastornos del sueño e hiperactividad. La tartrazina está relacionada con un gran porcentaje de los casos de síndrome de ADHD (hiperactividad) en los niños (FDA, 2017; NCBI, 2020c).

Cuenta con propiedades reportadas en la teoría, resumidas en la Tabla 1.2

Tabla 1.2 Resumen de parámetros del colorante Amarillo 5

Propiedad	Unidad	Valor Teórico
LogP: Octanol-Agua	-	-0.479
Solubilidad en agua	mol/L	7.59E-04
Densidad	g/cm ³	1.83
Punto de fusión	°C	254
Punto de ebullición	°C	306
Tensión superficial	dyn/cm	91
Presión de vapor	mmHg	2.48E-09
LogKoa: Octanol-Aire	-	9.44
Cte. de Henry	atm-m ³ /mole	3.59E-11
Índice de refracción	-	1.76
Refractividad molar	cm ³	106
Volumen molar	cm ³	256
Polarizabilidad	Å ³	41.8

Fuente: (NCBI, 2020c)

1.1.1.2 Azul 1

FD&C Blue No. 1 es un colorante en polvo de color azul rojizo, a veces en forma de gránulos, presenta una tonalidad azul y que es muy soluble al agua. Su origen es sintético debido a que es extraído del petróleo (principalmente de los hidrocarburos aromáticos) y pertenece al grupo de los colorantes azoicos (NCBI, 2020a).

También es conocido con los nombres de Azul Brillante FCP, Azul 2, CI Food Blue 2 o CI 42090 (Figura 1.2).

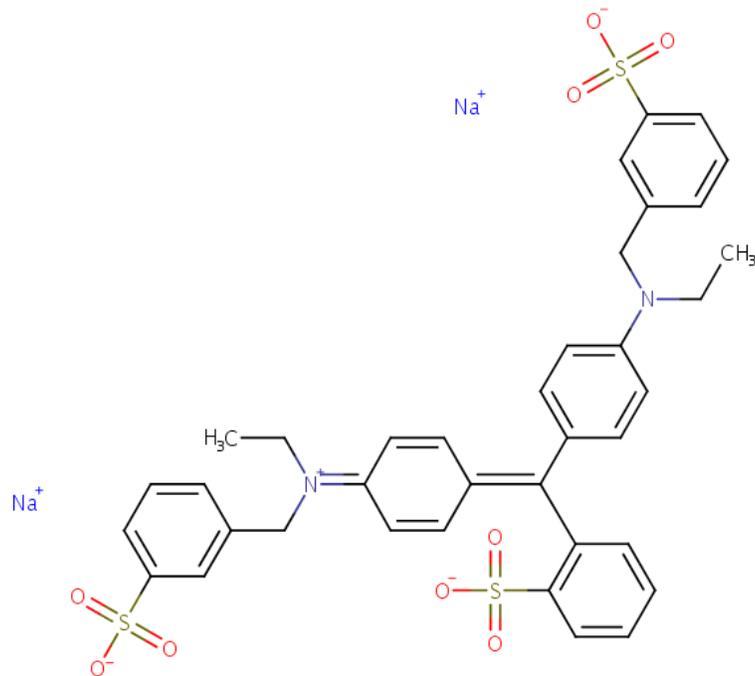


Figura 1.2 Estructura química del Azul 1 (B1) (Chemaxon, 2020)

En alimentación puede encontrarse en snacks, conservas (por ejemplo, en los guisantes enlatados) y en el queso azul, aplicándose también en confitería, helados, así como en pastelería. Es frecuentemente usado en bebidas como gaseosas, refrescos (sobre todo en aquellos que presenten tonalidades azul y verde), bebidas para deportistas (FDA, 2017; NCBI, 2020a), así como en bebidas alcohólicas; sus propiedades se resumen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Resumen de parámetros del colorante Azul 1

Propiedad	Unidad	Valor Teórico
LogP: Octanol-Agua	-	2.09
Solubilidad en agua	mol/L	2.30E-02
Densidad	g/cm ³	1.68
Punto de fusión	°C	249
Punto de ebullición	°C	380
Presión de vapor	mmHg	3.82E-10
LogKoa: Octanol-Aire	-	9.61
Cte. de Henry	atm·m ³ /mole	8.73E-10

Fuente: (NCBI, 2020a)

1.1.1.3 Rojo 2

FD & C Red 2 es un colorante naftilazo a base de ácido sulfónico (Figura 1.3) utilizado como agente colorante en Alimentos y medicamentos y como colorante e indicador químico. Es de color rojo al morado o púrpura. Se obtiene derivado del naftaleno, un compuesto común del petróleo, conocido como alquitrán blanco. Pertenecce al grupo de colorantes azoicos. No se debe confundir con las plantas de la familia Amaranthus C, de las que recibe su nombre por la similitud con el color, pero no se obtiene de ellas ni tampoco de sus semillas. Se emplea en fruta confitada, glaseados, pasteles, chicles, caramelos y en algunos medicamentos de farmacia (NCBI, 2020b).

También conocido como: Azorrubina S, Rojo de Naftol, Rojo Naftilamina, Rojo 9, Rojo Ácido 27, Naphtol Red, Naphtylamine Red, Food Red 9, Acid Red 27, FD&C Red 2, CI 16185.

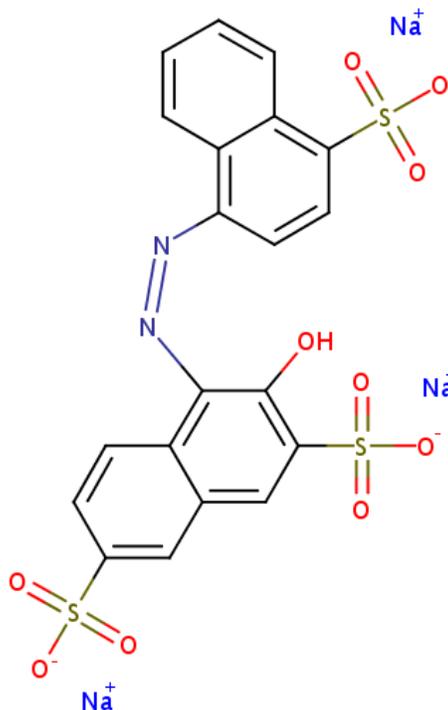


Figura 1.3 Estructura química del Rojo 2 (R2) (Chemaxon, 2020)

En dosis pequeñas es un posible causante de hiperactividad en niños. En dosis grandes es un liberador de histamina, y puede aumentar los síntomas del asma, producir eczemas, urticaria, e insomnio. Al ser un colorante azoico, puede provocar reacciones en personas alérgicas al ácido salicílico. En estudios con ratas se establece una conexión entre consumo de amaranto y la producción de varios tumores con efectos mutágenos, y teratógenos. Prohibido en Estados Unidos desde el año 1976. En muchos países se ha prohibido

su utilización en alimentos y en aquellos que todavía se permite su uso, se ha reducido su ingesta diaria admisible (FDA, 2016, 2017), cuenta con características descritas en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Resumen de parámetros del colorante Rojo 2

Propiedad	Unidad	Valor Teórico
LogP: Octanol-Agua	-	1.06
Solubilidad en agua	mol/L	9.26E-02
Densidad	g/cm ³	1.89
Punto de fusión	°C	260
Punto de ebullición	°C	347
Tensión superficial	dyn/cm	86.4
Presión de vapor	mmHg	1.49E-10
LogKoa: Octanol-Aire	-	9.48
Cte. de Henry	atm-m ³ /mole	2.12E-10
Índice de refracción	-	1.76
Refractividad molar	cm ³	123
Volumen molar	cm ³	299
Polarizabilidad	Å ³	48.9

Fuente: (NCBI, 2020b)

1.1.2 Normatividad aplicable a colorantes

El color de un agua se debe, fundamentalmente, a diferentes sustancias coloreadas existentes en suspensión o disueltas en ella. En aguas naturales el color proviene de las numerosas materias orgánicas procedentes de la descomposición de vegetales, así como de diversos productos y metabolitos orgánicos que habitualmente se encuentran en ellas (colocaciones amarillentas). Además, la presencia de sales solubles de Fe y Mn (aguas subterráneas y superficiales poco oxigenadas) también produce un cierto color en el agua. En aguas naturales de lagos y embalses suele existir una relación directa entre color y pH, de forma que cuando aumenta el segundo lo hace el primero (Apha, 1998; Kant & Rattan, 2009; Kao et al., 2001; Zobkov & Zobkova, 2020). En aguas de lagos y embalses, el color del agua profunda durante la época de estratificación térmica es marcadamente más alto al del agua superficial. Por otro lado, las colocaciones rojizas observadas a veces en aguas de bebida proceden del hierro y las negras del manganeso divalentes

que se oxidan por la adición de cloro u otros agentes oxidantes, generándose la correspondiente precipitación de oxihidróxidos coloreados poco solubles. Otras veces, el color procede de la oxidación de las propias conducciones de agua potable, que si son de cobre provoca colocaciones verde-azuladas. En este sentido, la importancia del color en el agua de consumo es fundamentalmente, de carácter organoléptico: cuando se toma agua coloreada, ineludiblemente se la asocia a agua "peligrosa" para la salud. La mayor parte de los individuos perciben niveles de coloración de unos 15 mg/L Pt-Co. Su medida se basa en el hecho de que el color producido por las sustancias de carácter natural de un agua es muy similar al desarrollado por disoluciones de mezclas de K_2Cl_6Pt y $CoCl_2$: donde la longitud de onda de máxima absorción corresponde entonces a 430-440 nm. Este método del cloroplatinato potásico (oficial) no sería aplicable a aguas residuales industriales fuertemente coloreadas por sustancias inorgánicas (Kao et al., 2001; WWAP, 2017).

Debido a la implicaciones ambientales y estéticas, entre las cuales se enlista, incrementar la DQO de las soluciones, limitar el paso de la luz, limitando la fotosíntesis, la fitotoxicidad al ser absorbida por colorantes y entrar en la cadena trófica, donde la degradación de estos por la flora digestiva, genera compuestos derivados de la anilina extremadamente tóxicos (WWAP, 2017).

Es por ello que la descarga de colorantes en el agua residual y el agua de consumo humano, es regulado, las agencias de salud han determinado a nivel internacional, límites, los cuales se enlistan en la Tabla 1.5

Tabla 1.5 Normatividad internacional aplicable a color en agua

País	Normas	Limite
Taiwán	Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan	400 ADMI
Ecuador	Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional	100 UPtCo
Unión Europea	Tipo A1 Tratamiento físico simple y desinfección Tipo A2. Tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección. Tipo A3. Tratamiento físico y químico intensivos, afino y desinfección.	20 UPtCo 100 UPtCo 200 UPtCo
<u>Agua de consumo humano</u>		
México	Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización	15 UPtCo
Ecuador	Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección	20 UCV
WHO	Guías para la calidad del agua potable	15 UCV

American Dye Manufactures Institute (ADMI) equivalente a UPtCo y unidades de color verdadero (UCV).

Fuentes: (Kao et al., 2001; OMS, 2008; SSA, 2000; TULAS, 2011; UE, 2015)

1.2 Tratamientos comunes para la decoloración de agua

Debido a su complejidad molecular, los colorantes son contaminantes recalcitrantes, es decir que prevalecen a diversos tratamientos, en particular los colorantes azoicos, pues el enlace $-N=N-$ es de difícil degradación, por lo que la ruptura de dicho enlace requiere de parámetros específicos para no generar compuestos intermedios carcinógenos (Bafana et al., 2011; Rawat et al., 2016; Ziarani et al., 2018).

1.2.1 Tratamientos biológicos

Debido a los costos que se generan por el tratamiento de agua, los tratamientos biológicos presentan una alternativa económica para tratar el agua contaminada con colorantes, existe variedad de bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas que son capaces de degradar los colorantes azo. (Bafana et al., 2011), siendo ellos poco eficientes en mineralizar el colorante en sistemas individuales, aumentando su eficacia en sistemas combinados anaerobios y aerobios de alta complejidad para grandes volúmenes (Collivignarelli et al., 2019; WWAP, 2017).

1.2.2 Tratamientos fisicoquímicos

Los procesos fisicoquímicos comúnmente empleados a nivel industrial en el tratamiento de efluentes de la industria de colorantes como la textil y alimenticia son la coagulación y precipitación, ósmosis inversa y ultrafiltración, así como el tratamiento por electrólisis, tratamiento con ozono, tratamiento por adsorción y tratamiento con cloro (Collivignarelli et al., 2019; Metcalf & Eddy, 2008). Su uso está restringido por su elevado costo, el empleo de materiales de importación o el impacto que generan al ambiente.

- a) *Coagulación precipitación*
- b) *Ósmosis inversa y ultrafiltración*
- c) *Tratamiento por electrólisis*
- d) *Tratamiento con ozono*
- e) *Tratamiento con cloro*
- f) *Tratamiento por adsorción*

La adsorción implica la acumulación o la concentración de sustancias disueltas en el agua en una superficie o interfase (Crini, 2006; De Gisi et al., 2016; Kyzas, Lazaridis, & Mitropoulos, 2012). En el caso del trata-

miento de colorantes azo se utiliza como adsorbente el carbón activado, sílica, biosorbentes, resinas, polímeros y biopolímeros que retienen los colorantes en su superficie (Bafana et al., 2011; Crini, 2006; Kyzas, Lazaridis, & Mitropoulos, 2012).

En general los tratamientos fisicoquímicos tienen la desventaja de producir lodos relativamente hidrofílicos, que deben ser sometidos a filtración o centrifugación para eliminar el exceso de agua, además que la mayoría de las técnicas son costosas (Collivignarelli et al., 2019; Piña Mondragon, 2007), por otra parte, la adsorción es un método que no destruye los contaminantes solo los concentra y los separa, de modo que la contaminación se transfiere de un lugar a otro (Crini, 2006; Metcalf & Eddy, 2008).

1.3 Procesos de adsorción

1.3.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que puede ser definido como el incremento de concentración de un determinado componente presente en solución en la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser de las siguientes combinaciones: líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido. En la práctica, por adsorción se entiende la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido. La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama adsorbato (Ali & Gupta, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Worch, 2012).

Se considera que existe una relación entre la solubilidad y el fenómeno de adsorción, esto se debe a la interacción del soluto con el disolvente. Cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto disolvente e inferior es el grado de adsorción (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). En el fenómeno de adsorción intervienen una serie de fuerzas activas entre la superficie del sólido, generadas de la afinidad específica del soluto, son fuerzas normales a la superficie del mismo, en base a la naturaleza de estas fuerzas, se clasifican en físicas (fuerza electrostática) y químicas (afinidad química).

Cuatro tipos principales de adsorción de intercambio, física, química y específicos de cada pueden ser distinguidos (Ali & Gupta, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Worch, 2012) a continuación se describen las propiedades más importantes de estas.

a) intercambio iónico

implica la unión electrostática de especies iónicas a los sitios de carga opuesta en la superficie de un adsorbente, con el desplazamiento posterior de estas especies por otros adsorbatos de mayor afinidad electrostática (Ali & Gupta, 2007)

Las interacciones que se establecen entre la superficie del sólido y el adsorbato son de naturaleza física, cuando fundamentalmente intervienen las fuerzas de Van der Waals y/o diferencia de cargas entre el adsorbente y el adsorbato, por tanto, no se produce compartición ni transferencia de electrones, manteniéndose la individualidad del sólido y del adsorbato, debido a esto, requiere energías de activación en rango de aproximadamente 20 a 40 kJ/mol. La adsorción se realiza en parcialidad, por lo que permite la movilidad del adsorbato en la interfase dando la posibilidad de formar multicapas, siendo por ello reversible, pues un cambio externo de cargas desequilibra la adsorción, por adición de iones (ácidos, bases o sales iónicas) o la misma vibración molecular que genera el desplazamiento de los sitios activos (Ali & Gupta, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Worch, 2012).

b) Adsorción química o quimisorción

Las fuerzas que se establecen son verdaderos enlaces químicos entre las moléculas de adsorbente y el adsorbato, perdiéndose la individualidad de las mismas y resultandos nuevos compuestos con enlaces covalentes, siendo por ello un fenómeno irreversible. No ocurre sobre toda la superficie del sólido, si no solamente sobre los centros activos.

La transformación química de la especie adsorbida requiere una cierta energía que no es necesaria en la adsorción física por encima de los 40 kJ/mol). A esta energía se le llama energía de activación puesto que es la que la energía necesaria para que se inicie el cambio químico. Por este motivo la adsorción química suele ocurrir a temperaturas más elevadas que la adsorción física.

c) Adsorción específica

La unión de moléculas de adsorbato en los grupos funcionales en la superficie del adsorbente puede ser resultado de interacciones específicas no son resultado de transformaciones de adsorbato. Estas interacciones denominadas “adsorciones específicas” exhiben un rango de energías de enlace de rango de valores comúnmente asociados con adsorción física a valores de energía mayores a

los involucrados en la adsorción química. La dispersión neta, electrostática, quimisorción e interacción de grupos funcionales es ampliamente definida por la afinidad de un adsorbente por adsorbatos específicos (Ali & Gupta, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Worch, 2012)

La viabilidad económica de la adsorción como método de tratamiento depende fundamentalmente de la capacidad y velocidad adsorción dentro del proceso. Por capacidad se entiende la cantidad de soluto que puede ser eliminado por un peso dado de adsorbente y velocidad como el tiempo en alcanzar el equilibrio de elementos presentes en solución y adsorbidos. Estos parámetros afectan de manera muy significativa al coste total de la unidad de adsorción, determinando la cantidad de adsorbente necesaria para una aplicación concreta, y por tanto, el volumen de los equipos a utilizar. El estado actual del conocimiento sobre la adsorción no permite predecir las capacidades ni las características cinéticas de un sistema, y es por tanto necesario obtener datos experimentales (Ali & Gupta, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Worch, 2012).

Las características más destacables de los principales mecanismos de adsorción encontrados en la literatura se enlistan en la Tabla 1.6

Tabla 1.6 Características de los mecanismos de adsorción

Fisisorción	Quimisorción	Intercambio iónico
Interacción por fuerzas moleculares	Generación de enlaces químicos	Polaridad molecular
Reversibles	Mayormente irreversible	Mono capa
Multicapas	Mono capa	Efecto de pH bajo
Efecto del pH alto	Efecto a pH bajo	Efecto de temperatura sobre la solubilidad
Efecto de la temperatura solubilidad	Efecto a temperatura	

Fuente: Elaborado de: (Ali & Gupta, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Worch, 2012)

1.3.2 Cinética de adsorción

La cinética describe la razón de adsorción del soluto lo que controla el tiempo de residencia de la adsorción del sorbato en la interfase sólido-líquido. Su importancia radica en que, para el diseño apropiado de tratamientos de adsorción, ya que es posible establecer la razón a la cual el contaminante es removido del líquido (Ahamad & Jawed, 2010; Dotto & Pinto, 2011; Ho & McKay, 2002).

Según Weber en 1995 la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas (Figura 1.4): la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida. La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intragranular superficial (D_s) y/o porosa (D_p). Sin embargo, para la mayor parte de los autores, el efecto de la difusión superficial es mayor al ser comparada con la difusión porosa. Se estima que el efecto de la difusión superficial es veinte veces más importante que el efecto de la difusión porosa (Dudamel et al., 2010).

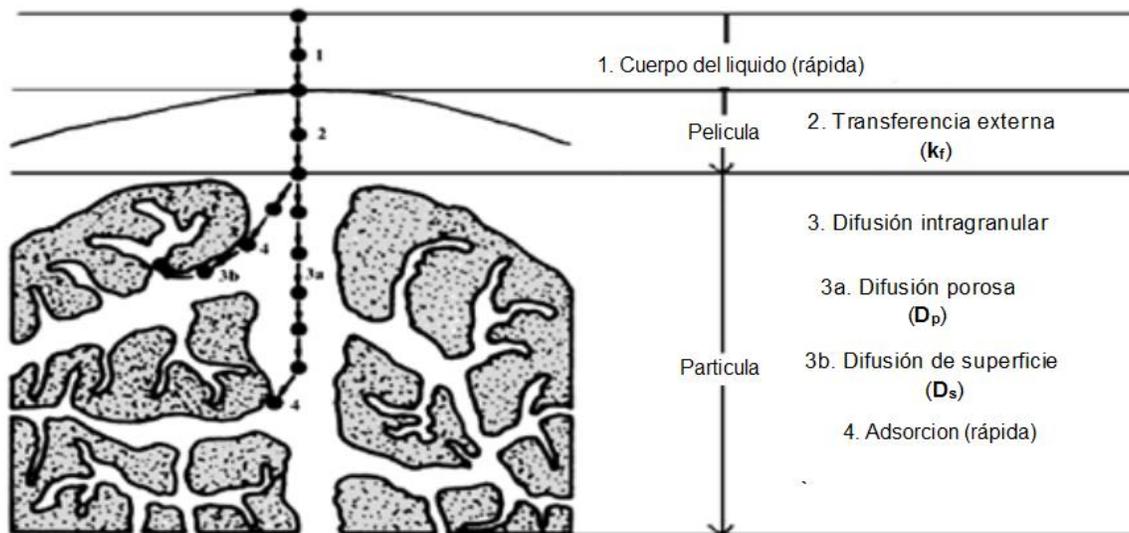


Figura 1.4 Mecanismos de adsorción representando las cuatro etapas, según Weber y Smith (Modificado de (Kirk-Othomer, 2004))

1.3.2.1 Modelos cinéticos de adsorción

En los procesos de adsorción, la descripción del comportamiento dinámico de los sistemas se expresa en diagramas, los cuales pueden ser ajustados a modelos matemáticos, que son una herramienta para describir los aspectos que controlan la velocidad del proceso. Actualmente se desarrollan diversos modelos empíricos para determinar dichos parámetros cinéticos para su posterior análisis, tales parámetros permiten asumir el mecanismo de reacción involucrado en los procesos de adsorción/biosorción de los materiales.

Modelo de pseudo-primer orden, también denominada ecuación Lagergren tienen la siguiente expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ión se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Vanessa M. Esquerdo et al., 2015a; Y. Liu & Liu, 2008).

Modelo de pseudo-segundo orden fue propuesto por Ho y McKay, considera la velocidad de adsorción como un modelo químico (Vanessa M. Esquerdo et al., 2015a; Ho & McKay, 2002; Y. Liu & Liu, 2008).

Modelo de Elovich de aplicación general a la cinética de quimisorción, superficie de adsorción es heterogénea.

La aplicación de estos modelos y su respectivo ajuste, permiten asumir el comportamiento de los datos experimentales con respecto a estos se muestran los modelos típicos usados a continuación (Tabla 1.7).

Tabla 1.7 Modelos de adsorción cinéticos

Modelo	Pseudo 1er orden (Ec. 1)	Pseudo 2do orden (Ec. 2)	Elovich (Ec. 3)
Diferencial	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2$	$\frac{dq}{dt} = \beta e^{-\alpha q_t}$
Integral	$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	$q_t = \alpha \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t)$

Donde q_e es la capacidad de adsorción al equilibrio, (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente), q_t es la capacidad en el tiempo t , t es el tiempo de contacto, K_1 y K_2 es la constante de pseudo primer orden y pseudo segundo orden respectivamente, α es la constante de adsorción inicial, β es la constante de desorción durante el experimento (Vanessa M. Esquerdo et al., 2015a; Y. Liu & Liu, 2008).

1.3.3 Isotermas de adsorción

En el equilibrio de adsorción existe una proporción definida de soluto repartida entre las dos fases, líquida y sólida. La forma habitual de expresar esta distribución es la capacidad de equilibrio, definida como:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \times V \tag{Ec. 4}$$

Siendo q_e la capacidad de equilibrio, que informa de la concentración de adsorbato en fase sólida, C_0 es la concentración inicial de adsorbible en fase líquida, C_e es la concentración de adsorbible en fase líquida en el equilibrio, V es el volumen de disolución y W es la masa de adsorbente.

Las isothermas de adsorción son curvas construidas a partir de pares (C_e, q_e) a una temperatura constante, estas representan la adsorción de un soluto o adsorbato sobre una superficie, es una función del tipo $n_{ads} = f_T(C)$, donde n_{ads} representa la cantidad de adsorbato presente en la interfase en equilibrio con una concentración C del adsorbato en la disolución a una temperatura dada. Las isothermas de adsorción son útiles para obtener otras propiedades termodinámicas y/o el área superficial del substrato (Basmadjian & Basmadjian, 2018; Y. Liu & Liu, 2008).

Diversos modelos han sido propuestos para predecir el comportamiento de la adsorción, considerando principios empíricos, se muestran los aplicados a los datos experimentales y más típicamente usados en la Figura 1.5

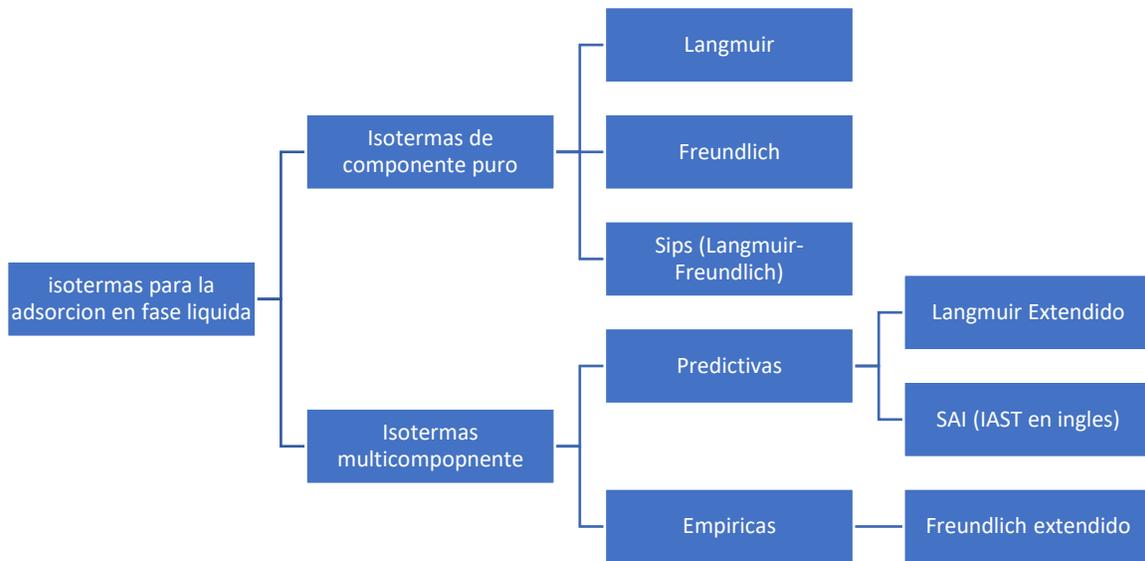


Figura 1.5 Modelos matemáticos de isothermas de adsorción (Worch, 2012)

Monocomponentes

La isoterma de Langmuir considera un recubrimiento completo de la superficie por una cantidad de adsorbato, típica de superficies homogéneas, asume que todos los sitios de sorción son idénticos, que cada sitio retiene una molécula y que todos los sitios son energética y estéricamente independientes de la cantidad de soluto adsorbido.

El modelo 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 matemático de Langmuir-Freundlich (o isoterma de Sips) combina las expresiones de Langmuir y Freundlich necesarias para deducir la heterogeneidad del sistema. A bajas concentraciones del adsorbato, la ecuación se reduce a la expresión de la isoterma de Freundlich, mientras que, a altas concentraciones, la ecuación alcanza la expresión de Langmuir (Hema Krishna & Swamy, 2012; Y. Liu & Liu, 2008; Worch, 2012).

Multicomponente

Langmuir extendida, describe la competición de adsorción en mezclas multicomponentes por Butler y Ockert, (Worch, 2012). Para mezclas binarias asume que solo una fracción de los sitios están disponibles para el componente 1 pueden ser ocupados por el componente 2.

La isoterma de Freundlich para n componentes, asumiendo que todos los componentes tienen el mismo valor de exponente de Freundlich, n , y difieren solo en sus coeficientes de Freundlich K_F

El modelo de Solución Adsorbida Ideal, (SAI). También conocido por sus siglas en ingles IAST (ideal adsorbed solution theory), Es una de las teorías más utilizadas en la predicción de isothermas de adsorción multicomponentes. Supone que la región interfacial sólido-líquido puede ser considerada como una fase capa bidimensional y es accesible a todos los adsorbatos en la misma medida (Worch, 2012).

Se presenta un compendio de los modelos matemáticos para ajustar el comportamiento de datos experimentales de estudios de equilibrio de adsorción que son usados comunmente en trabajos similares (Tabla 1.8)

Tabla 1.8 Modelos de adsorción para equilibrio de adsorción, isothermas

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
--------	----------	------------	------

	(Ec. 5)	(Ec. 6)	(Ec. 7)
Monocomponente	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{n_s}}{1 + (K_S C_e)^{n_s}}$
	Langmuir extendida (Ec. 8)	Freundlich extendido (Ec. 9)	Solución Adsorbida Ideal, (SAI) (Ec. 10)
Multicomponente	$q_i = \frac{q_{m,i} b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j}$	$q_i = \frac{K_i^{1/n} C_i}{\left(\sum_{j=1}^N K_j^{1/n} C_j\right)^{1-n}}$	$q_T = \left[\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{q_i^0(\pi)} \right]^{-1}$

En las cuales, q_e es la capacidad de adsorción por peso al equilibrio (mg/g), q_m es teóricamente la capacidad máxima de adsorción por peso (mg/g), K_L es la constante de la isoterma de Langmuir (L/mg), K_F representa la constante de Freundlich (mg/g) K_S es la contante de Sips (L/g), mientras que C_e es la concentración del sorbato en la superficie del adsorbente en el equilibrio (mg/gramo); n_F el exponente de Freundlich que indica la intensidad de adsorción, n_s , el exponente de Sips, $q_{i,j}$ son la scapacidades de adsrocion del n-esimo componente, $b_{i,j}$.es la constante de LLangmuir del componente i-esimo, $k_{i,j}$ es la constante de Freundlich del componente i-esimo (Worch, 2012).

1.3.4 Modelos de transferencia de masa

Tal como se menciona la interacción sorbato-adsorbente es solo el fenómeno interfase, pero es de vital importancia estudiar la difusión a través de los poros del material adsorbente, este fenómeno es denominado transferencia de masa, estos permiten describir la cinética de adsorción de gases y líquidos en materiales sólidos (como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido nitroso, acetileno y disulfuro de carbono sobre carbón)

El modelo de Crank, representa la solución analítica de la ecuación de la segunda Ley de Fick (predice como la concentración de una especie cambia con el tiempo) (X. Liu et al., 2012; Plazinski et al., 2013); cuando la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable, la partícula adsorbente se encuentra inicialmente libre de soluto y la concentración del soluto en la superficie permanece constante. Este modelo es válido bajo el supuesto de que existe un “baño infinito” en el que la concentración es muy alta como para

justificar que, en la superficie del adsorbente, la concentración es constante. En este sentido, la ecuación de difusión para una partícula esférica es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{De}{r^2}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r}\right) \quad (\text{Ec. 11})$$

Estableciéndose mediante la diferencial del caudal en función del tiempo es resultado de la difusividad efectiva en función del área expuesta por la esfera a cada diferencial de radio (Dotto et al., 2016; Pioquinto García, 2018; Yao & Tien, 1992).

Utilizando las condiciones iniciales y de frontera, se obtiene el modelo de Crank (Ecuación 10):

Condiciones fronteras

$$q(0,0) = 0$$

$$q(r, t) = q_e$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{r^2}\right)} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde q es la capacidad de adsorción al tiempo t (mg/g), q_e es la capacidad de adsorción al equilibrio (mg/g), r es el radio de la partícula (m), De es el coeficiente de difusión efectiva (m^2/s) y t es el tiempo (h).

Dentro de la misma se puede considerar la difusividad efectiva como producto del flujo másico, la difusión molecular con respecto al efecto geométrico de los poros del material.

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde: D_e es la difusividad efectiva, ε es la fracción hueca del material, τ es la tortuosidad de la superficie de los poros, D_{AB} es la difusividad de A en el solvente B.

La difusión del soluto en líquidos se puede calcular mediante ecuaciones semiempíricas por necesidad, pues la teoría de la difusión en líquidos todavía no está completamente explicada. Una de las primeras teorías, la ecuación de Stokes-Einstein, se obtuvo para una molécula esférica muy grande (A) que se difunde en un disolvente líquido (B) de moléculas pequeñas. Se usó la ley de Stokes para describir el retardo en la molécula

móvil del soluto. Después se modificó al suponer que todas las moléculas son iguales, distribuidas en un retículo cúbico y cuyo radio molecular se expresa en términos del volumen molar.

$$D_{AB} = \frac{9.96 \times 10^{-16} T}{\mu_B V_A^{1/3}} \quad (\text{Ec. 14})$$

donde D_{AB} es la difusividad en m^2/s , T es la temperatura en K, μ es la viscosidad de la solución en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ o $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$ y V_A es el volumen molar del soluto a su punto de ebullición normal en $\text{m}^3/\text{kg mol}$ (Geankoplis, 2003). Esta ecuación es bastante exacta para moléculas muy grandes de solutos esferoidales y sin hidratación, de peso molecular 1000 ó más, o para casos en que V_A es superior a $0.500 \text{ m}^3/\text{kg mol}$ en solución acuosa.

La ecuación no es válida para solutos de volumen molar pequeño. Se ha intentado obtener otras deducciones teóricas, pero las fórmulas obtenidas no predicen difusividades con precisión razonable. Debido a esto, se han desarrollado diversas expresiones semiteóricas. La correlación de Wilke-Chang puede usarse para la mayoría de los propósitos generales cuando el soluto (A) está diluido con respecto al disolvente (B).

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\phi M_B) \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (\text{Ec. 15})$$

donde M_B es el peso molecular del disolvente B, μ_B es la viscosidad de B en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ o $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$, V_A es el volumen molar del soluto en el punto de ebullición, que se puede obtener de la tabla presentada y ϕ es un "parámetro de asociación" del disolvente, donde es 2.6 para el agua. Cuando los valores de V_A son superiores a $0.500 \text{ m}^3/\text{kg mol}$ ($500 \text{ cm}^3/\text{g mol}$) se debe aplicar la ecuación (12).

Cuando el soluto es agua, los valores obtenidos con la ecuación (13) deben multiplicarse por el factor de $1/(2.3)$. La ecuación 12 y 13 predice difusividades con desviación media de 10 a 15% para soluciones acuosas dentro del intervalo de 278 a 313 K. esta ecuación (Geankoplis, 2003).

De igual manera la difusividad molecular tiene una relación con la permeabilidad dentro de la partícula se puede definir como

$$P_M = \frac{D_{AB} * K}{l} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde P_M es la densidad de flujo constante de la sustancia que difunde en un área (m^2), D_e es la difusividad efectiva (m^2/s), que en esta ecuación no depende de la concentración en las superficies y l es el espesor de la película de material (m), K es un factor de correlación al equilibrio ($K = \rho C_s / C_l$).

De igual manera puede ser definida en base a la solubilidad del soluto en el líquido.

$$P_M = D_{AB} * S \quad (\text{Ec. 17})$$

y S es la solubilidad del soluto, tiene una relación entre la difusividad de la fase dispersa y la permeabilidad.

De la cual

$$D_{AB} = P_M \frac{R}{K}$$

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} P_M \frac{R}{K} = \frac{G P_M}{K} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde G agrupa los valores geométricos y K los factores de correlación de equilibrio

1.3.5 Parámetros termodinámicos de adsorción

El análisis de estos parámetros permite estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, mediante el cálculo del cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) (Y. Liu & Liu, 2008; Pérez et al., 2011; Silva et al., 2012).

Energía libre de Gibbs:

Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (\text{Ec. 19})$$

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal.

La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° . Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -RT \times \ln K_C \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura en Kelvin y K_C es la constante de equilibrio.

Al igualar las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$-RT \times \ln K_C = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (\text{Ec. 21})$$

Despejando $\ln K_C$ se obtiene la ecuación de Van't Hoff

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Ec. 22})$$

Un gráfico de $\ln K_C$ en el eje de las abscisas y $1/T$ en el eje de las ordenadas debería ser lineal y el intercepto equivaldría a $\Delta S^\circ/R$ mientras que la pendiente sería numéricamente igual a $\Delta H^\circ/R$. Por su parte K_C se determina de la siguiente manera:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Ec. 23})$$

q_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio contenido en la superficie del adsorbente y C_e es la concentración en solución en el equilibrio (Y. Liu & Liu, 2008; Pérez et al., 2011; Raganati et al., 2018).

Entalpía de adsorción:

Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos). Se calcula a partir de:

$$\Delta H^\circ = \left[\frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \right] \times \ln \left(\frac{K_{C2}}{K_{C1}} \right) \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde R es la constante de los gases ideales, K_{C1} y K_{C2} son las constantes de equilibrio a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente.

Entropía de adsorción:

Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad.

Empleando las suposiciones de Van't Hoff es posible estimar el rango de las propiedades termodinámicas tales como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de los procesos de adsorción estudiados (Y. Liu & Liu, 2008; Pérez et al., 2011; Raganati et al., 2018).

1.3.6 Biosorbentes

Los biosorbentes, son materiales compuestos de biomasa derivados de seres vivos, en el caso de plantas puede ser materia viva o muerta, estos materiales contienen en su estructura sitios activos y/o iones que permiten la interacción con elementos en su ambiente en el que están presentes y que pueden retener en su estructura determinados compuestos por mecanismos de sorción físicos, químicos o de intercambio iónico, entre ellos se estudian compuestos como quitosano, celulosa, desechos orgánicos con propiedades porosas (De Gisi et al., 2016).

a) Quitosano

Es un polisacárido catiónico natural derivado del polímero natural quitina, el cual es un polímero que se encuentra en grandes cantidades en la naturaleza ya que es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa, el quitosano se obtiene por hidrólisis de la quitina en un proceso de N-desacetilización, a condiciones fuertemente alcalinas y temperaturas altas generando con ello el polisacárido compuesto de D-glucosamina (Figura 1.6). La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse como polímeros quelatantes de metales (Bakshia et al., 2019; Barbosa et al., 2017; Crini, 2006; Harish Prashanth & Tharanathan, 2007; Kasprzyk-Hordern, 2004).

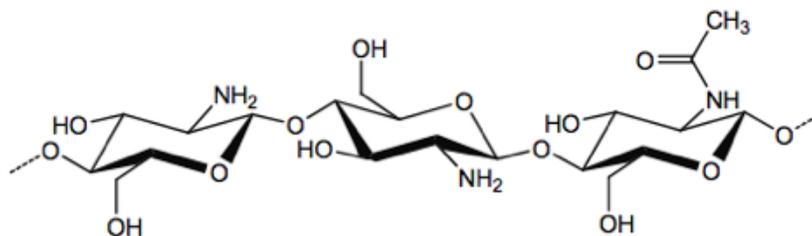


Figura 1.6 Estructura del quitosano parcialmente desacetilado (CambridgeSoft, 2012).

Con base al su grado de desacetilización de la quitina, el polisacárido generado recibe nombres diferentes, para valores <40 % la quitina aun no es considerado quitosano, a valores mayores de 40 % de grado de desacetilización, el compuesto se denomina quitosano, con el determinado porcentaje, al logran un grado de desacetilización de 100 % (Figura 1.7), en el cual todos los radicales de han sido remplazados es denominado quitano, sin embargo el costo para lograr tal grado de pureza se eleva, además de los residuos que son altamente alcalinos, sin embargo se ha demostrado que el quitosano a niveles mayores del 70 % tiene buena actividad catiónica para el uso como adsorbente (Bakshia et al., 2019; Barbosa et al., 2017; Pastor de Abram, 2004).

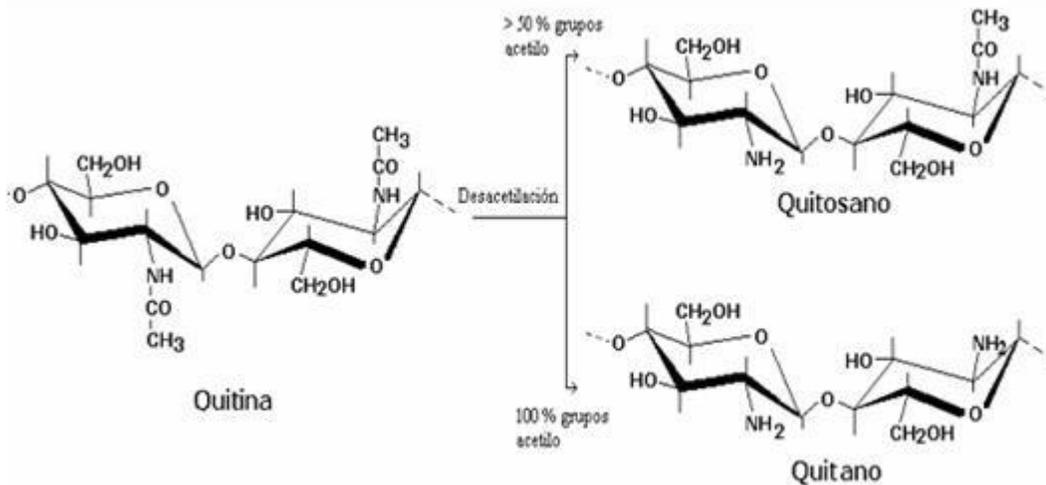


Figura 1.7 Estructura de la quitina y sus derivados de la desacetilización Tomado de (Lárez Velásques, 2006)

1.3.6.1 Criogeles

Dentro de los diferentes tipos de materiales nombrados criogeles se encuentran aquellos de polímeros sintéticos y naturales producidos por congelación del solvente, en proceso de gelación criotrópica. En este caso, el agua congelada (en la forma de hielo microcristales) juega un papel de un agente formador de poros (Vladimir M. Gun'ko et al., 2013), retirado mediante secado al vacío. Por lo que se puede considerar a los criogeles como matrices de gel formados por soluciones de polímeros precursores, a partir de una solución de estos, al ser moderadamente congeladas, generando la congelación del solvente subsecuentemente secado en condiciones de vacío. Los criogeles tienen interconectados macroporos, permitiendo la inherente difusión de solutos de prácticamente cualquier tamaño, lo cual favorece un buen transporte de masa de nano y micropartículas en la red porosa del material (Dobritoiu & Patachia, 2013; Vladimir M. Gun'ko et al., 2013; H. Liu et al., 2011; Lozinsky et al., 2003).

La proporción de solvente y material polimérico que exista en la solución que se congelara en el proceso de síntesis del criogel, es determinante en las propiedades del material resultante, el grosor de las paredes de la estructura porosa y el tamaño de poros, a mayor concentración la estructura polimérica corre el riesgo de colapsar, esto debido a que los cristales de hielo tienen un volumen específico mayor, de igual manera la velocidad de congelamiento genera cristales de hielo más largos (y ordenados) o cortos (menos ordenados) en base a qué tan lento o rápido sea el proceso de congelamiento respectivamente. El crecimiento de los cristales genera un significativo aumento de masa en la presión sobre las paredes del material, llegando incluso a desintegrar el material (Vladimir M. Gun'ko et al., 2013; Lozinsky et al., 2003).

Dentro de los primeros estudios y precursores del criogel existen los preparados de polímeros sintéticos, uno de los primeros es (alcohol poli-vinílico), PVA (Dobritoiu & Patachia, 2013; Dragan & Dinu, 2020; Ul'yabaeva et al., 2019), esto debido a que en su estructura se encuentran monómeros $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}-)_n$ en la cadena, lo cual permite varios grados de entrecruzamiento con participación activa de los grupos COH con diferentes tipos de gelificadores y copolímeros, lo cual lo hace un polímero apto para la gelación criotropica al encontrarse solo o con otros polímeros o proteínas

Otra familia de criogel es los basados en polisacáridos biocompatibles y compuestos relacionados, los cuales tienen numerosos grupos hidroxilos (similares al PVA, pero con estructura más compleja o monómeros cíclicos) y otros grupos funcionales con átomos de O y N tales como el quitosano y ácido hialurónico, los siguientes precursores de criogel más populares son proteínas especialmente colágeno y gelatina por tener una gran biocompatibilidad para aplicaciones biomédicas (Dragan & Dinu, 2020; Ul'yabaeva et al., 2019).

1.3.7 Adsorción en sistemas continuos

La adsorción representa los métodos de tratamientos físico-químicos en el que el fluido que contiene al contaminante se pone en contacto con el material adsorbente, este contacto se realiza de dos maneras fundamentales, en sistemas discontinuos y continuos (Worch, 2012).

a) Los sistemas discontinuos

También denominados por lotes son determinaciones hechas del material con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas, las mejores condiciones de funcionamiento del proceso real. En la mayoría de los casos el uso de sistemas por lotes se realiza por la rapidez del proceso en comparación de los sistemas continuos, para evaluar las variables que influyen en el proceso de adsorción, dichas condiciones son llevadas al sistema continuo usando las condiciones más óptimas encontradas en sistemas por lotes

b) Los sistemas continuos

En los sistemas continuos, el sorbato en solución es bombeado dentro de la columna que contiene el lecho o empaque elaborado con el material adsorbente estudiado. El sorbato en solución, que no es retenido abandona la columna a través de un drenaje que se puede encontrar en la parte superior o inferior de la columna, dependiendo del tipo de operación de ésta. El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se describe en términos de perfil "concentración de efluente-tiempo", es decir, lo que se le conoce como curva de ruptura (De Campos Bueno Zanin et al., 2009; Vijayaraghavan et al., 2005; Worch, 2012).

Una curva de ruptura típica se muestra en la Figura 1.8 y representa la relación entre concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie de lecho en la que ocurre la adsorción.

Es importante resaltar que el principal objetivo de utilizar una columna de adsorción es reducir la concentración del soluto en el efluente. Sin embargo, existen ciertos parámetros como: velocidad de flujo, pH de la solución de sorbato, que pueden afectar el proceso de adsorción los cuales deben ser controladas para aumentar el porcentaje de remoción y recuperación del sorbato, haciendo el sistema aún más eficiente.

Por otra parte, es importante conocer para el proceso de desorción, la curva de elución de una columna la cual se obtiene graficando el tiempo de contacto o volumen circulado vs concentración del sorbato en el efluente.

Dicha curva muestra los tiempos de elución e insaturación, los cuales son importantes para poder calcular la masa desorbida de contaminante y la eficiencia con la que esto se lleva a cabo.

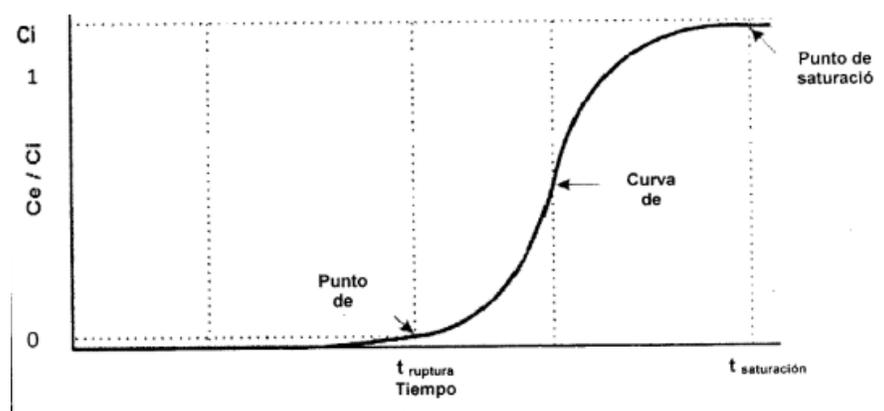


Figura 1.8 Curva de ruptura, representativa de la concentración de salida en sistemas continuos (Tomada de (Worch, 2012))

Los modelos matemáticos pueden ayudar no solamente a analizar e interpretar los datos experimentales, sino también a predecir la respuesta de los sistemas cuando cambian las condiciones de operación. Para describir la curva de ruptura, existen varios modelos matemáticos que pueden ser desde modelos semiempíricos; con pocos parámetros y fáciles de resolver, hasta modelos rigurosos que consideran dispersión axial en la dirección de flujo, resistencia a la difusión en la partícula, difusión intrapartícula, entre otros (Noreen et al., 2013; Patel, 2019; Xu et al., 2013).

Enseguida se describen algunos modelos utilizados para el estudio de los procesos de adsorción en columna.

Modelo de Adams y Bohart: Este modelo, desarrollado en 1920, supone que el equilibrio no es instantáneo; por lo tanto, la velocidad de adsorción es proporcional a la fracción de capacidad de adsorción que todavía permanece en el sorbente. Este modelo es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura (considerada por Adams y Bohart como simétrica), es decir cuando la concentración en el efluente es menor al 15% de la concentración inicial a la entrada de la columna. (Barron-Zambrano et al., 2010; Noreen et al., 2013).

Modelo de Thomas: es uno de los modelos más generales, este que permite calcular la máxima capacidad de adsorción, el rendimiento de la columna y predice el avance de las curvas; así como también el tiempo de saturación (o agotamiento) del material empacado (Barron-Zambrano et al., 2010). Da por hecho una relación entre el comportamiento de flujo en el lecho, la cinética de Langmuir de adsorción-desorción y la dispersión no axial de Sion, derivándose de la suposición de que la velocidad de adsorción depende de la fuerza motriz y obedece a la cinética de segundo orden de las reacciones reversibles. Además, este modelo, es aplicable a cualquiera de las isothermas favorable o desfavorablemente, además indica que las difusiones externas e internas no son una condición limitante y que la capacidad de adsorción depende principalmente de la cantidad de adsorbente disponible para la adsorción (Demarchi et al., 2013; Patel, 2019).

Modelo del tiempo de servicio de la altura de un lecho: También conocido en inglés como Bed-depth/service time (BDST) es un modelo simple para predecir la relación entre la profundidad del lecho, y el tiempo de servicio, en términos de concentraciones de proceso y parámetros de adsorción. El modelo BDST se basa en la suposición de que la tasa de adsorción está controlada por la reacción de la superficie entre el adsorbente y la capacidad no utilizada del adsorbente (Pember et al., 2016).

Modelo	Adams y Bohart (Ec. 25)	Thomas (Ec. 26)	Modelo del tiempo de servicio de la altura de un lecho (BDST) (Ec. 27)
--------	-----------------------------------	---------------------------	--

Columnas de lecho empacado	$\frac{C_e}{C_i} = e^{[K_{AB} C_i t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{v}]}$	$\frac{C_e}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{(\frac{K_{Th} q_e X}{Q} - \frac{K_{Th} C_i t}{1000})}}$	$\frac{C_e}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{-k_{ads} C_i (t - \frac{N_0 Z}{C_i v})}}$
----------------------------	---	--	--

En las cuales C_e representa la concentración en el efluente (mg/L), C_i es la concentración del influente de la columna(mg/L), K_{AB} es la constante cinética de Adams-Bohart (L/min mg), K_{Th} representa la constante cinética de Thomas (mL/min mg) k_{ads} representa la constante del modelo BDST que describe la transferencia de masa del líquido a la fase solida (L/(mg min), q_e es la capacidad de adsorción al equilibrio de Thomas (mg/g), N_0 es la capacidad de adsorción volumétrica máxima (mg/L), Z es igual a la altura del relleno de la columna (cm), X es la masa seca del adsorbente en la columna (g), v es la velocidad lineal de flujo transversal (cm/min), t es la variable del tiempo de operación del flujo en la columna(min).

1.4 Caracterización de materiales

1.4.1 Técnicas espectroscópicas

Los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico (Sridharan, 2016).

Según el rango de energía que presente la radiación electromagnética existen diferentes técnicas, se enlistan en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9 Tipos de espectroscopia para la caracterización de materiales

Tipo de espectroscopia	Intervalo habitual de longitud de onda	Intervalo habitual de número de onda, cm-1	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0.005-1.4 Å		Nuclear
Absorción, emisión y fluorescencia de difracción de rayos X	0.1-100 Å		Electrones internos
Absorción ultravioleta de vacío	10-180 nm	1x10 ⁶ a 5x10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción, emisión y fluorescencia de ultravioleta visible	180-780 nm	5x10 ⁴ a 1.3x10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción infrarroja y dispersión Raman	0.78-300 µm	1.3x10 ⁴ a 3.3x10 ¹	Rotación/vibración de moléculas
Absorción de microondas	0.75-3.75 mm	13-27	Rotación de moléculas
Resonancia de espín electrónico	3 cm	0.33	Espín de los electrones en un campo electromagnético
Resonancia magnética nuclear	0.6-10 m	1.7x10 ⁻² a 1x10 ³	Espín de los núcleos en un campo magnético

La caracterización de materiales, son conjunto de herramientas que permite conocer las propiedades de un material de manera específica, tal como tamaño, composición y propiedades fisicoquímicas (Skoog et al., 2018).

1.4.2 Espectroscopia UV-vis

La espectrofotometría UV-vis, es una técnica analítica experimental, que relaciona los niveles de energía con una transición cuántica; estudia la interrelación existente entre la radiación y la materia.

La espectrofotometría de absorbancia es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad (I) incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_T), por lo que $I = I_a + I_T$ (Peets et al., 2020; Skoog et al., 2018).

La absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula, representa su espectro de absorción y constituye una señal de identidad de la misma, por lo que esta técnica permite medir la concentración e identidad de los pigmentos presentes en un alimento, acorde con la ley de Lambert-Beer que expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y la concentración de un cromóforo en solución mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{Ec. 28})$$

Donde:

A = absorbancia del cromóforo en solución

ε = constante de proporcionalidad o coeficiente de extinción

l = distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo en cm

c = concentración en moles

La energía de radiación (ν) es inversamente proporcional a su longitud de onda, es decir, cuando la longitud de onda incrementa, la energía de radiación decrece y cuando la longitud de onda disminuye, la energía de radiación aumenta. (Sridharan, 2016).

La ley de Lambert y Beer también se puede aplicar a un medio que contenga más de una clase de sustancias absorbentes. Siempre que no haya interacción entre las distintas especies, la absorbancia total para un sistema multicomponente viene dado por:

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n \quad (\text{Ec. 29})$$

Donde los subíndices, se refieren a los componentes absorbentes 1, 2, ..., n. (Skoog, Holler, & Nieman, 2001)

Se ha desarrollado en el transcurso de la investigación un método espectrofotométrico para la cuantificación de colores en mezclas de componentes, debido a que la interacción de los colorantes influye entre las especies en solución; estos resultados se presentan en el Anexo A.

1.4.3 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes para la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos. Se basa en el hecho de que grupos funcionales distintos exhiben vibraciones diferentes y a frecuencias características, en función de su simetría inherente y de la naturaleza de sus átomos constituyentes.

La espectroscopia infrarroja, estudia el fenómeno que ocurre cuando la radiación infrarroja incidente interactúa con las moléculas y es absorbida, sabiendo que para que este fenómeno se lleve a cabo se tienen dos condiciones; primero, la frecuencia de radiación absorbida debe coincidir con la frecuencia de vibración de enlace; y segundo, la resultante en el momento dipolar sea diferente de cero (Dutta, 2017).

La franja infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones, el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados en relación al espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra junto a la región de microondas, posee una energía baja y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas (Dutta, 2017; Skoog et al., 2018).

1.4.4 Microscopía electrónica de barrido acoplada con EDS

En el MEB, un campo magnético permite enfocar los rayos catódicos (electrones) y obtener una imagen tridimensional, permitiendo la observación y la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, proporciona aumentos de 200.000 diámetros, tiene una resolución de 10 nm y una profundidad de foco de 10 mm, mucho menor que el microscopio electrónico de transmisión. La ventaja del MEB es que proporciona imágenes tridimensionales, ya que éste específicamente examina la superficie de las estructuras (Goldstein et al., 2017).

La aceleración de los electrones se lleva a cabo en la columna en un campo eléctrico, mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 voltios. La aplicación de voltajes dependerá del tipo de muestra, un voltaje pequeño para muestras muy sensibles, los voltajes elevados para muestras metálicas. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea (Erdman et al., 2019).

El análisis o microanálisis por dispersión de energías de Rayos X (EDS) es una técnica analítica empleada en el análisis elemental y la caracterización química de compuestos. Durante el análisis EDS la muestra es bombardeada por un haz de electrones en el interior del microscopio. Los electrones del haz incidente colisionan con los electrones de los átomos de la muestra, de forma que se produce la excitación de electrones de las capas más profundas, generándose vacantes. Un electrón de una capa externa y de mayor energía pasará a ocupar una de las vacantes internas. La diferencia de energía existente entre la capa externa de origen, más energética, y la capa interna de destino, menos energética, se libera mediante emisión de rayos X. La cantidad de energía liberada depende evidentemente de la diferencia energética existente entre la capa de origen y de destino del electrón que es transferido, por lo que cada elemento emitirá rayos X con energías características del mismo. Por consiguiente, la técnica permite la identificación de los elementos presentes en la muestra en función de los valores de las energías dispersadas (Erdman et al., 2019; Goldstein et al., 2017).

En un análisis EDS es posible identificar no sólo el elemento correspondiente a cada pico sino también el tipo de emisión de rayos X al que pertenece. Por ejemplo, un pico con un valor de energía correspondiente a la transferencia de un electrón desde una capa externa L a una capa interna K se denomina pico K_{β} . De la misma manera, si la transferencia es entre una capa externa M y una capa interna K se denomina pico K_{β} (Erdman et al., 2019; Goldstein et al., 2017).

1.4.5 Determinación del pKa por espectrometría UV / Vis

Mucho antes de 1900, ya se sabía que un cambio en la acidez podría dar lugar a cambios de color de las sustancias naturales. La espectrometría con luz visible permitió medir los valores de pKa de los indicadores ácido / base y esto a su vez se extendió al uso de luz UV para medir pKa de otros componentes.

Un requisito para esta medición UV / pH es la presencia de un cromóforo cerca del sitio de ionización en la molécula. Si esto se cumple, entonces se puede esperar que los espectros de la forma disociada y no disociada difieran. En principio, cualquier longitud de onda puede utilizarse para la determinación de pK, excepto en el punto isobéptico en el que la longitud de onda de ambas formas tiene la misma absorptividad molar.

Sin embargo, la mejor opción es una longitud de onda en la que las absorbencias molares son tan diferentes como sea posible.

El método se mejoró adicionalmente midiendo la absorción de dos longitudes de onda diferentes a un pH variable. La relación de absorción en esas dos longitudes de onda se representa frente al pH. De esta manera, se obtiene una curva sigmoide y el pKa se puede determinar a partir del punto de inflexión como es normal. Una de las longitudes de onda tiene que ser asignada al cromóforo y la otra longitud de onda debe ser invariante bajo cambio de pH (si es posible). Mediante el uso de una segunda longitud de onda como referencia, el cambio en la concentración total no afectará el resultado final y las cuestiones de actividad / concentración y las suposiciones se evitarán (Reijenga et al., 2013).

Este método fue introducido por Holmes y Snyder en 1925 cuando se midió la constante de "descomposición" de un tinte. Esto fue posteriormente elaborado por Flexser et al en 1935 determinando diferentes constantes de ionización.

Hasta este punto, los valores de pKa calculados requerían conocimiento previo de datos experimentales, tales como los coeficientes de absorción del compuesto neutro e ionizado. Midiendo sobre un rango de longitud de onda entera. Las mediciones también podrían hacerse mucho más rápido. Este método mostró buena concordancia con los métodos previos de longitud de onda única.

1.4.6 Área superficial específica (S_{BET})

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (Minh et al., 2020).

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura

constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión se permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Y. Liu & Liu, 2008; Minh et al., 2020).

1.4.7 Punto de carga cero

El pH donde las cargas eléctricas positivas de la superficie de un sorbente están en equilibrio con las cargas negativas se conoce como el punto de carga cero (pH_{PCC}). Además de inferir las posibles interacciones de los solutos con el sorbente. Tomando como un punto de referencia el valor del pH_{PCC} en la escala de pH, a valores de pH superiores al pH_{PCC} , la superficie del sorbente presentará carga negativa. Mientras que a valores de pH inferiores al pH_{PCC} , la carga eléctrica del sorbente será preferentemente positiva. Esto quiere decir que a valores de pH superiores al pH_{PCC} , los solutos cargados positivamente interactuarán con mayor fuerza con el sorbente y a valores de pH inferiores al pH_{PCC} , los solutos cargados negativamente interactuarán preferentemente con el sorbente (Bakatula et al., 2018; Fiol & Villaescusa, 2009).

1.4.8 Carga superficial del criogel

Se puede estimar la carga superficial del material a partir de las pruebas de punto de carga cero realizadas previamente a partir de la consideración de que se ha obtenido la isoterma de adsorción de iones $[H^+]$. Al considerar la ecuación de la capacidad de adsorción:

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (\text{Ec. 30})$$

Y sabiendo que la concentración de iones se puede expresar como $[H^+]$ cuyas unidades son m_{eq}/L la ecuación anterior se puede reescribir:

$$q_{H^+} = \frac{V}{m} ([H^+]_{in} - [H^+]_{eq}) \quad (\text{Ec. 31})$$

Donde $[H^+]$ se obtiene considerando que $pH_{inicial} = -\log[H^+]_{in}$ y $pH_{equilibrio} = -\log[H^+]_{eq}$ equiparables a la carga inicial y final de las prueba de punto de carga cero.

La distribución de carga superficial se estima mediante las curvas potenciométricas, (volumen de la solución neutralizante vs pH) correlacionado con el volumen de iones presentes en la solución y los que se consumen al facilitar la ionización de los grupos funcionales presentes (Kosmulski, 2020).

La carga superficial se evalúa por medio de la ecuación:

$$C_S = \frac{C_N (V_B - V_A)}{m} \times F \quad (\text{Ec. 32})$$

Donde:

C_S es la carga superficial a un determinado valor de pH final, Coulomb/g.

C_N es la concentración de la solución neutralizante, mol/L.

V_A es el volumen empleado de la solución 0.1 N de NaOH ó HCl para alcanzar un valor determinado del pH final, L

V_B es el volumen de la solución 0.1 N de NaOH ó HCl para alcanzar un valor determinado de pH inicial, L.

m es la masa del material en suspensión, g.

F es la constante de Faraday, 96485 Coulomb/mol.

Por último, se grafica la carga superficial contra el pH y la intersección de la curva con el eje de las abscisas es el punto de carga cero (PCC).

A partir de la ecuación para determinar la carga superficial: $C_S = \frac{C_N (V_B - V_A)}{m} \times F$ se observa una relación con la capacidad de adsorción. Por lo tanto, se puede reescribir como:

$$C_S = q_{H^+} \times F \quad (\text{Ec. 33})$$

Cuyas unidades son *Coulumb/g*

1.4.9 Cuantificación e identificación de grupos funcionales

El método de titulación ofrece una poderosa herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos que son usados en procesos de biosorción; es usado como método fisicoquímico para estudiar las propiedades ácidas de un material biosorbente seleccionado con el objetivo de cuantificar los grupos de adsorción y determinar sus afinidades con consideración del equilibrio de la reacción de ionización total o parcial (Ederer et al., 2016; Martín-Lara et al., 2009; Yun et al., 2001).

Las propiedades ácido base de los grupos sobre los adsorbentes puede predecir su capacidad de remoción a diferentes pH de equilibrio y puede ser usada para investigar las interacciones iónicas en solución.

Se fundamenta en el método gráfico de Gran a través del análisis de las curvas de titulación potenciométricas, la cual es transformada en una isoterma de adsorción de H^+ versus pH, con carga (Q) igual a la concentración de carga total negativa en el sólido (mmol/g), calculada por el balance de carga en cada punto de titulación:

$$[Na^+]_{agregado} + [H^+] = \sum_{j=1}^N [B_j^-] + [OH^-] + [Cl^-]_{agregado} \quad (\text{Ec. 34})$$

Donde $\sum_{j=1}^N [B_j^-]$ (igual a Q) representa la suma de las concentraciones de todos los n-tipos de posibles grupos ácidos ionizados.

$$Q_H = \frac{([Na^+]_{agregado} + [H^+] - [OH^-] - [Cl^-]_{agregado}) V}{m} \quad (\text{Ec. 35})$$

Considerando que la concentración de Na^+ agregados es igual a $V_b C_b / V_T$ y la concentración de Cl^- es igual a $V_a C_a / V_T$, se puede obtener:

$$Q_H = \frac{\left(\frac{V_b C_b - V_a C_a}{V_T} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) V_T}{m} \quad (\text{Ec. 36})$$

Donde V_b (mL) y V_a (mL) son los volúmenes de base y ácido, C_b (mmol) y C_a (mmol) son las concentraciones de base y ácido, V_T es el volumen total (mL) de la suspensión y m es la cantidad de sólido adsorbente (g).

La presencia de los grupos funcionales puede realizarse ubicando los puntos de inflexión mediante el uso de la derivada a los datos de titulación, el cual representa la distribución de sitios ácidos en términos de Q_H en función del pH.

Los datos generados se deben adecuar al modelo de Gran

$$Q_H = \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{1 + \frac{[H^+]}{K_i}} \quad (\text{Ec. 37})$$

La cual corresponde a la suma de las concentraciones de todos los n-tipos de posibles grupos ácidos ionizados en función de la concentración de pH (Ederer et al., 2016; Martín-Lara et al., 2009; Zhongyao Zhang & Flaherty, 2020).

1.4.10 Determinación de humedad

La capacidad de retener humedad o admisión de agua es una variable física definida formalmente como la cantidad de agua absorbida en un sólido en base a su afinidad hidrofílica, determinada por los grupos funcionales presentes en la molécula, tal como los grupos -OH (Dragan & Dinu, 2020).

Consiste en medir la masa del sólido a prueba en una balanza, y someterlo a un proceso de secado, ya sea por desecador o calentarlo en un horno cerrado. Se saca el sólido, se le mide otra vez la masa en la balanza, se resta esa medida a la inicial para deducir la masa de agua desprendida, y se calcula la humedad que corresponda

$$\%Humedad = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Ec. 38})$$

donde $m_{inicial}$ y m_{final} son la masa inicial y la final del sólido, respectivamente, (en gramos). Como se advierte, es una medición lenta. No puede usarse cuando el sólido tiene otros compuestos evaporables, además de agua, o puede sufrir reacciones químicas debidas a la temperatura.

1.4.11 Hinchamiento de criogeles de quitosano

La hidratación de los polímeros es uno de los factores que influyen en la difusión de elementos a través de matrices poliméricas, pues altera la forma y la complejidad de las paredes de los poros.

La hidrofiliidad en los polímeros está dada por el grado de hinchamiento, el cual se calcula a partir de la relación entre el volumen de gel hinchado y el volumen de gel seco. Durante el proceso de hinchamiento se produce la incorporación del líquido en el interior de la matriz, producto de la diferencia de potencial químico del disolvente dentro y fuera de ella, provocando una dilatación de la misma. Al proceso de dilatación se opone una fuerza elástica-retráctil, la cual se opone a la penetración del solvente. El equilibrio de hinchamiento se alcanza cuando se igualan la fuerza de hinchamiento y la fuerza elástica-retráctil. En los hidrogeles iónicos, la presencia de grupos cargados confiere características únicas al hinchamiento. Dichas características dependen del pH y la fuerza iónica del medio. Peppas y Khare en 1993 determinaron como factores clave que afectan el hinchamiento (Dragan & Dinu, 2020; Kyzas, Lazaridis, & Kostoglou, 2012; Sung et al., 2009):

- Grado de ionización.
- Equilibrio de ionización.
- Naturaleza de los contraiones.

El modelo más común para estudiar la difusión es el propuesto en las leyes de Fick. En la primera ley se define que, en estado de equilibrio, el flujo del penetrante es proporcional al gradiente de concentración (Harris, 2010; Seader et al., 2006; Sun et al., 2019):

$$J = -D (dc/dx) \quad (\text{Ec. 39})$$

donde J representa el número de moléculas de sustancia por segundo y por unidad de superficie perpendicular a la dirección de flujo, D es el coeficiente de difusión, y dc/dx es el gradiente de concentración.

El proceso completo de transporte en una matriz polimérica depende principalmente de dos factores, los cuales están gobernados por una amplia variedad de elementos relacionados con la composición y las condiciones experimentales. Uno de ellos es la movilidad segmental de las cadenas poliméricas y el otro está relacionado con la estructura y morfología del polímero. En cuanto al primer factor, el movimiento difusivo depende de la movilidad relativa de las moléculas del penetrante y de los segmentos de la cadena polimérica, su tamaño, concentración, la interacción de los componentes, la temperatura y otros factores que afectan la movilidad segmental del polímero. La estructura de la red polimérica es un parámetro determinante cuando se describe el transporte a través de las películas, ya que la magnitud del espacio entre las cadenas poliméricas va a determinar cómo se produce dicho transporte (Seader et al., 2006).

2 METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en la investigación consta de los apartados de síntesis, caracterización, pruebas en lotes, desorción y sistema en continuo, tal como se muestra en la Figura 2.1.

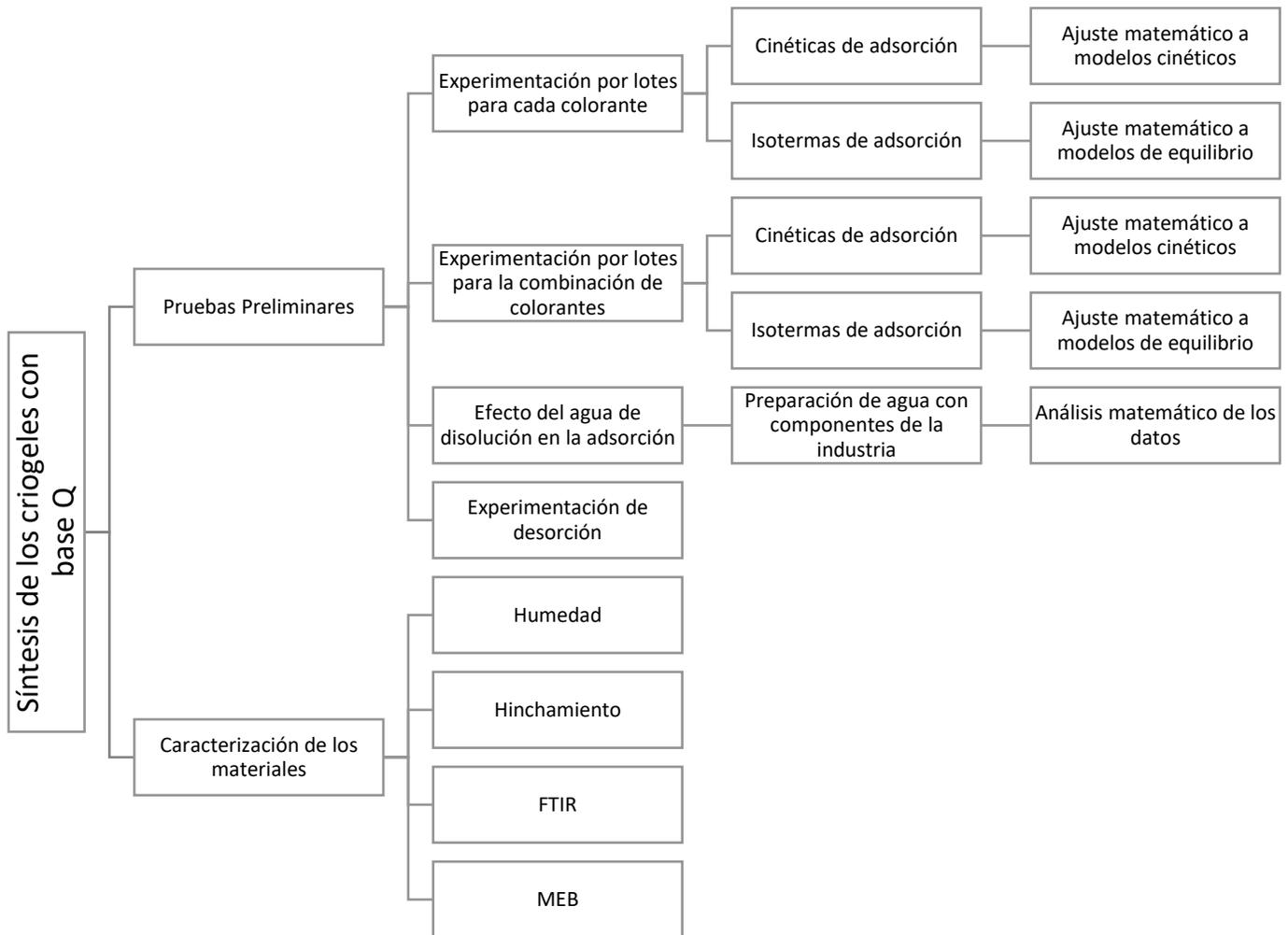


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología a desarrollar

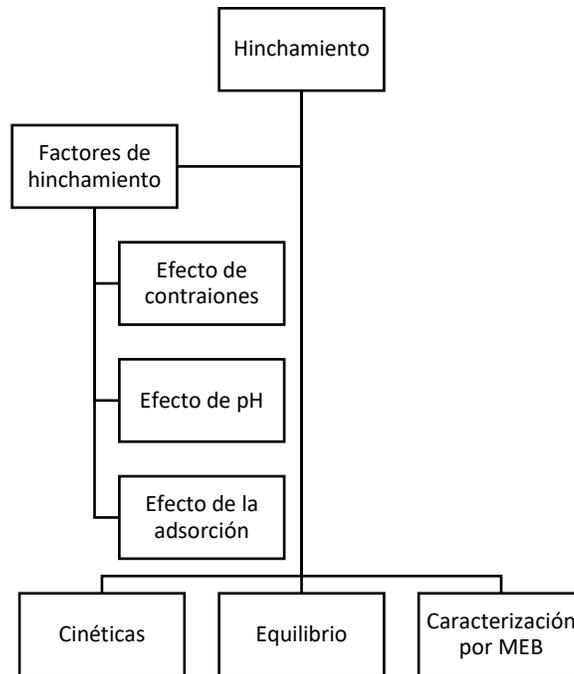


Figura 2.2 Esquema del método para modelar el hinchamiento de los criogel de quitosano

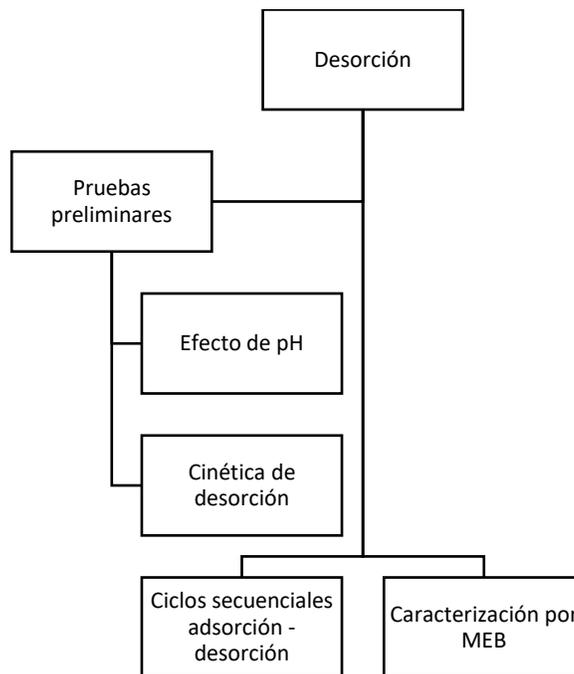


Figura 2.3 Esquema del método para determinar la capacidad de regeneración de los criogel de quitosano

Reactivos y equipos

La experimentación se realizó con 3 colorantes sintéticos Amarillo 5 (Y5), Rojo 2 (R2), Azul 1 (B1), Quitosano grado industrial, proporcionado por Alimentos América, lote K1202029 un GDA de 84.54 %, PM 82,682.6 g/mol, celulosa microgranular, Sigma Aldrich lote 069K0081, el EGDE de Tokyo Chemical Industry Co. EC. No. 218-746-2, Reactivos grado analítico: ácido acético, glacial, marca Fermont; ácido clorhídrico marca J. T. Baker; hidróxido de sodio marca Meyer; ácido fosfórico, marca J. T. Baker; ácido sulfúrico, marca J. T. Baker, Cloruro de sodio (NaCl), Sulfato de sodio (Na₂SO₄), Carbonato de sodio (Na₂CO₃) grado analítico, marca Fermont , para las soluciones de colorantes se usó agua destilada.

2.1 Síntesis de criogeles a base quitosano

Para el desarrollo experimental, se consideraron dos criogeles a base de quitosano para la adsorción de colorantes disueltos en agua, la síntesis consistió para el criogel Q-C-EGDE, partiendo de la metodología de García-González et al., 2016 con la modificación a la metodología de Arcos-Arévalo et al., 2016 para la obtención de perlas de criogel; se comenzó con la disolución de quitosano al 3.66 % en peso en 100 mL de ácido acético 0.4 M, al cual una vez disuelto, se le añadió celulosa para obtener una suspensión con una relación de 1.9:1 gramos de quitosano y celulosa, se homogenizó mediante agitación moderada produciendo un gel Q-C. Para el criogel Q-EGDE se empleó la metodología usada por Arcos-Arévalo et al., 2016, se disolvió en 100 mL de ácido acético al 3 % quitosano en proporción de 3.84 % en peso generando gel de Q homogéneo.

Los geles preparados para cada criogel Q-C y Q fueron entrecruzados en soluciones con 0.1 % en peso de entrecruzante (etilenglicol diglicidil éter) en relación a la masa de los polisacáridos agregados, este proceso se llevó a cabo durante 6 horas a 25 °C en atmósfera inerte, produciendo así los geles Q-C-EGDE y Q-EGDE.

Posteriormente, los geles entrecruzados fueron goteados en aire líquido; las perlas congeladas fueron llevadas a un proceso de congelado-secado en un liofilizador Labconco, Free-Zone a 0.008 mbar y 188 K durante 24 horas; posteriormente, a las perlas secas se les realizó un lavado con NaOH 0.1 M, tres lavados con agua destilada, un lavado con ácido acético al 1.5 % y por último, se realizaron enjuagues con agua destilada hasta obtener en el agua de lavado un pH neutro.

2.2 Caracterización de los solutos y adsorbentes

Se determinaron las características físicas y funcionales de los criogeles adsorbentes mediante pruebas de humedad, hinchamiento, carga superficial, análisis de morfología, área superficial, y de composición por espectroscopia de infrarrojo

Por otro lado, se caracterizaron los adsorbatos o colorantes, mediante la espectroscopia de infrarrojo, y la determinación del pka.

2.2.1 Porcentaje de humedad

Se determinó por método gravimétrico, cuantificando por diferencia de pesos la cantidad de agua que pierde el material después de someterlo a un proceso de secado, para ello se pesaron 0.01, 0.1 y 0.25 gramos de cada uno de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE por triplicado, dichas muestras fueron colocadas en el desecador al vacío y fueron pesadas cada día hasta obtener un valor de peso contante con respecto al anterior, siendo el valor final el peso del material seco, aplicando la Ec. 38 se calculó el contenido de humedad retenido en los poros de los criogeles.

2.2.2 Cuantificación e identificación de grupos funcionales

El procedimiento se realizó por titulación potenciométrica; a partir de una solución con 30 mL de agua desionizada libre de CO₂ y 1.8 mL de HCl 0.1 N valorado a la cual se le agregó una masa de 0.14 gramos de cada criogel Q-C-EGDE y Q-EGDE húmedo; esta solución se mantuvo en agitación y fue titulada con una solución estándar de NaOH 0.1 N.

El pH fue monitoreado usando un potenciómetro de la marca ThermoFisher esperando hasta su estabilidad, después de cada adición de NaOH (0.1 mL), la adición continuó hasta obtener un pH alcalino.

A partir de los datos potenciométricos se obtuvieron los datos de Q_H y se derivaron para poder identificar el número de grupos funcionales ionizables identificados en el material en suspensión.

Los datos fueron ajustados al modelo matemático de Gran (Ec. 11) usando ajuste no lineal mediante el software Origin 9.

2.2.3 Punto de carga cero

La determinación se realizó por el método de adición de sales (Bakatula et al., 2018; A. García-González et al., 2021). El procedimiento consistió en agregar una masa de 0.25 gramos de cada criogel Q-C-EGDE y Q-EGDE por triplicado en viales a los que se les añadió 20 ml de solución salina de NaCl a una concentración de 0.1 M la cual fue ajustada al pH apropiado en el rango de 1 a 13 (± 0.05 unidades) usando un potenciómetro de la marca ThermoFisher y registrándose como pH inicial. Las muestras fueron agitadas en un agitador orbital Unimax 1010 de la marca Heidolph durante 24 horas, a 30 °C y 200 rpm. Al finalizar, se separó el sobrenadante y se le determinó el pH final. El punto de carga cero se obtuvo de la gráfica $\Delta pH (= pH_{final} - pH_{inicial})$ vs $pH_{inicial}$

2.2.3.1 Carga superficial del criogel

La carga superficial del material se obtuvo a partir de los datos de punto de carga cero los cuales se obtuvieron adecuándolos con la ecuación (Ec.31), la cual permite asumir la densidad de carga del material.

2.2.4 Hinchamiento de criogeles a base de quitosano

2.2.4.1 Efecto de contraiones

Siguiendo la metodología de García-González, 2016 fundamentada en Li & Bai, 2005, se realizaron pruebas de hinchamiento y resistencia de los criogeles sintetizados (Q-EGDE y Q-C-EGDE), sometiéndolos a evaluar el efecto del contacto con diferentes soluciones en las cuales se consideraron NaOH, H₂SO₄, H₂PO₄, CH₃COOH, y HCl, a concentraciones de 0.1 M.

El hinchamiento se determinó por gravimetría, y también midiendo el cambio de diámetro y el incremento de afinidad al agua, dada por el hinchamiento del mismo; para ello una masa definida de criogeles fue colocada en contacto con cada una de las soluciones antes mencionada, durante 24 horas a 200 rpm y 30 °C; al término del cual se monitoreó el material de manera visual y se examinó el peso del material húmedo con reducida humedad superficial, registrando además el pH del sobrenadante.

2.2.4.2 Efecto de pH

Por otra parte, se analizó el efecto del pH en la geometría interna y externa de los criogeles (Q-EGDE y Q-C-EGDE); para ello se prepararon soluciones a pH de 2 a 12 y se les dejó en contacto con los criogeles durante 24 horas en proporciones similares a las usadas en experimentos de adsorción en batch, a 200 rpm y 30 °C, al término del cual se monitoreó el material de manera visual su diámetro y se determinó el peso del material húmedo con reducida húmeda superficial. Este análisis fue complementado con microscopia electrónica de barrido (MEB).

2.2.4.3 Cinéticas de hinchamiento

Se evaluó la velocidad de ionización de los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de los criogeles a base de quitosano en presencia de iones H^+ y OH^- ; para ello se prepararon soluciones a valores de pH neutro, ácido (2.5) y básico (12), se mantuvieron en contacto 24 mg de criogel seco en una relación 0.24 g/L y se monitoreó el peso de los criogeles húmedos en intervalos de tiempo, hasta que el peso fuera constante, atribuible al equilibrio de ionización.

2.2.4.4 Efecto de la adsorción

Con base al análisis generado anteriormente se definió que la alteración en el equilibrio de cargas de los grupos funcionales ionizados afecta la geometría de los criogeles a base de quitosano, y esto ocurre también al sorber moléculas de colorantes por lo que se analizó el efecto de la adsorción en el hinchamiento. Para ello, se determinó la variación de la capacidad de retener humedad y cambio en el diámetro una vez que el criogel se encuentra saturado en equilibrio en comparación a la humedad del criogel preservado en medio neutro y desionizado.

2.2.5 Microscopia electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de la morfología de los materiales por microscopia electrónica de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE en diferentes interacciones con las soluciones, con los colorantes tanto en la adsorción como en la regeneración; este análisis se realizó en el microscopio Jeol Ltd modelo JSM-6610LV, con bajo vacío para muestras no conductoras y un voltaje del acelerador de 15 a 20 kV, acercamientos de 30 a 500x, con un SPOT de 50 y distancia focal de 10

mm, usando electrones secundarios para la generación de las imágenes, y realizando análisis cualitativos - semicuantitativos de los elementos por espectrometría de rayos x por dispersión en energía (EDE o EDS por Energy Dispersive Spectroscopy) usando un sistema acoplado de detector de electrones secundarios y retro dispersados, OXFORD INCA ENERGY 250 X-act.

2.2.6 Análisis de área superficial BET

Se determinó el área superficial específica de los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE sintetizados y con interacción de los colorantes mediante fisisorción de nitrógeno analizando las isotermas mediante la aplicación de la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) a los datos. El proceso de fisisorción se realizó en el equipo Marca BELSORP-Max y mediante el software BELMaster, dándose un pretratamiento a 70 °C durante 2 horas con una presión de 10^{-2} Pa en el equipo VelPrep_{VACII}.

2.2.7 Análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

Se obtuvieron los espectros sobre los colorantes, los adsorbentes y los adsorbatos con el colorante en su superficie, usando la espectroscopia de transmisión de infrarrojo (TIR o FTIR por Fourier Transform Infrared Spectroscopy); con el equipo marca Agilent modelo Varian 640-IR en un rango de 4000 a 450 cm^{-1} con 16 scans por segundo a una resolución de 4 cm^{-1} utilizando el acoplamiento ATR con celda de cristal de diamante.

2.2.8 Determinación del pKa de colorantes

Se determinó el pKa de los adsorbatos por método espectrofotométrico (Mchedlov-Petrosyan et al., 2017; Pérez-Urquiza & Beltrán, 2001; Reijenga et al., 2013), llevando a cabo barridos para calcular la absorbancia en las longitudes de onda de 200 a 1100 nm en soluciones con colorante en un rango de pH de 1 a 12. Dicho análisis se llevó a cabo a cada colorante, Y5, R2 y B1 mediante el espectrofotómetro UV-Vis de la marca Thermo Fisher Scientific, modelo Genesys 10S analizando el comportamiento sigmoidal y puntos de inflexión del comportamiento de la absorbancia a diferentes valores de pH en los puntos diferentes al isosbético.

2.3 Pruebas preliminares de adsorción

2.3.1 Metodología para cuantificación del colorante

La cuantificación de colorantes en solución en mezclas binarias, se realizó mediante análisis matemático del espectro de adsorción de luz generado por los grupos cromóforos de los colorantes, usando el espectrofotómetro UV-Vis de la marca Thermo Fisher Scientific, modelo Genesys 10S, con metodologías basadas en la ley de Lambert – Beer y el diagrama de cromaticidad de la CIE (Commission Internationale de l'éclairage) mediante una metodología reportada en el anexo B.

Identificación de bandas de absorbancia características de cada colorante

Se determinó la longitud de onda característica de cada colorante (Y5, R2 y B1), realizando barridos a diferentes concentraciones de colorante, identificando las longitudes de onda donde el cambio de absorbancia sea mayormente notable y proporcional a la concentración a lo largo de las longitudes de onda de 200 a 1000 nm, dichas longitudes fueron seleccionadas para elaborar las curvas de calibración de los colorantes.

2.3.2 Efecto del pH en la adsorción de colorantes

Se analizó el efecto de pH en la adsorción de colorantes, tanto en sistemas monocomponentes, y binarios, comparando las capacidades de adsorción al equilibrio y la variación del pH en la prueba, para ello se prepararon soluciones de similar concentración inicial para cada uno de los colorantes Y5, R2, B1, y mezclas proporcionales para las respectivas combinaciones de colorantes (YR, YB y RB) con una concentración de 250 mg/L y ajustada a pH's de 1 a 7 incluido el 2.5.

Las pruebas se llevaron a cabo por triplicado, considerando masas similares de adsorbente (Q-C-EGDE y Q-EGDE) en viales equivalente a 280 - 320 miligramos masa seca de adsorbente por litro de solución de colorante, un tiempo de contacto de 72 horas a 200 rpm y 30 °C.

Transcurrido el tiempo de contacto se separaron las esferas de criogel del líquido y se cuantificó el colorante presente en el sobrenadante mediante las respectivas metodologías. Los datos fueron analizados para determinar el pH para las posteriores pruebas de adsorción.

Se probó el efecto de iones interferentes usando una metodología similar a la descrita anteriormente, se prepararon soluciones de las sales Na_2SO_4 , NaCl y Na_2CO_3 , con concentraciones de 0.5, 1.5 y 3 g/L. A cada solución de colorante a una concentración de 250 mg/L y al pH correspondiente en el rango anteriormente presentado, se le adicionó cada una de las sales en la proporción correspondiente tanto para sistemas monocomponente y binarias.

2.3.3 Efecto de la concentración inicial en la capacidad de adsorción

Se determinó el efecto de la concentración inicial en el mecanismo de adsorción, considerando el volumen de solución con colorante similar al usado en las pruebas de efecto de pH, el cual fue definido con anterioridad, siendo de 2.5.

Para esto, se prepararon soluciones de concentraciones iniciales desde 150 a 500 mg/L en intervalos de 50 mg/L, las cuales se pusieron en contacto con los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE, estas pruebas se llevaron a cabo a 200 rpm y 72 horas a una temperatura de 30 °C para las soluciones de Y5, R2 y B1.

Terminando el tiempo, se separaron las esferas de criogel del material y se cuantificó el colorante del sobrenadante, con el objetivo de seleccionar la concentración adecuada.

2.4 Cinéticas de adsorción

Se determinó el comportamiento de la velocidad de adsorción sobre los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE al contacto con soluciones de colorantes en sistemas monocomponentes, binarias y ternarias a 4 diferentes valores de pH: 2, 2.5, 4 y 6. Se determinó la capacidad de adsorción en intervalos de tiempo, para ello se prepararon soluciones de los colorantes (Y5, R2 y B1) y en combinaciones (YR, YB y RB) a concentraciones de 250 mg/L y en mezclas proporcionales para las diferentes combinaciones.

El contacto de las soluciones con el criogel, se realizó por triplicado a una temperatura de 30 °C, previamente se analizó el efecto de la temperatura, probando 10, 30 y 50 °C. Al no ser tan grande la diferencia, los posteriores experimentos se manejaron a 30 °C considerando los tiempos de 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48, 64 y 72 horas.

Se midió la concentración residual de los colorantes, al cabo de los tiempos determinados, lo cual permitió generar datos de la concentración de colorante en el sobrenadante, con los cuales se obtuvieron las capacidades de adsorción del material usando la Ec. 4; dichos

datos fueron ajustados a los modelos matemáticos para cinéticas (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, y Elovich, Ec. 1 a 3) mediante el uso del software matemático Origin 9.1, usando un ajuste no lineal.

La concentración de las soluciones usadas en los sistemas monocomponente, se estableció con anterioridad a 250 mg/l. Las soluciones fueron preparadas con agua destilada y los colorantes, se ajustó el pH con HCl y NaOH. Para las pruebas en mezclas binarias y ternarias, se consideró proporciones iguales de soluciones con 250 mg/L, resultando en suma la misma concentración de los diferentes elementos en disolución.

2.5 Isotermas de adsorción

Se determinó la capacidad máxima de adsorción de los criogeles a base de quitosano, el efecto de la temperatura y el efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción en el equilibrio para sistemas mono componente y bi componentes para los 3 colorantes (Y5, R2 y B1), y con interferentes a 4 diferentes valores de pH, considerando para ello los tiempos de equilibrio obtenidos en la cinética de adsorción.

La experimentación se realizó probando soluciones con concentraciones de 150 a 600 mg/L en intervalos de 50 mg/L, con la respectiva preparación de soluciones para sistemas mono componente y bicomponente descritas anteriormente en mezclas proporcionales de colorantes para alcanzar una concentración de 250 mg/L a los pH's de 2, 2.5, 4 y 6. Para cada prueba, fue colocado en viales un volumen de 10 mL con la masa del criogel para la adsorción en la relación (masa del adsorbente)/(volumen de solución) igual a 240 - 300 mg/L de solución, en agitación a 200 rpm durante 72 horas a las temperaturas de 10, 30 y 50 °C de manera inicial y se seleccionó la temperatura de 30 °C para posteriores pruebas debido a la poca diferencia entre las respuestas; al término del tiempo de contacto se cuantificó el colorante del sobrenadante.

Los datos generados fueron ajustados a los modelos matemáticos de equilibrio de Langmuir, Freundlich, y la combinación de ambos en el modelo de Sips, estos ajustes se realizaron con las ecuaciones (5 a 7) para sistemas mono componente y las respectivas para sistemas multicomponentes (binarias y terciarias) (8 a 10) usando el software matemático Origin 9.1.

2.6 Estudios de desorción

Se estudió la desorción con base en la determinación de la concentración del colorante liberado y pH final después de que el sistema alcanzó el equilibrio de desorción basándose en la metodología modificada de Valdez Zarco, 2015 sometiendo los criogeles de quitosano a ciclos consecutivos de adsorción-desorción. El manejo de las condiciones de sorción de los colorantes fue similar a las cinéticas de adsorción. En este estudio se agregó una cantidad de 0.24 g/L de criogeles en solución de colorante a 250 mg/L a pH de 2.5, condiciones que son favorables para la saturación de los materiales, tanto en sistemas monocomponente y binarios; este contacto se tuvo durante los tiempos de equilibrio determinados por la cinética de adsorción (48 horas) a una temperatura de 30 °C. y 200 rpm. Las condiciones de desorción se realizaron a una relación de 1/10 del volumen de adsorción y a una temperatura de 30 °C.

La cuantificación de colorantes en los sobrenadantes utilizados se realizó por espectrofotometría; para ello y con base a las pruebas anteriormente realizadas del pKa de los colorantes, donde se demostró que el pH alcalino afecta el espectro del colorante y la longitud de onda óptima, se agregó ácido a las soluciones para mantener el pH de las soluciones lo menos variable posible.

2.6.1 Efecto del pH en la desorción.

Se realizó la prueba del efecto de pH en la capacidad de desorción de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE con la finalidad de seleccionar aquel en el que se presenten las mejores condiciones de desorción. Para ello, se prepararon soluciones acondicionadas a valores de pH alcalinos (8, 9, 10, 11 y 12); a estas soluciones se le agregaron 24 mg de criogel saturado por cada 50 mL de solución, se mantuvieron en contacto 24 horas, se separó el sobrenadante del criogel y se determinó su concentración del colorante tal como se indicó en el punto anterior, midiendo el pH final y obteniendo con estos datos la capacidad de desorción (q_D) al respectivo valor de pH al equilibrio.

2.6.2 Cinética de desorción

Una vez seleccionado el pH que presentó la mejor desorción, se realizó de manera continua la desorción por 4 horas monitoreando la concentración de colorante en función del tiempo presente en la solución acondicionada al pH con NaOH.

La desorción se realizó con criogeles con colorante adsorbido en su superficie en las diferentes mezclas de colorantes, monocomponente y binarias obtenidas a condiciones de cinéticas de adsorción, usando 1/10 del volumen de adsorción de solución ajustada al pH de 11, seleccionado como óptimo para desorción, monitoreando la concentración del sobrenadante y ajustando el pH en intervalos regulares.

Al terminar la desorción, el material fue lavado con agua destilada, hasta que el pH del agua de lavado fuera igual a la del agua destilada, posteriormente, se dio un último enjuague a condiciones ácidas con agua a pH 2.5.

Al terminar el ciclo de desorción los criogeles a base de quitosano fueron puestos en contacto con una solución con colorante a 250 mg/L y pH 2.5 para la adsorción, hasta saturar el criogel nuevamente, durante 48 horas. El material fue sometido a cinco ciclos consecutivos de adsorción-desorción.

3 RESULTADOS

3.1 Síntesis del criogel a base quitosano

Los criogeles sintetizados, mediante un análisis visual, mostraron tener una estructura física estable, de color blanquecino, mantuvieron su forma en solución y agitación, confirmando su reforzamiento químico y obteniendo criogeles compuestos de base de quitosano, Q-C-EGDE y Q-EGDE

Estos materiales cuentan con apariencia sólida y resistente al hinchamiento, lo cual les permite ser usados para las experimentaciones posteriores, siendo la celulosa la única diferencia entre ellos, esta brinda a las perlas una mayor estabilidad estructural tal como lo reporta Guibal et al., 2013, quien comenta que genera estructuras más rígidas, respecto al material que no las tiene (Figura 3.1).

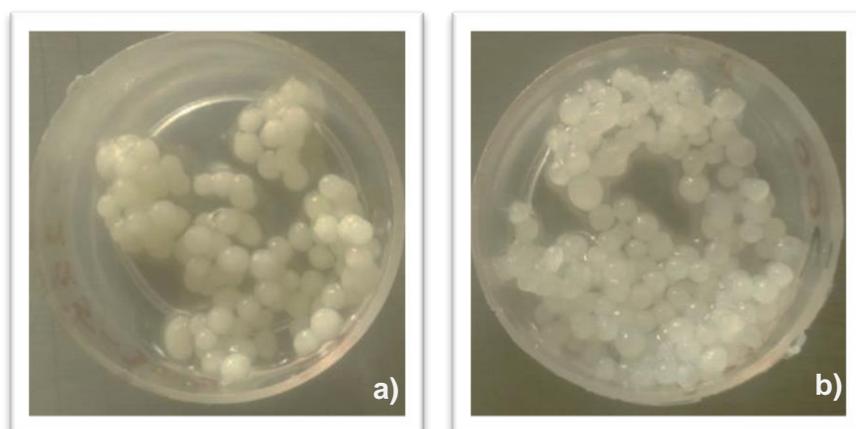


Figura 3.1 Criogeles sintetizados, (a) Q-C-EGDE, (b) Q-EGDE

3.2 Caracterización de los materiales

3.2.1 Porcentaje de humedad

La determinación de humedad por gravimetría a los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE se reporta como valor promedio de las determinaciones realizadas, en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Porcentaje de humedad de los criogeles sintetizados

Material	Peso húmedo	Peso seco	%humedad Promedio
Q-C-EGDE	0.1456	0.0098	93.26 ±0.02
Q-EGDE	0.1644	0.007	95.74 ±0.02

Al realizar una comparación entre los valores obtenidos, se muestra que la celulosa causa una ligera disminución en la humedad del material al que fue incorporada, esto debido a que disminuye su elasticidad, favoreciendo a obtener un material más firme en comparación al que no la tiene (Guibal et al., 2013), además el parámetro de hinchamiento tiene una relación directa con la capacidad para retener humedad en la matriz polimérica, lo cual puede intervenir en la difusión de los colorantes dentro de la matriz porosa de los criogeles húmedos, favoreciendo el proceso de adsorción. (Guibal et al., 2013; Kono et al., 2016; Kyzas, Lazaridis, & Kostoglou, 2012)

3.2.2 Cuantificación e identificación de grupos funcionales

A partir de las curvas de titulación potenciométricas se realizó el cálculo de Q_H a con la Ec. 36. Para permitir la identificación del número de grupos funcionales presentes se realizó la derivación de los datos.

La graficación de pH vs d^2Q_H/dpH^2 mostró tres picos, atribuibles al número de grupos funcionales predominantes que están presentes en los criogeles dentro de la curva sigmoideal de titulación. Con base al pka característico de los grupos de los polisacáridos usados reportados en la bibliografía (Thurkill et al., 2006), se determinó que se trata de los grupos amino, carboxilo e hidroxilo

Los datos de Q_H y concentración de iones fueron ajustados a la Ec. 37 para $n = 3$ parámetros mediante el software Origin 9 usando un ajuste no lineal; los datos obtenidos de los ajustes se resumen en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2 Cuantificación e identificación de grupos funcionales presentes en los criogeles a base de quitosano

Parámetro	Q-C-EGDE	Q-EGDE
b_1 (meq/g)	0.04221±0.01	0.07814±0.0075
pK_1	3.27±0.22	3.66±0.05
K_1	0.00091	0.00024
b_2 (meq/g)	0.983±0.15	1.896±0.23
pK_2	9.74±0.24	9.62±0.13
K_2	3.16197E-10	3.162E-10
b_3 (meq/g)	5.303±0.45	7.436±0.56
pK_3	9.32±0.45	9.60±0.14
K_3	1.887E-09	3.449E-10
R^2	0.9875	0.9931

De los valores obtenidos de K se calcula el pKa con la relación $pKa = -\log Ka$ para cada grupo funcional. Al comparar estos valores con los reportados en la teoría, (Amino 8-11, Carboxilo 1.7-4.7 e Hidroxilo 9.5-13) permitió identificar a b_1 como el grupo carboxilo de la celulosa sin embargo el empalme de los valores de pKa para el grupo amino e hidroxilo dificulta la identificación de los grupos correspondientes a b_2 y b_3 , por lo que para identificarlos se consideró la estructura molecular del quitosano y celulosa; (Figura 3.2):

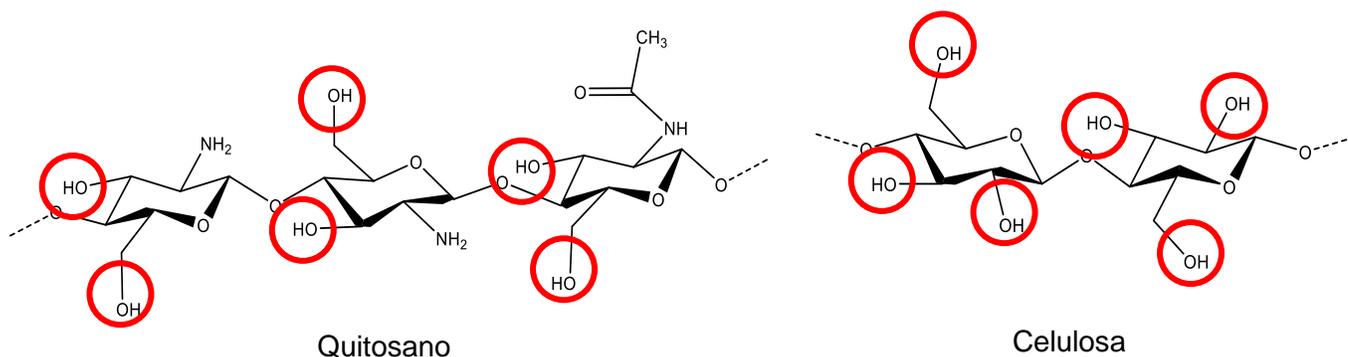


Figura 3.2 Análisis de grupos funcionales de los polímeros que constituyen al quitosano y la celulosa

Tal como se observa, cada unidad acetilada del quitosano contiene un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo, mientras que la unidad desacetilada contiene al grupo amino y a dos grupos hidroxilo; por otro lado, la celulosa cuenta en su estructura con tres grupos hidroxilo por unidad polimérica.

Con en base a las relaciones estequiométricas analizadas y con relación a lo observado en el quitosano, es común que la cuantificación de los grupos hidroxilo sea mayor al de los grupos amino, por lo que se determina que b_2 corresponde a los grupos amino, mientras que b_3 corresponde al grupo hidroxilo.

Los grupos carboxilo son parcialmente cuantificados debido al rango de detección ácido, pues el pH inicial del análisis fue desde un pH 2.2, siendo el pka característico entre un valor de 1.7 a 3.7.

3.2.3 Punto de carga cero

La caracterización de los materiales Q-EGDE y Q-C-EGDE para determinar la carga superficial nula en intervalo de pH de 1 a 13, permite asumir la carga del material en los diferentes momentos de la experimentación a las condiciones establecidas.

Los resultados se muestran en la Figura 3.3

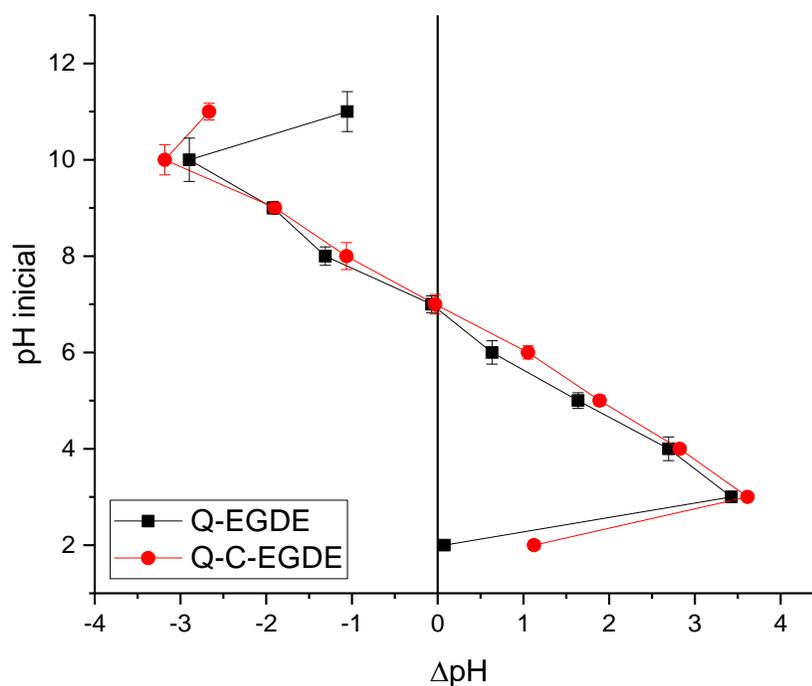


Figura 3.3 Resultados de punto de carga cero para los criogeles de Q-EGDE y Q-C-EGDE sin sorber

Se puede observar que las curvas se comportan de manera similar, siendo el punto casi el mismo, de 6.97 y 6.90 respectivamente, para los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE. A pH ácidos la carga superficial del material es mayormente catiónica, de acuerdo al comportamiento del quitosano en solución en el cual la protonación del grupo amino (NH_3 a NH_3^+) genera cargas positivas en la molécula.

3.2.3.1 Carga superficial

A partir de los datos generados de la prueba de punto de carga nula, por la metodología de adición de sales se determinó la densidad de carga superficial a partir de la Ec. 31, obteniendo los datos de carga presentado en la Tabla 3.4, los cuales muestran la densidad de carga superficial C/g, relativa a la cantidad de material agregado.

Tabla 3.3 Distribución de carga superficial en los criogeles a base de quitosano

Q-C-EGDE			Q-EGDE		
$[H^+]$	q_{H^+} meq/g	Q C/g	$[H^+]$	q_{H^+} meq/g	Q C/g
2.43E-07	5.93E-04	57.2472	3.74E-07	9.39E-04	90.5623
1.50E-07	5.93E-05	5.7175	2.03E-07	9.37E-05	9.0413
1.29E-07	5.86E-06	0.5652	2.31E-07	9.17E-06	0.8850
8.81E-08	5.41E-07	0.0522	2.33E-07	7.21E-07	0.0695
1.07E-07	-4.24E-09	-4.10E-04	1.17E-07	-1.64E-08	-0.0016
1.16E-07	-6.27E-08	-6.05E-03	2.04E-07	-1.82E-07	-0.0176
7.88E-08	-4.62E-08	-4.46E-03	8.32E-08	-7.72E-08	-0.0074
1.52E-07	-9.01E-08	-8.69E-03	7.88E-08	-7.39E-08	-0.0071
4.64E-09	-2.75E-09	-2.65E-04	1.13E-10	-9.68E-11	-9.34E-06

Con estos datos obtenidos, al considerar el punto de carga cero como una isoterma de adsorción de iones $[H^+]$, se asume que estos se consumen en la protonación de los grupos amino, lo cual permitió calcular la carga del material a lo largo del rango de pH analizado. Estos resultados se muestran en la Figura 3.4

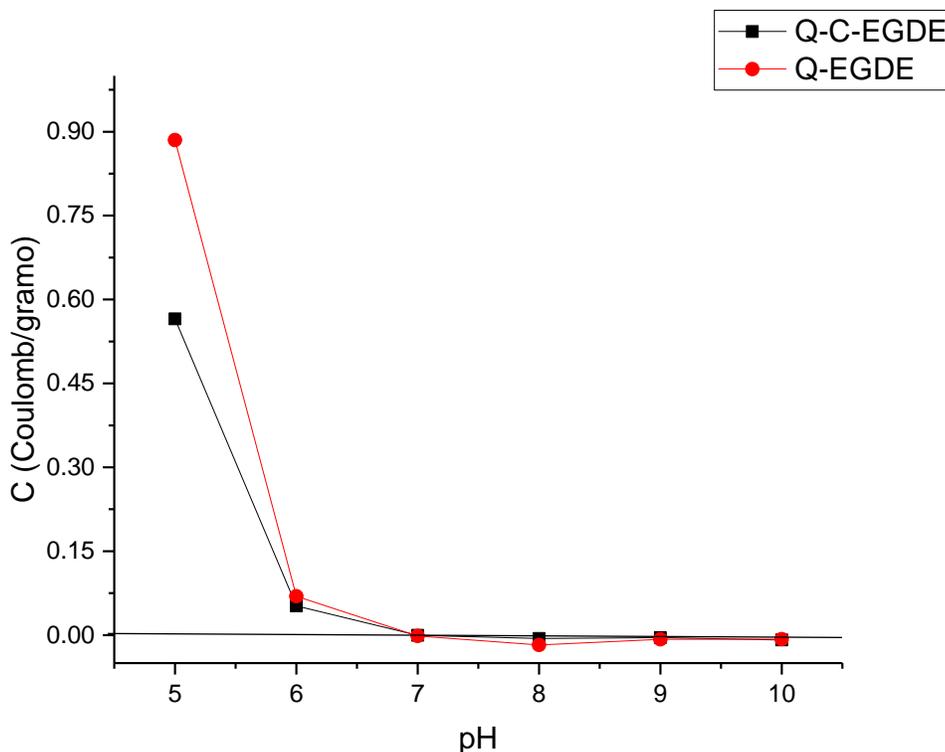


Figura 3.4 Distribución de carga superficial de los criogeles con respecto al pH

Tal como se observa en la Figura 3.4, el valor del pH en el cual la carga es de 0 C/g coincide con el obtenido con anterioridad con el mostrado en la figura 3.3; por otro lado, la densidad de carga observada tanto en tabla como en gráfico, muestra que el criogel Q-EGDE mantiene una mayor densidad de carga en relación al Q-C-EGDE, corroborando la mayor presencia de grupos funcionales amino en su superficie protonados.

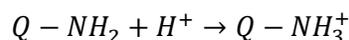
3.2.4 Hinchamiento de criogeles a base de quitosano

De acuerdo a diversos estudios, las propiedades de hinchamiento de los adsorbentes tiene una relación directa con la afinidad del absorbente por el solvente en solución e implica favorecer los mecanismos de difusión pues modifican la geometría de los poros del adsorbente (Dotto et al., 2016; Varaprasad et al., 2017).

3.2.4.1 Efecto de soluciones iónicas

Una de las pruebas de hinchamiento consistió en analizar el efecto de diferentes tipos de iones presentes en solución a concentraciones 0.1 M en la geometría de los criogeles y,

por otra parte, analizando el efecto de pH que genera la protonación del material sobre el hinchamiento de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE con base en la reacción



Los resultados obtenidos por el análisis gravimétrico de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE debido al efecto de las soluciones seleccionadas, se muestra en la Figura 3.5

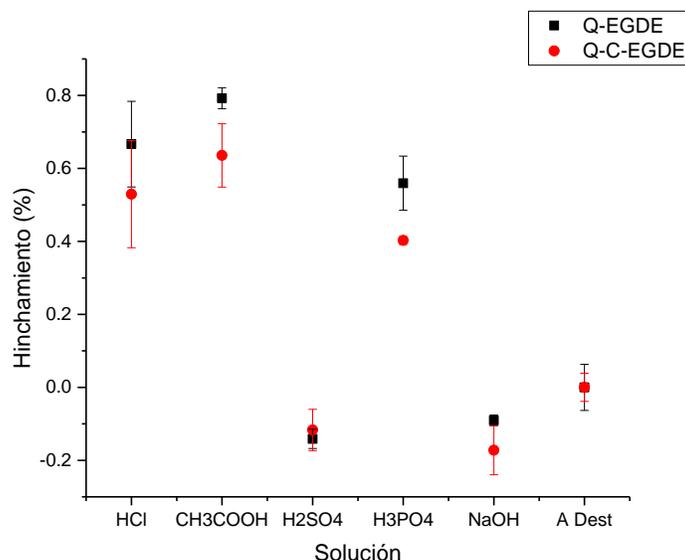


Figura 3.5 Efecto en diferentes soluciones al 0.1 M sobre el hinchamiento de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE

La figura permite observar el efecto de la presencia de condiciones ácidas (HCl, CH₃COOH, H₃PO₄), las cuales favorecen el hinchamiento de los criogeles a base de quitosano, esto debido a que permiten la protonación de los grupos amino del quitosano presente en las paredes de los poros de los criogeles; se considera que el exceso en cargas positivas debida a la protonación incrementa en gran medida la repulsión de las paredes (Figura 3.6), lo anterior aumenta el tamaño de los poros y por tanto la humedad que el material es capaz de retener en sus poros (Kosheleva et al., 2019; Kyzas et al., 2010).

Por otro lado, las soluciones básicas generan que el quitosano dentro de la estructura de los criogeles se compacte, debido a la disminución en la densidad de carga, a causa de la deprotonación de los grupos amino, esto se fundamenta en el comportamiento del quitosano en solución el cual, es mayormente soluble en medios ácidos, tiende a aglomerar las

cadena polimérica en ambientes alcalinos, tal como ocurre en presencia del NaOH (Kosheleva et al., 2019; Kyzas et al., 2010). Las soluciones alcalinas (NaOH) tienden a favorecer que el criogel que contiene únicamente quitosano se contraiga en mayor medida, esto puede deberse al efecto de la ionización del grupo hidroxilo y carbonilo con carga negativa y de menor densidad (Kosheleva et al., 2019; Kyzas et al., 2010), se asume que al estar compuestos de polisacáridos de cadena flexible permiten la contracción de la estructura del criogel, mientras que las que contienen la cadena polimérica de la celulosa rígida, se preservan rígidos al hinchamiento (Figura 3.6).

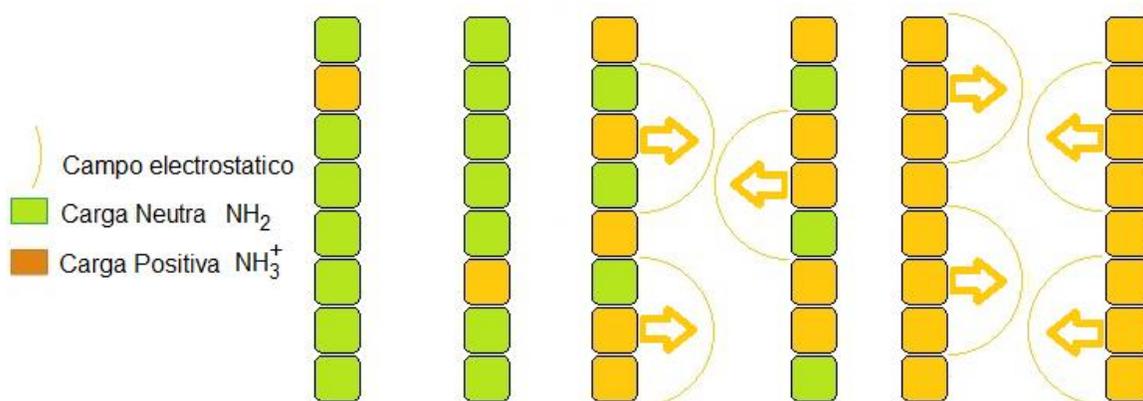


Figura 3.6 Mecanismo de la protonación en el hinchamiento de los criogeles a base de quitosano (Basado en (Kosheleva et al., 2019))

El efecto en el hinchamiento de los criogeles de quitosano en presencia del H₂SO₄ es mínimo en comparación al resto de las soluciones, causando incluso la reducción de tamaño, este fenómeno es contrario a la protonación previamente planteada para medios ácidos, sin embargo, se debe considerar que los iones SO₄²⁻ tienden a ser atraídos por los sitios protonados del quitosano, causando que estos neutralicen las cargas presentes entre las paredes y neutralizando las carga de los grupos amino, lo cual no ocurre con iones como el CH₃COO⁻ y el Cl⁻, debido a la polaridad baja que presentan estos, no interactúan con los grupos funcionales protonados (NH₃⁺) con la misma intensidad.

Tal como se observa en la Figura 3.5, al comparar los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE, el contenido de celulosa genera que el material presente menor hinchamiento en condiciones ácidas, debido en primera instancia a que este criogel presenta menor número de grupos amino tal como se muestra en el apartado 3.2.2, además de la estructura rígida de la celulosa presente dispersa dentro del criogel Q-C-EGDE.

3.2.4.2 Efecto del pH en el hinchamiento del material.

Al determinar que las soluciones ácidas generan hinchamiento, se analizó el efecto del HCl la solución, probando el efecto de diversos niveles de concentración de iones H^+ analizando el efecto en el porcentaje de humedad esto se puede observar en la figura 3.7

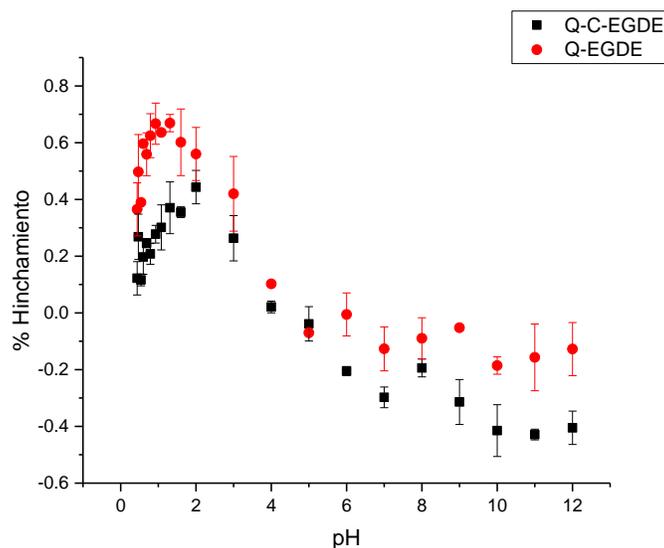


Figura 3.7 Hinchamiento con respecto al pH de la solución.

Se observa que la cantidad de grupos funcionales (amino, carboxilo e hidroxilo) presentes en los criogel Q-EGDE y Q-C-EGDE permite a los materiales aumentar su hinchamiento en pH ácidos, se observa que el criogel Q-EGDE que como se ha analizado anteriormente, cuenta con una mayor cantidad de grupos funcionales NH_3^+ , presenta el mayor incremento de hinchamiento y en pH alcalinos se reduce; el Q-C-EGDE en el que predominan los grupos OH^- , disminuye su hinchamiento en pH alcalinos.

Se muestra una relación directa con el nivel de protonación del material y el grado de hinchamiento, lo cual confirma la afirmación de que el aumento en la densidad de carga positiva en el criogel genera repulsión en las paredes del criogel expandiendo los poros y aumentando la cantidad de agua que los criogel retienen y por tanto la geometría de los poros, lo cual podría afectar la difusión interpartícula del colorante (Kosheleva et al., 2019).

De estas pruebas se demostró que las condiciones ácidas y básicas del medio, así como el número de grupos funcionales presentes en los polímeros que conforman los materiales

influye en el grado de hinchamiento de los criogeles y como consecuencia en su tamaño de las esferas debido al hinchamiento del criogel lo cual se asume influye en la forma y tamaño de los poros, modificando la transferencia de masa dentro de estos (Dotto et al., 2016; Kosheleva et al., 2019; Kyzas, Lazaridis, & Kostoglou, 2012; Sung et al., 2009).

Efecto del pH en el diámetro de las esferas

El análisis de hinchamiento fue complementado con un análisis de la geometría externa de los adsorbentes esféricos (criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE), realizando la medición del diámetro en función del pH, los datos se reportan en la Figura 3.8, mostrando el cambio de diámetro debido al hinchamiento causado por la protonación de los grupos amino de los criogeles a base de quitosano.

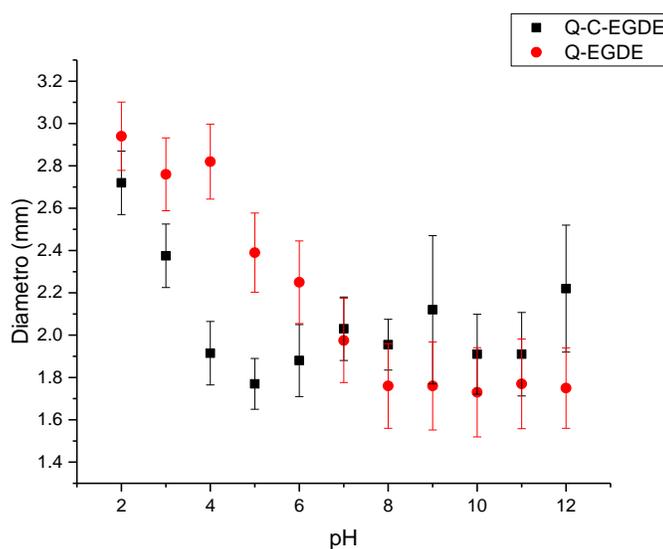


Figura 3.8 Efecto del pH de soluciones sobre diámetro de los criogeles

Se midió el diámetro de las esferas de los criogeles húmedos a pH neutro obteniendo valores de 2.298 ± 0.17 y 2.125 ± 0.19 mm respectivamente para el criogel Q-C-EGDE y Q-EGDE. Al compararlo con el diámetro en los diferentes valores de pH de la solución, es evidente su cambio de tamaño en contacto con pH ácidos, esta condición aumenta el diámetro de la esfera y en consecuencia se asume, modifica el tamaño de los poros, por otro lado, la disminución de diámetro no sigue el comportamiento proporcional, en valores de pH mayores a 8.

Al correlacionar estos datos con el grado de hinchamiento, se observa un comportamiento similar para el criogel Q-EGDE, sin embargo; para el criogel Q-C-EGDE, el cambio de diámetro es menos notable a valores de pH alcalinos, esto puede deberse a que el grupo funcional OH^- se carga negativamente tal como se mostró en el análisis de cargas del material. El exceso de cargas negativas también podría favorecer la apertura de los poros debido a una baja densidad de carga negativa en las paredes de los criogeles, aun estando los grupos desprotonados (NH_2) (Barbosa et al., 2017; Kosheleva et al., 2019).

3.2.4.3 Cinéticas de hinchamiento

Una vez confirmado el efecto de la protonación y desprotonación en el hinchamiento que se asume modifica la geometría de los poros de los adsorbentes a base de quitosano, se evaluó la velocidad con que los grupos funcionales del quitosano y celulosa se ionizan, a través de evaluar el cambio en la humedad de los criogeles, que tiene una relación directa con el grado de protonación, este seguimiento se reporta en las figuras 3.9 y 3.10.

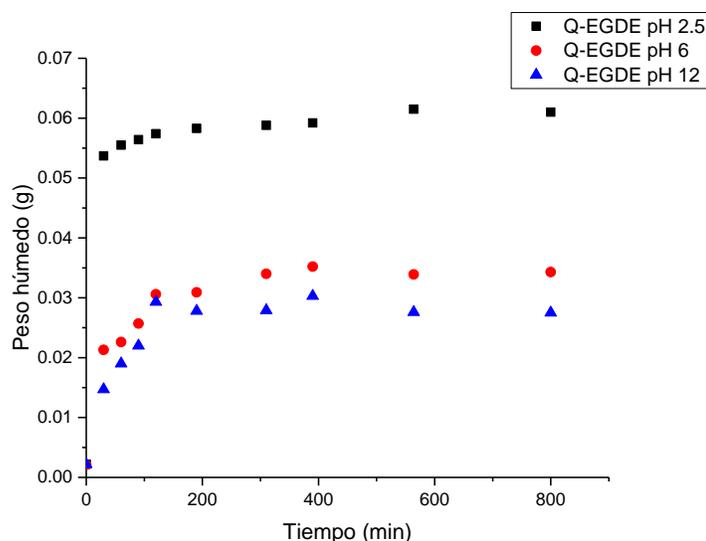


Figura 3.9 Cinética de hinchamiento para el criogel Q-EGDE

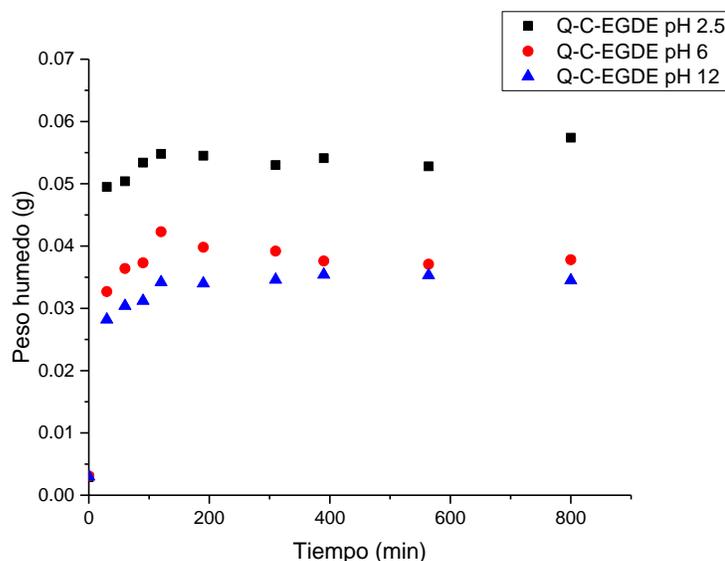


Figura 3.10 Cinética de hinchamiento para el criogel Q-C-EGDE

En estas cinéticas de hinchamiento se puede observar el cambio en el peso húmedo, principal característica de medición gravimétrica del grado hinchamiento de los criogeles, confirman que el equilibrio de protonación, (principal fenómeno que genera el hinchamiento) es favorecido en valores de pH ácidos (pH 2.5), donde el criogel de Q-EGDE es el que se hincha alcanzando un mayor peso húmedo (Figura 3.9) en un tiempo de contacto de 100 minutos, mientras que el criogel Q-C-EGDE alcanza menor hinchamiento y en tiempos de equilibrio mayor (150 minutos).

Esto permite asumir que la protonación debida a la presencia de $[H^+]$ en rango ácido, se lleva a cabo con mayor velocidad para alcanzar el equilibrio en comparación con la desprotonación en pH alcalinos (150 minutos) y la hidratación a condiciones estándar (150 a 400 min), lo anterior permite asumir que el mecanismo de retención de iones $[H^+]$ en los grupos funcionales es limitante del hinchamiento de los criogeles a base de quitosano.

Los análisis llevados a cabo para analizar la humedad e hinchamiento realizados, permiten asumir que los criogeles a base de quitosano son afines al agua, esto se debe a la facilidad de formar puentes de hidrógeno a través de los grupos funcionales amino, hidroxilo y carboxilo, los cuales también generan el cambio en la geometría de los poros de los criogeles a base de quitosano (Kosheleva et al., 2019), esto se confirma en secciones posteriores a

través del análisis morfológico de la estructura interna de los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE

3.2.4.4 Efecto de la adsorción sobre el hinchamiento de los criogeles

La retención de los elementos de fuerza iónica en la superficie de los poros de los criogeles a base de quitosano protonados, genera un cambio en la geometría de la estructura porosa de los adsorbentes a base de quitosano, esto fue observado durante las pruebas preliminares (apartado 2.2.4); A continuación, se muestra la variación de humedad de los criogeles una vez que han sorbido a los colorantes (Tabla 3.4).

Tabla 3.4 Variación de la humedad debida a la adsorción de colorantes en los criogeles a base de quitosano.

	% humedad		Diámetro (mm)	
	Q-C-EGDE	Q-EGDE	Q-C-EGDE	Q-C-EGDE
Lavado	93.27 ± 1.45	95.74 ± 1.23	2.298 ± 0.17	2.125 ± 0.19
Y5	86.65 ± 3.99	90.03 ± 9.74	1.73 ± 0.07	1.7 ± 0.16
R2	90.59 ± 1.79	91.87 ± 0.56	1.82 ± 0.13	1.72 ± 0.09
B1	89.94 ± 4.01	91.67 ± 0.79	2.05 ± 0.08	2.01 ± 0.15

Se puede observar que la humedad de los materiales disminuye bajo la presencia de colorantes en la superficie de los adsorbentes a base de quitosano, lo que indicaría en primera instancia que el peso del material seco del criogel aumentó, debido a la cantidad de moléculas de colorante depositados en la superficie de los poros de los criogeles; sin embargo, el cambio en la cantidad de agua retenida en los poros de la matriz polimérica se debe a un cambio en la hidrofiliidad del criogel, producto del nivel de ionización que este presenta y como resultado de las cargas libres y neutralizadas en el criogel (Kosheleva et al., 2019).

Esto se confirma al analizar el cambio del diámetro de los criogeles adsorbidos, (Tabla 3.4) esta comparación permite asumir que el diámetro de los criogeles disminuye al tener retenidos en su superficie las moléculas de los colorantes, teniendo un efecto similar a los iones en las pruebas de hinchamiento (sección 3.2.4.1) previamente realizadas.

Este comportamiento parece bloquear los poros que han sorbido a los colorantes por lo que la velocidad de adsorción disminuye en proporción a la cantidad de moléculas de colorante sorbidas en su superficie tal como lo indica el mecanismo de adsorción dominante definido por el modelo de Ho (Vanessa M. Esquerdo et al., 2015b).

Este comportamiento de la variación del grado de hinchamiento de los criogeles a base de quitosano y sus repercusiones directas en la geometría al retener a los colorantes en la superficie del adsorbente, permite asumir que la carga de los grupos funcionales protonados es neutralizada con la carga aniónica de los colorantes, generando que el criogel disminuya su carga y por tanto su nivel de hinchamiento, pues al alterar el equilibrio de ionización la fuerza retráctil del criogel genera que disminuya su hinchamiento (Kosheleva et al., 2019) tal como se sugiere en la figura 3.11.

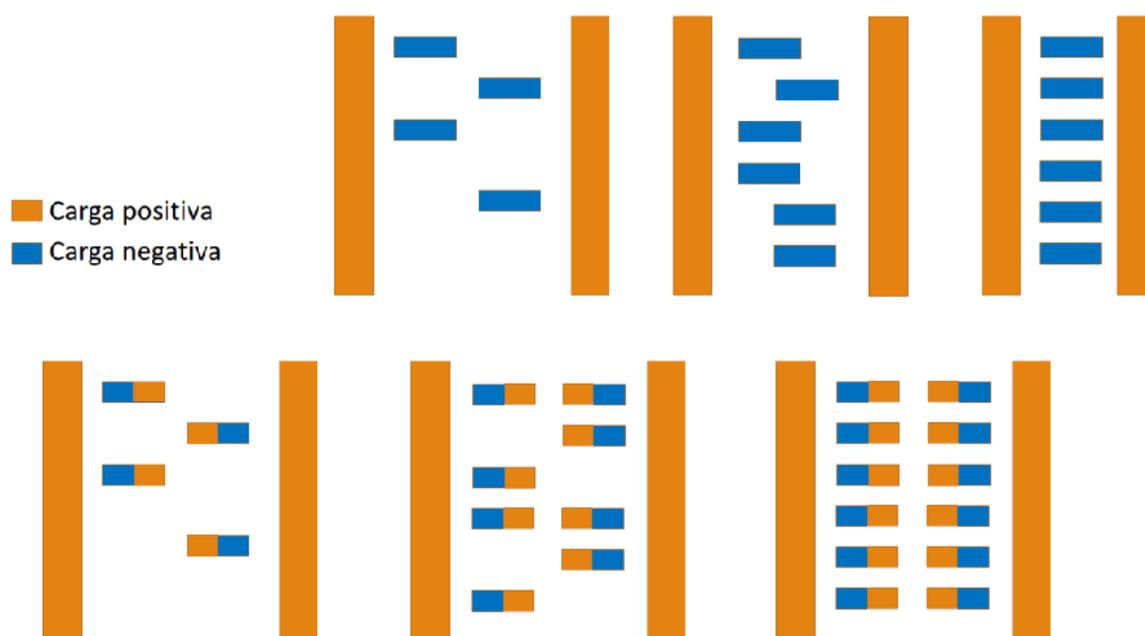


Figura 3.11 Mecanismo de la adsorción propuesto en el hinchamiento de criogeles a base de quitosano

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) a los criogeles sintetizados y en interacción con el colorante, iones y su regeneración por desorción, para complementar los análisis de hinchamiento e interacción del colorante con los criogeles a base de quitosano Q-EGDE y Q-C-EGDE.

El análisis a los criogeles a base de quitosano para observar la morfología externa e interna de los adsorbentes se muestra en la figura 3.12 y 3.13, se complementaron con un análisis

semicuantitativo con la técnica de electrones retro dispersados (EDS) reportado en la tabla 3.6.

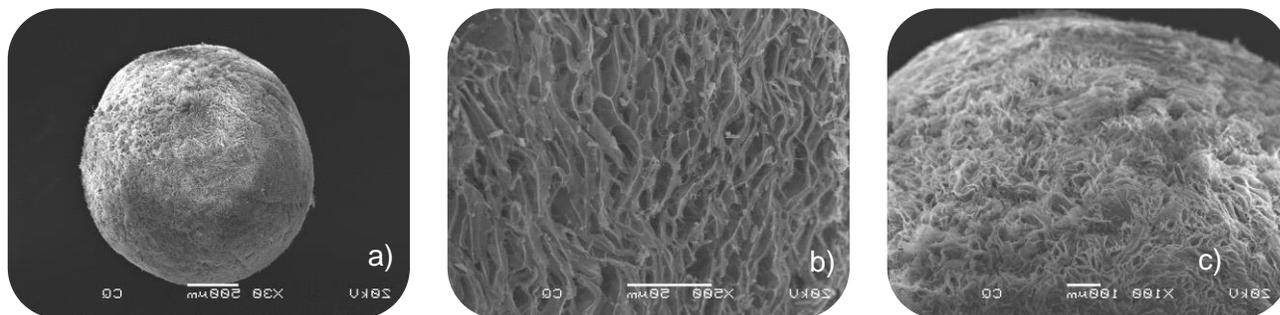


Figura 3.12 Micrografías del criogel Q-EGDE, a) Toma panorámica de la esfera de Q-EGDE, b) Superficie del criogel Q-EGDE, c) superficie rugosa del criogel Q-EGDE

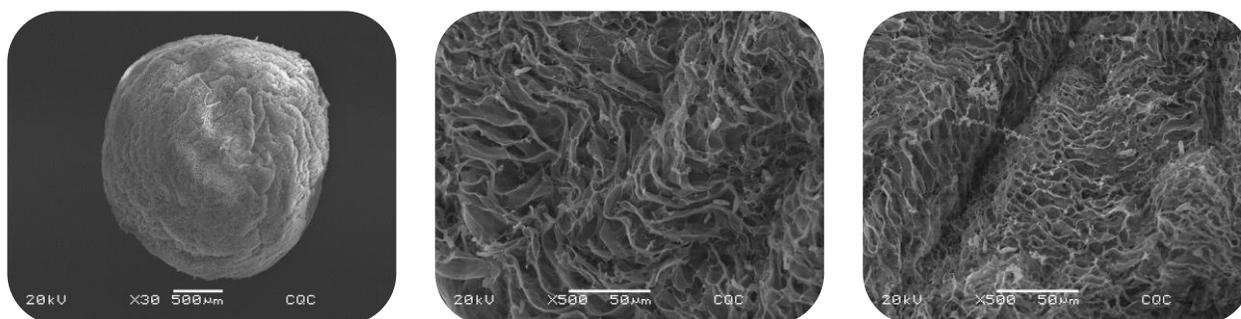


Figura 3.13 Micrografías del criogel Q-C-EGDE, a) Toma panorámica de la esfera de Q-C-EGDE, b) Superficie del criogel Q-C-EGDE, c) porosidad superficial del criogel Q-C-EGDE

Tal como se puede observar en las micrografías, la porosidad está constituida por amplias redes porosas, generada por el proceso de crio-concentración por congelamiento-secado para ambos materiales; esta morfología es característica de los criogeles a base quitosano, tal como en los trabajos previos se ha reportado (Arcos-Arévalo et al., 2016; Dragan & Dinu, 2020; R. García González et al., 2014) en los cuales se observa que los criogeles están formados por redes porosas canalizadas a lo largo de una de dirección del frente de congelamiento.

Los análisis elementales realizados de manera puntual no son concluyentes acerca de la composición de los materiales, pero muestran una proporción aproximada de algunas de los elementos predominantes en algunas zonas de interés, los resultados más relevantes de estos análisis se muestran en la tabla 3.6

Tabla 3.5 Analisis EDS comparativo de los dos criogeles sintetizados

Criogel/Elemento	C	N	O	Mg	Al	S	Si	Cl	Ca	Fe	Total
Q-EGDE	42.2	14.0	435.3					0.5			100.0
Q-C-EGDE	32.74	12.01	39.42	2.9	0.49		6.67		1.57	4.2	100.0

Al realizar una comparación entre los análisis EDS realizados en los criogeles se observa la presencia del N característico de los grupos funcionales amino NH_3^+ , la proporción encontrada es mayor para el criogel Q-EGDE en comparación con el Q-C-EGDE aparentemente tiene una menor proporción tal como la cuantificación de grupos amino mostro (sección 3.2.2), este cambio en la proporción de los elementos puede deberse a la celulosa que se le añade al Q-C-EGDE.

3.2.5.1 Microscopia de hinchamiento

Con el fin de confirmar un cambio en la apertura de los poros de los criogeles a base de quitosano es proporcional al cambio en el diámetro de las esferas de los criogeles; se comparó la estructura de los criogeles hinchados en soluciones con valores de pH 2, 5, neutro y 12, se analizaron los cortes longitudinales en condiciones similares a x500, tal como se muestra a continuación (Figura 3.14 y 3.15).

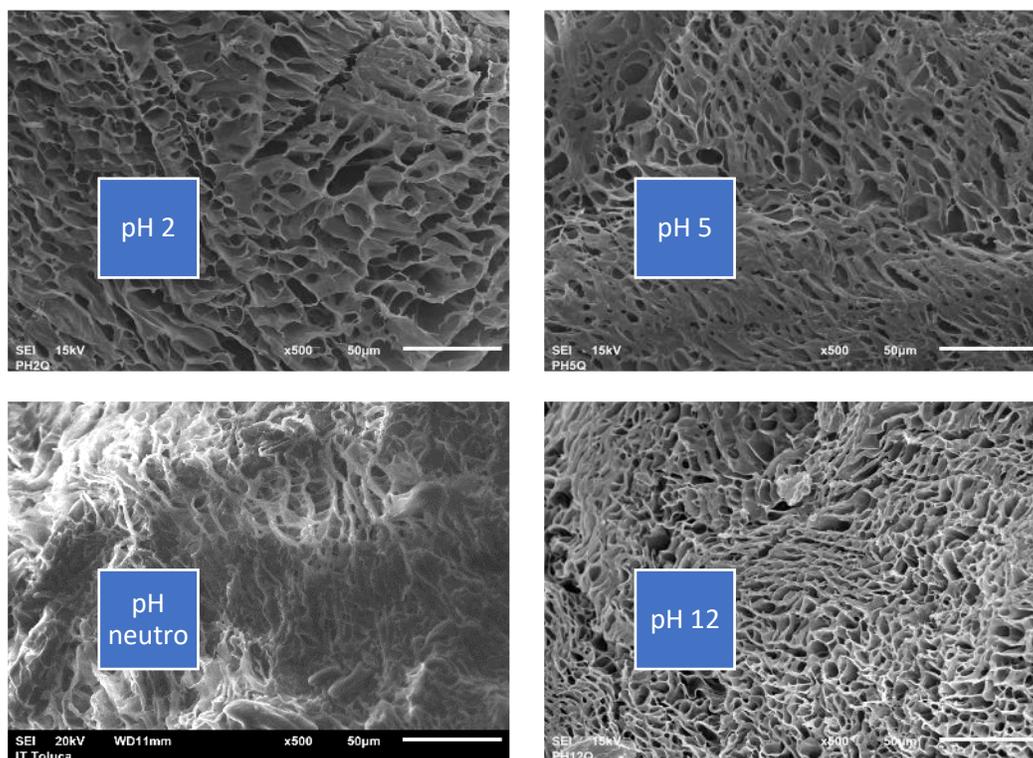


Figura 3.14 Micrografías de criogel Q-EGDE a diversos pH

Al comparar las micrografías del criogel a los diferentes pH, se observa un cambio en la morfología y tamaño de los poros de la red polimérica con la variación del pH confirmando los datos experimentales de hinchamiento.

Los tamaños de poro decrecen al incrementar el pH de 30 a 7 µm por el efecto de pH, sin embargo, es necesario eliminar el parámetro del método de secado por liofilización en el cambio geométrico de los poros, concuerda con lo mostrado en las pruebas de hinchamiento.

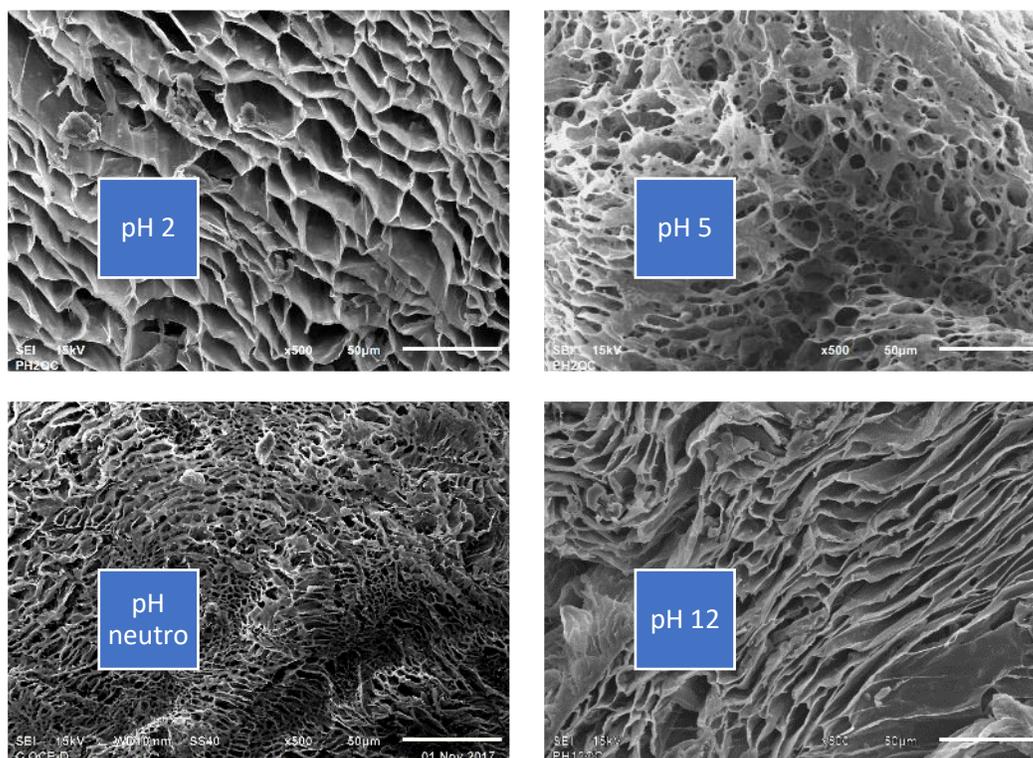


Figura 3.15 Micrografías de criogel Q-C-EGDE a diversos pH

Este mismo efecto se observa en el criogel que contiene celulosa, en ambos materiales se observan las canalizaciones por donde se lleva a cabo la difusión de los colorantes. La estructura macromolecular se compactó permitiendo asumir que a nivel molecular sucede lo mismo hasta bloquear los poros, limitando la difusión de los colorantes en las paredes de los poros de los criogeles a base de quitosano (Abd El-Magied et al., 2017; Kono et al., 2016).

El hinchamiento, por lo tanto, implica un cambio en la geometría de los poros de los criogeles a base de quitosano, y es atribuida a la protonación la cual causa la repulsión de las paredes de los poros del criogel, afectando la geometría de los poros tal como se observa en las imágenes, confirmado el comportamiento de la densidad de carga que favorece la repulsión de las paredes de los adsorbentes a base de quitosano (Figura 3.6 de la sección 3.2.4.2).

3.2.5.2 Microscopia de desorción

Durante los ciclos de adsorción – desorción los criogel a base de quitosano son sometidos a cambios de pH ácidos y básicos secuencialmente, alterando el equilibrio de cargas prevaleciendo la fuerza retráctil de los polisacáridos que lo componen, afectando con ello la geometría del material.

El análisis visual de los criogel mostro, que a cada cambio de pH, sufren cambios de diámetro, esto implicó una alteración en estructura y morfología de los criogel posterior al proceso de desorción tanto las micrografías realizadas a estos materiales, se muestra en la figura 3.16.

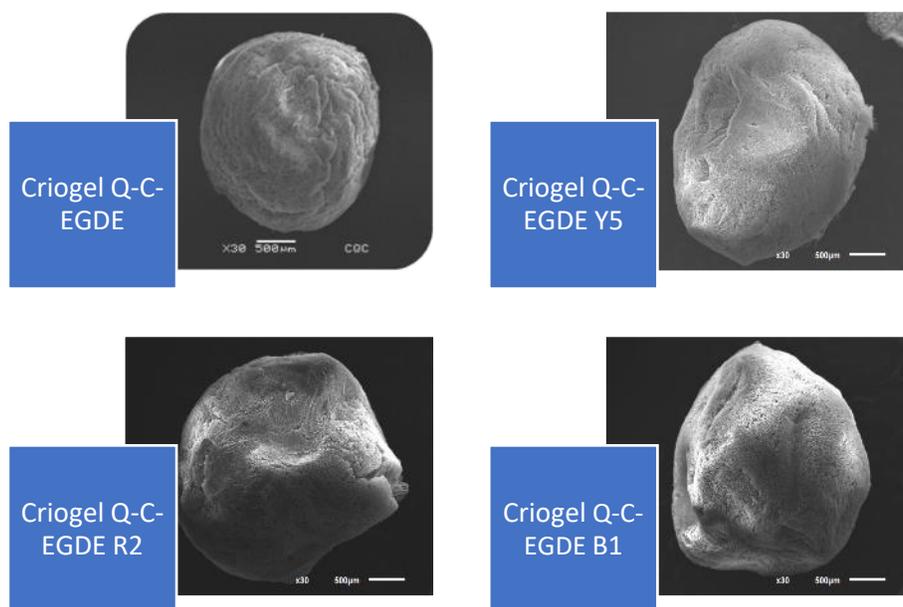


Figura 3.16 Comparación de la morfología del criogel Q-C-EGDE x30, 20 Kv, SPOT 50.

La Figura 3.16 permite comparar las vistas panorámicas del criogel Q-C-EGDE, después de 5 ciclos adsorción-desorción, observamos, que existe una modificación en su apariencia y morfología superficial debida a los continuos desequilibrios entre las fuerzas de ionización e inerciales de los criogel a base de quitosano (Barbosa et al., 2017; Kosheleva et al., 2019; Kyzas et al., 2010). Cada colorante afecta de manera distinta la estructura de los criogel a base de quitosano

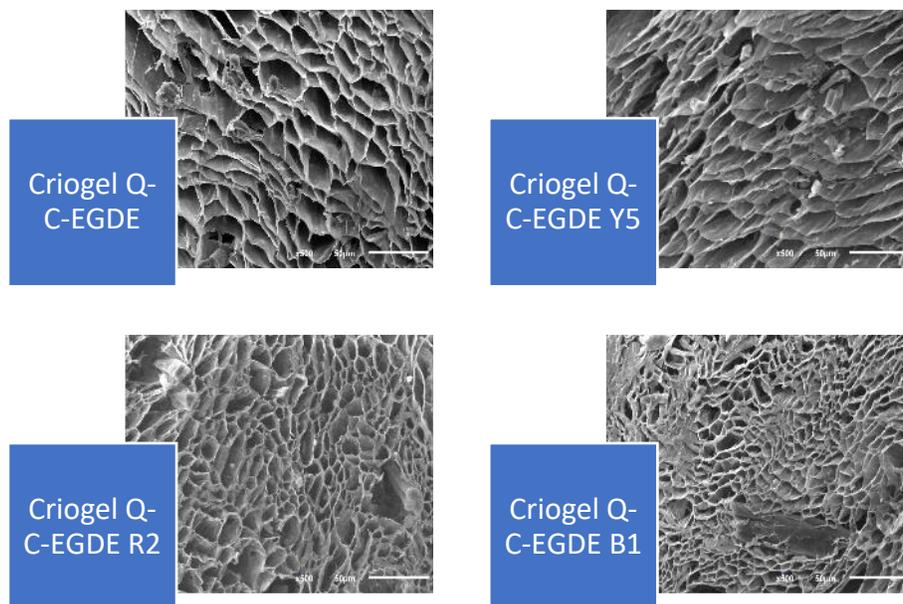


Figura 3.17 Comparación de la morfología del criogel Q-C-EGDE x500, 20 Kv, SPOT 50.

La comparación de la apariencia de la estructura interna del criogel Q-C-EGDE (Figura 3.17) permitió observar como la estructura porosa se mantiene estructuralmente y en general en buen estado, similar a las condiciones iniciales. También se observó que se modificaron los poros tal como se observó a pH alcalinos, esto atribuible al bloqueo de los poros por el desequilibrio de cargas, así como a la adsorción de colorantes, siendo probablemente las zonas que preservan las moléculas de color, distribuidas en toda la estructura interna de los criogeles.

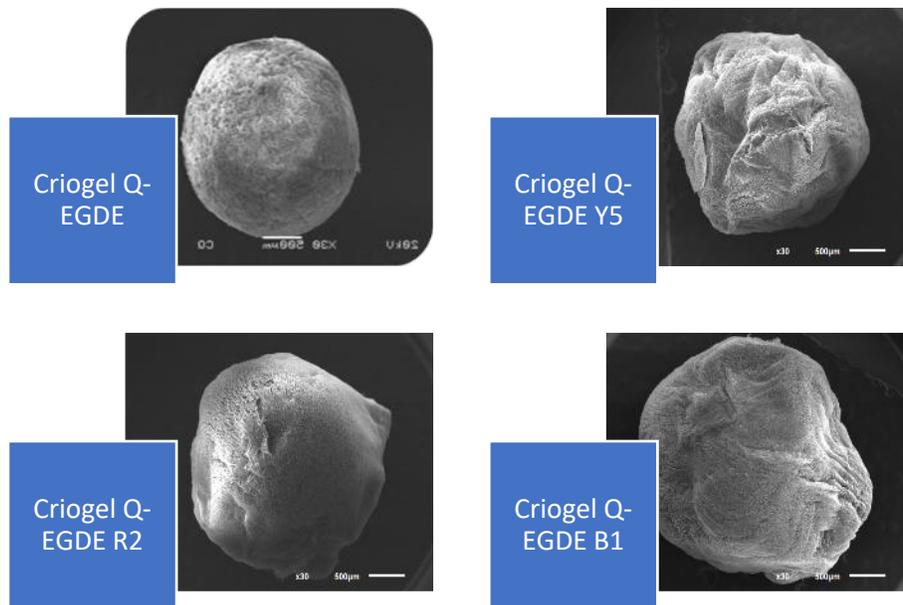


Figura 3.18 Comparación de la morfología del criogel Q-EGDE x30, 20 Kv, SPOT 50

La comparación de las vistas panorámicas de los criogel Q-EGDE permite apreciar que el colorante Y5 modifica más la estructura de los criogel debido a los cambios de diámetro durante los ciclos secuenciales de adsorción - desorción. Esto afecta en mayor proporción tal como se aprecia al Q-EGDE en comparación al Q-C-EGDE (Figura 3.18).

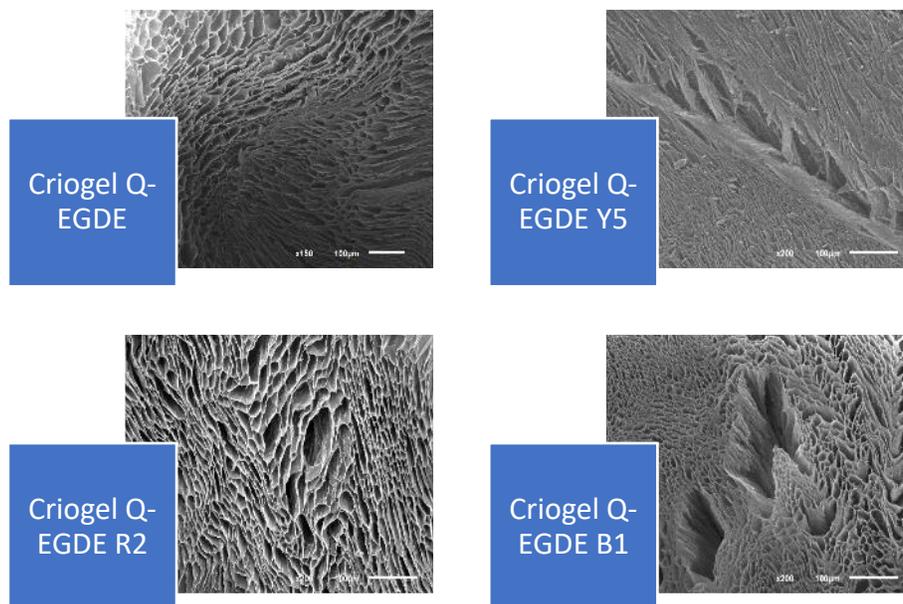


Figura 3.19 Comparación de la morfología del criogel Q-EGDE x150 a 200, 20 Kv, SPOT 50, SEI.

Tal como se observa en la figura 3.19, la estructura de los criogeles a base de quitosano, muestran fracturas estructurales, para los colorantes R2 y Y5, esto debido en principio a la alta densidad de cargas del criogel que interactúa con los colorantes en proporción al Q-C-EGDE, estos constantes cambios en la densidad de carga, generan que zonas del material a pesar del reforzamiento químico, rompa las paredes de algunos poros, esto puede deberse a que este criogel está constituido mayormente por un polisacárido totalmente elástico que permite mayores cambios en el diámetro de las esferas del criogel que probablemente no sucedan de manera homogénea en el criogel (Kyzas, Lazaridis, & Kostoglou, 2012; Zhu & Bratlie, 2018), aunque el criogel presente este daño, sólo es pequeñas zonas que no afectan la estructura general del mismo, preservando la estructura porosa que permite la adsorción.

3.2.6 Análisis de área superficial BET

El análisis instrumental realizado a las muestras mediante la ecuación de BET haciendo énfasis en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, muestra que las áreas superficiales obtenidas por los materiales son mayores para el criogel Q-EGDE en comparación con el criogel Q-C-EGDE, los valores de área específica fueron de 40.92 m³/g y 10.22

m³/g respectivamente, en relación con el tamaño de poro este presenta valores similares para ambos materiales.

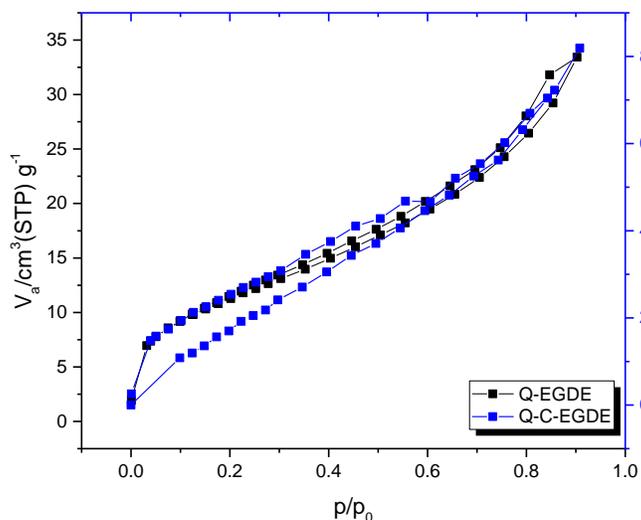


Figura 3.20 Isothermas de fisiorción en la para la determinación BET a) Q-C-EGDE b) Q-EGDE

La conformación geométrica de las isoterma de adsorción de gases mostradas en la Figura 3.20, es similar a la isoterma de adsorción tipo 2, típica de los materiales no porosos o de adsorbentes macroporosos; el ciclo de histéresis muestra ser similar al tipo H4, característica de materiales que contienen poros en forma de rendija muy estrecha, como los carbones activados, se observa un límite de adsorción a presiones relativas elevadas (Atkins & De Paula, 2008; Mel’gunov & Ayupov, 2017; Vakili et al., 2014).

Los valores obtenidos (Tabla 3.7) son mayores a los obtenidos con anterioridad en el material sintetizado por Arcos-Arévalo et al., 2016, que obtuvo áreas de 11.353 m²/gramo y de García-González et al., 2014 de 6.9 m²/gramo.

Tabla 3.6 Resultados de área específica obtenidas para los materiales

Propiedad	Unidades	Q-C-EGDE	Q-EGDE
a _{s,BET}	m ² /g	10.22	40.92
Volumen de poro	cm ³ /g	0.01267	0.051703
Diámetro medio de poro	Nm	4.9592	5.054

3.2.7 Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Con el fin de corroborar la estructura molecular y grupos funcionales de los criogeles a base de quitosano y de los colorantes utilizados, se les realizó un análisis mediante espectroscopia infrarroja. Las bandas características de los solutos las cuales les permite interactuar los adsorbentes a base de quitosano se muestran en la Figura 3.21.

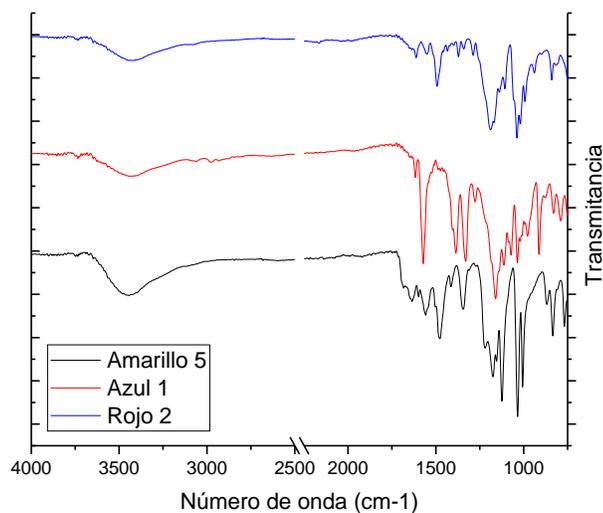


Figura 3.21 Análisis FTIR de los colorantes usados

Se registró la presencia de picos en 1140 y 612 cm^{-1} a lo cual puede atribuirse a los enlaces $\text{S}=\text{O}$ y $\text{S}-\text{O}$ respectivamente correspondientes a los grupos de ácido sulfónico del colorante (Figura 3.6). ((Munagapati et al., 2017; Silva et al., 2012)). En la zona de 500 a 1100 cm^{-1} se localizan los picos característicos de los anillos del tipo bencénico presente en cada molécula del colorante (Skoog et al., 2018)

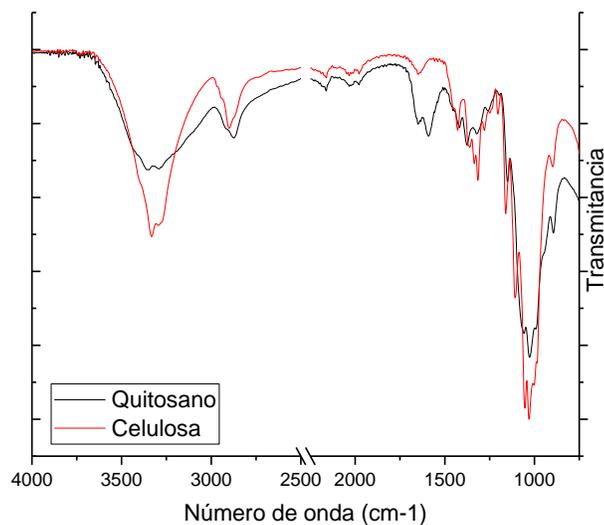


Figura 3.22 Análisis FTIR de los componentes del criogel

En estos espectros; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se distinguen dos zonas de variación de bandas características, entre las moléculas de celulosa y quitosano, una de ellas a 1314 cm^{-1} correspondiente al grupo metilo, que se encuentra unido a los anillos glucosídicos que conforman tanto a la celulosa y al quitosano, de igual manera a los 1585 cm^{-1} se registra una variación correspondiente al enlace C=O mayormente presente en la celulosa correspondiente al radical carbonilo de la β -D-glucosa presente en mayor proporción, a 2890 cm^{-1} se localiza para el quitosano el pico correspondiente al estiramiento de enlaces N-H (Barbosa et al., 2017; Brugnerotto et al., 2001).

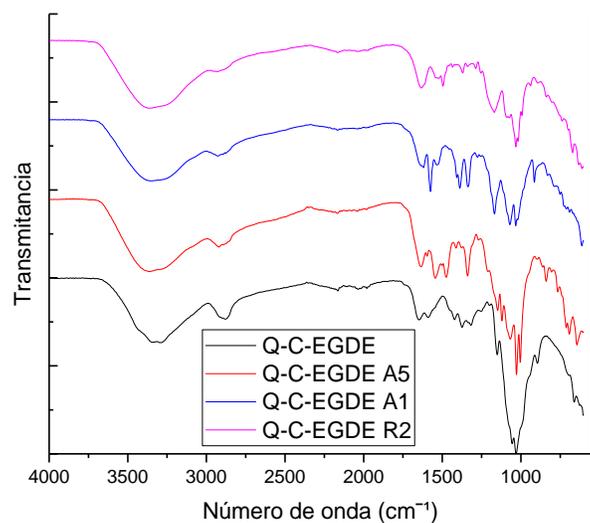


Figura 3.23 Análisis FTIR criogel Q-C-EGDE con cada colorante

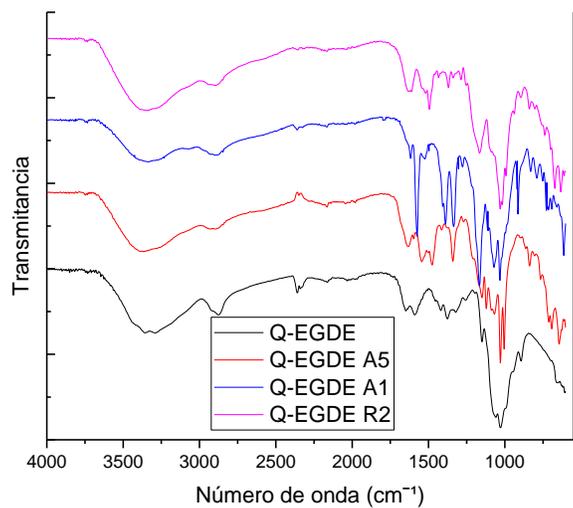


Figura 3.24 Análisis FTIR criogel Q-EGDE con cada colorante

Tal como se observa al comparar los espectros del material sin sorber y sorbido (Figura 3.23 y Figura 3.24) se nota una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a los enlaces C-N y N-H en la región de 1450 cm^{-1} , atribuible a que estos sitios son los ocupados por el colorante al depositarse en la superficie del criogel.

El desplazamiento en las bandas en el rango de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces N-H y O-H, y el cambio en el número de picos en la región y su huella digital de las aminas primarias a secundarias en 1060 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} entre entre el material con el criogel con colorante sorbido y sin este, hacen suponer la interacción del grupo sulfonato del colorante con el grupo amino del quitosano (Skoog et al., 2018)

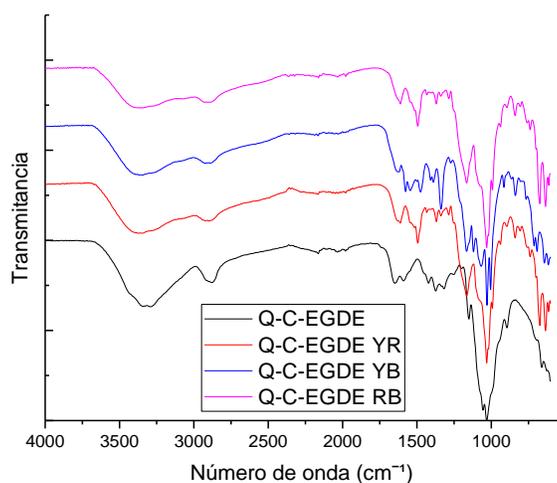


Figura 3.25 Análisis FTIR criogel Q-C-EGDE con mezclas binarias sorbidas

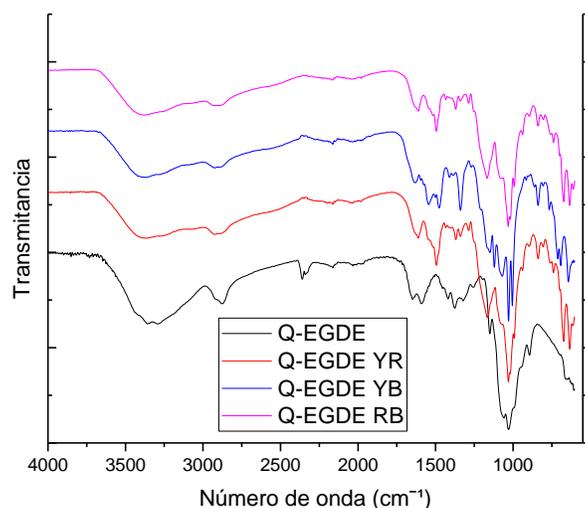


Figura 3.26 Análisis FTIR criogel Q-EGDE con mezclas binarias sorbidas

El espectro de FTIR de los criogeles, sin colorante y con colorante sorbido en la superficie se muestra en la Figura 3.25 y 3.26, en el cual se destacan bandas características del quitosano se encuentran las de 3350 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace N-H, a 3150 se localiza el pico atribuible al estiramiento del enlace O-H, además destacan las bandas atribuibles a amina, tal como el estiramiento del enlace C-N localizado en 1450 cm^{-1} , las deformaciones angulares a 1075 cm^{-1} correspondientes relacionadas a la flexión de los grupo amino, a 680 existe el pico característico del enlace N-H (Dotto et al., 2016); a la longitud de onda de 1300 y 1450 cm^{-1} se localizan picos atribuibles al colorante, pues se intensifican en el criogel sorbido con los colorantes; en la banda correspondiente a 1155.1 cm^{-1} asignada al tipo de enlace C-O-C correspondiente a ésteres alifáticos $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ característicos del entrecruzante EGDE (Józwiak et al., 2017; Zhan hang Zhang et al., 2016).

3.2.8 Determinación del pKa de colorantes

La determinación del pKa teórico de cada colorante, se obtuvo usando un software para predicción de las propiedades químicas de las moléculas de ChemAxon; a continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada colorante, comparando los valores con los datos experimentales

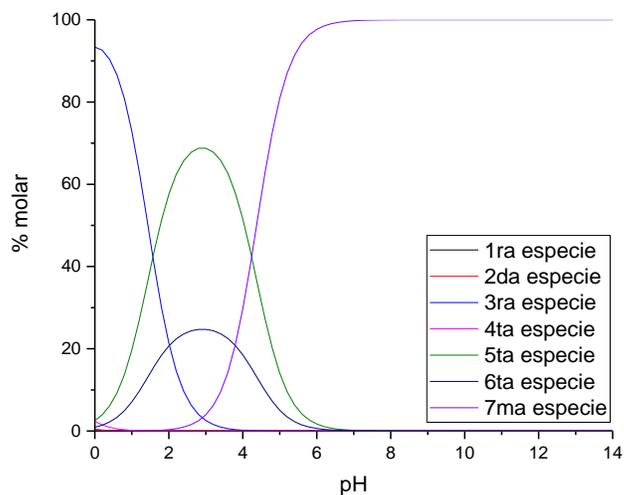
pKa Amarillo 5

Figura 3.27 Diagrama de especiación teórica del colorante Y5

Tal como se observa en la Figura 3.27 en el pH de trabajo 2.5, están en prevalencia 3 especies teóricas, siendo estas la 3ra, 6ta y 7ma, teniendo 2, 3 y 3 sitios aniónicos respectivamente en la estructura de las especies formadas a este pH.

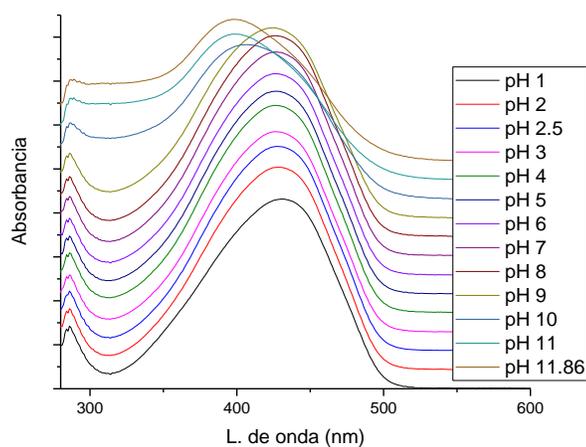


Figura 3.28 Barridos del colorante A5 a diferentes pH

Se puede observar en los resultados experimentales (Figura 3.28), no hay diferencia significativa entre los espectros obtenidos a valores de pH menores a 9, mientras que existe un desplazamiento a 409 nm en pH mayores a 9, por lo que se puede asumir que los grupos cromóforos del colorante se detectan en la misma longitud de onda de 426 nm a pesar de la formación de especies.

pKa Rojo 2

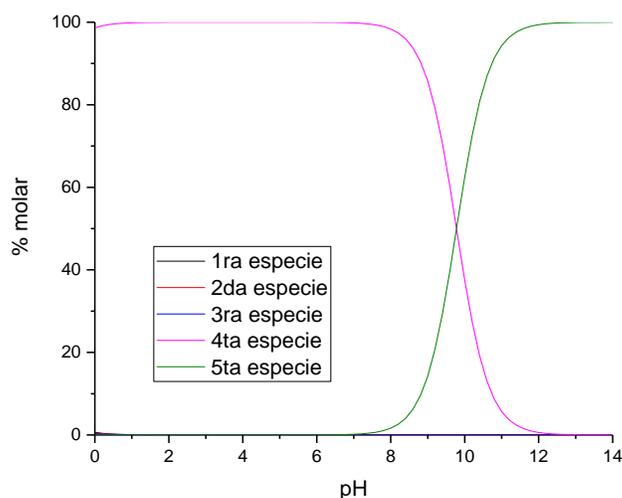


Figura 3.29 Diagrama de especiación teórica del colorante R2

Tal como se observa en la Figura 3.29 prevalece una sola especie en mayor proporción a un pH de 2.5 correspondiente a la 4ta especie, se observan 2 de los tres grupos sulfonatos cargados aniónicamente en la molécula del colorante asumiendo estos son los que interactúan con los grupos catiónicos del quitosano.

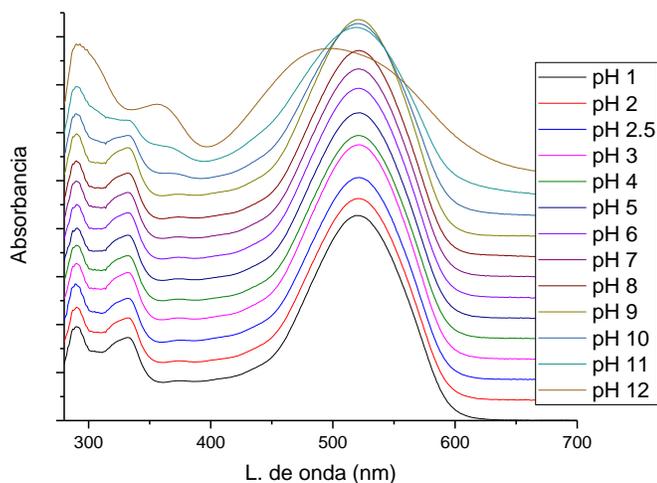


Figura 3.30 Barridos del colorante R2 a diferentes pH

Se puede observar en los resultados experimentales para el rojo 2 (Figura 3.30) que prevalece en el pH menores a 10 un solo pico; a partir de pH 11 y 12 en la longitud de onda de 371 se forma un nuevo pico de adsorción que en conjunto a el desplazamiento de la curva a 512 nm indicaría la formación de una variación en el grupo cromóforo, con lo cual el diagrama de especies corresponde adecuadamente a los datos experimentales.

pKa Azul 1

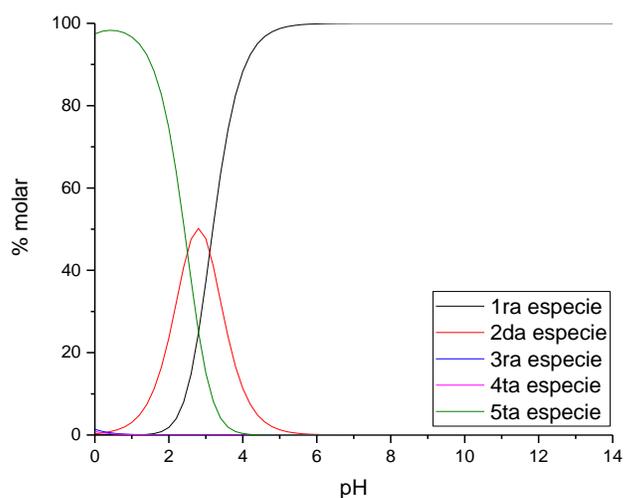


Figura 3.31 Diagrama de especiación teórica del colorante B1

En la figura, se observa en la Figura 3.31 en el pH de trabajo de 2.5 se encuentran presentes 3 especies del colorante siendo la 1ra, 2da y 5ta, teniendo los 3 grupos sulfonato aniónicos, favoreciendo que tenga interacción con los grupos catiónicos (NH_3^+) del quitosano, además uno de los enlaces dobles es reducido, generando carga catiónica y mayor flexibilidad de la molécula.

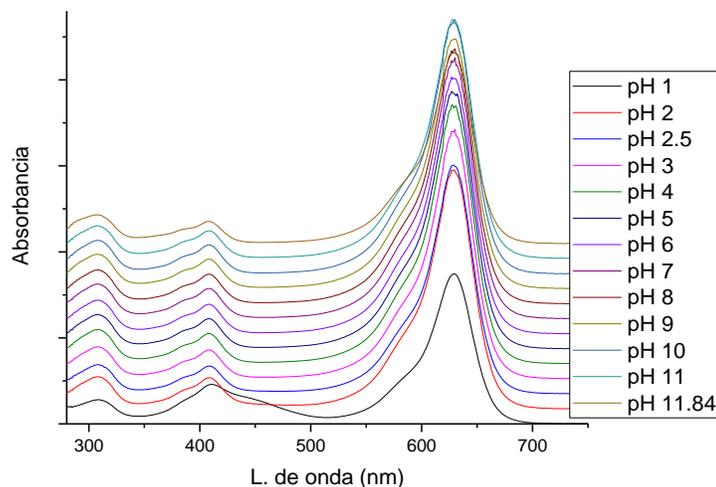


Figura 3.32 Barridos del colorante B1 a diferentes pH

Se observa que a la longitud de onda de 469 nm una variación en los barridos a pH de 1 (Figura 3.32) siendo que este disminuye al acercarse a pH de 2, es una respuesta habitual en la variación del grupo cromóforo, pues en pH mayores a 3 solo prevalece una longitud contaminante en 629 nm tal como muestran las especies teóricas.

3.3 Pruebas preliminares de adsorción

3.3.1 Metodología para la cuantificación de colorantes

Para la determinación de colorante en soluciones de usaron metodologías basadas en métodos estándar para determinación del color en aguas, de un solo colorante usando la ley de Lambert y Beer, mientras que para mezclas de colorantes en solución se usó el método descrito en el anexo B.

Para la identificación y cuantificación de los colorantes en soluciones de un colorante, se determinó siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.3.7, los cuales permitieron

corroborar las longitudes de onda de identificación de cada uno de los colorantes (Amarillo 5, Rojo 2 y Azul 1) y obtener su curva de calibración.

De los barridos generados a lo largo de las longitudes de onda de 200 a 900 nm., se determinaron las longitudes de onda características de cada colorante, 426 nm para el Amarillo 5, 520 nm para el Rojo 2 y 629 nm para el Azul 1, a partir de los datos a dichas longitudes de onda, se generaron curvas de calibración para cada uno de los colorantes, considerando el principio de Lambert y Beer, en la cual la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra.

Se observó dentro de las curvas de calibración de cada colorante, que la curva generada para cada uno de los colorantes tiene pendiente distinta siendo la del azul 1 la que tiene la mayor pendiente, la cual relaciona la medida que aumenta la absorbancia a medida que aumenta la concentración del colorante en solución más rápido en proporción al colorante amarillo 5 y rojo 2.

3.3.2 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

La determinación del efecto del pH inicial en la adsorción se llevó a cabo de acuerdo a la metodología establecida en el apartado 2.3.2, realizando las experimentaciones en sistemas de un solo componente y mezclas binarias.

3.3.2.1.1 Pruebas con un solo componente

Las pruebas se realizaron para los criogeles sintetizados Q-C-EDGE y Q-EGDE, las pruebas se realizaron para cada material y cada uno de los colorantes usados, en base a la metodología descrita en el apartado 2.3.2.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas del efecto de pH para el criogel Q-C-EGDE, similar a lo obtenido para el Q-EGDE, en la adsorción de los tres colorantes usados

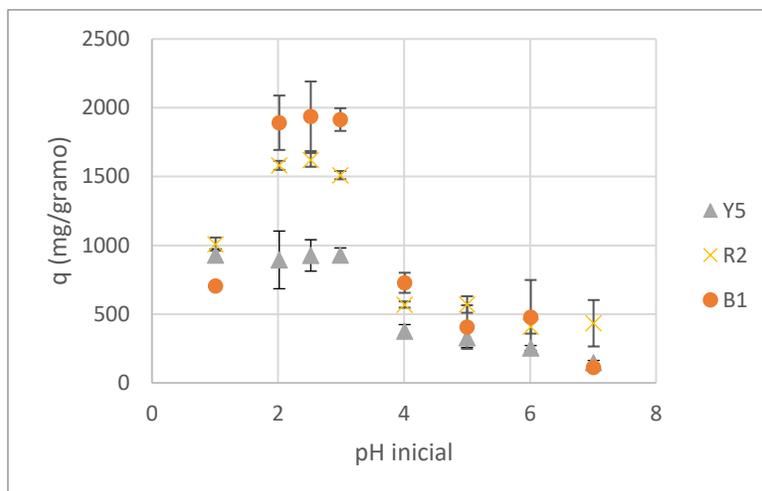


Figura 3.33 Efecto del pH en la adsorción, comparación de la adsorción de los 3 colorantes sobre el criogel Q-C-EGDE

En la Figura 3.33, se observa el comportamiento de adsorción de los colorantes el cual es similar para ambos materiales, debido a esto solo se presenta una gráfica, los colorantes son absorbidos en mayor cantidad en el rango de valores de pH de 2-3 para ambos materiales.

La adsorción es favorecida hacia el criogel Q-EGDE sobre el Q-C-EGDE, atribuyéndose a la presencia de la celulosa, la cual implica la reducción en la proporción de la presencia de grupos funcionales amino $[\text{NH}_3^+]$.

Para el colorante B1, se observó que este colorante se absorbe en cantidad mayor que R2 y Y5, en medios ácidos, favoreciendo al Q-EGDE sobre el Q-C-EGDE, el pH tiene una tendencia a aumentar con respecto al valor inicial en rangos por encima del pH 3 y disminuye hasta estabilizar en pH 7.

Diversos autores concuerdan con que la influencia del pH se puede explicar por la protonación de los grupos amino; los grupos sulfonato de los colorantes son altamente atraídos por estos grupos protonados. En condiciones de pH neutro o cercanos a este, los grupos se encuentran desprotonados, por lo que la atracción de los grupos sulfonato es menor (Szygula et al., 2008; Szygula et al., 2009).

Al comparar los efectos de pH de los tres colorantes, pruebas realizadas de manera individual, contrastadas para comparar la adsorción de los 3 colorantes con el efecto de pH, se aprecia que el orden de afinidad de adsorción es B1>R2>Y5, siendo que el número de grupos sulfonato parece intervenir en la afinidad (B1:3, R2:3, Y5:2); el tamaño de molécula es comparable con la capacidad de adsorción de los colorantes siendo los pesos moleculares de los colorantes (B1:792.85, R2:604.5 Y5:534.4 gramos/gmol) B1>>R2>Y5..

3.3.2.1.2 Mezclas binarias de colorantes

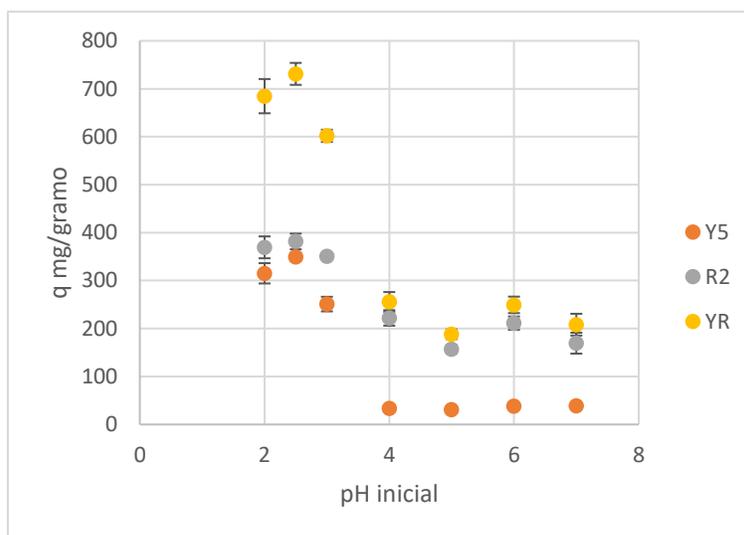


Figura 3.34 Efecto de pH en la adsorción de YR, con el criogel Q-C-EGDE

Se muestra uno de los efectos del pH en muestras binarias (Figura 3.34), siendo al igual que las pruebas de un solo colorante que el pH 2-3 es la cual obtienen las capacidades de adsorción más altas; al realizar la comparación de cada colorante, de igual manera, se aprecia que el colorante rojo 2 sorbe en mayor proporción del colorante amarillo 5, dentro de los análisis realizados para las diferentes mezclas binarias, se observó un ligero incremento en la capacidad de adsorción del amarillo 5 sobre el azul 1. Para la mezcla entre los colorantes azul 1 y rojo 2, se observa que sorben de manera similar.

Al comparar los resultados obtenidos con los 2 criogeles se observa que el criogel Q-EGDE sorbe en mayor proporción que el Q-C-EGDE tal como en las pruebas individuales, sin embargo las capacidades máximas de adsorción se han visto disminuidas en las mezclas, debido a la competencia de los colorantes por ocupar los grupos funcionales disponibles, pues para el criogel Q-EGDE se obtuvieron capacidades de 1621.39 y 1938.27 mg/gramo

para el rojo 2 y azul 1 respectivamente mientras que, las obtenidas en mezcla binarias RB es menor de 1247.77 mg/gramo. Similares resultados se obtuvieron para el criogel Q-C-EGDE en el que en pruebas individuales mostraron capacidades de 988.23 y 1237.35 mg/gramo para el rojo 2 y azul 1 respectivamente, en comparación para las mezclas binarias se obtuvo 772.36 mg/gramo en el pH de 2.5 que parece favorecer la adsorción de igual manera que en pruebas de un solo componente.

En la comparación de adsorción se precia que el colorante rojo 2 sorbe en mayor proporción al azul 1; este comportamiento es similar para las diferentes mezclas, en las cuales parece favorecer la mayor adsorción al colorante con la molécula de menor peso molecular en la mezcla teniendo para las mezclas que las capacidades de adsorción son

En las mezclas binarias de colorantes, las diversas moléculas entran en competición por los grupos funcionales disponibles y el tamaño de molécula puede favorecer que esta se deposite en mayor proporción tal como sucede en las pruebas anteriormente mostradas siendo este comportamiento presentado para $R2 < Y5$, $Y5 < B1$ y $R2 < B1$, debido probablemente a que a menor tamaño de molécula menor será el impedimento de difusión de las moléculas en la red porosa del criogel.

3.3.2.2 Pruebas de efecto de pH con interferentes

La presencia de iones disueltos en el agua implica una fuerza impulsora en cuanto a transporte de masa se refiere, pues los componentes disueltos en el agua pueden aumentar la afinidad de los colorantes hacia la solución como al adsorbente.

A continuación, se presentan los resultados del efecto de interferentes en la adsorción de colorantes sintéticos sobre criogeles a base de quitosano Q-EGDE Y Q-C-EGDE a diferentes pH's.

Interferente en dosis de 0.5, 1.5 y 3 g/L

a) NaCl

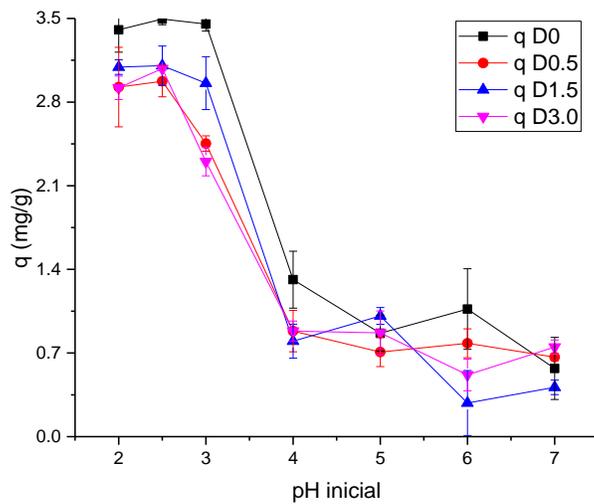


Figura 3.35 Efecto de NaCl en la adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE

b) Na_2CO_3

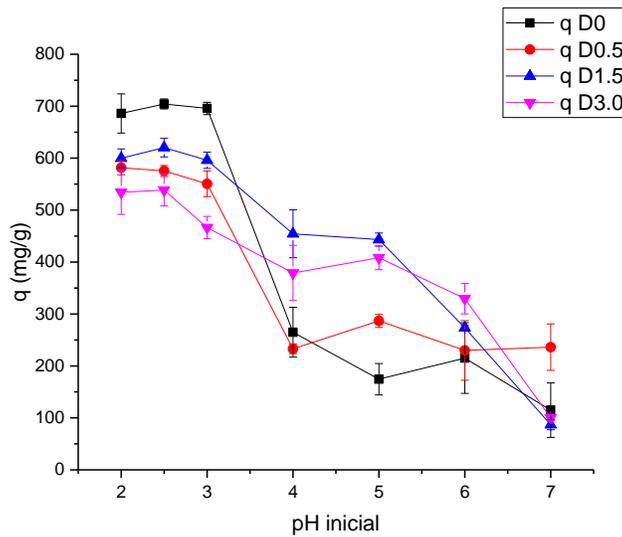


Figura 3.36 Efecto de Na_2CO_3 en la adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE

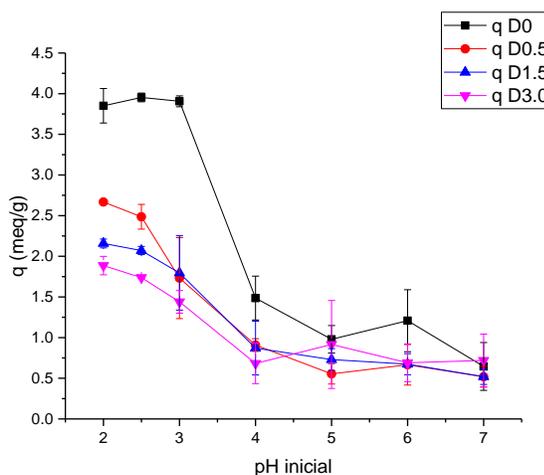
c) Na_2SO_4 

Figura 3.37 Efecto de Na_2SO_4 en la adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE

Tal como se puede observar (Figuras 3.35 a 3.37), para el criogel Q-C-EGDE la presencia del NaCl genera la disminución en la capacidad de adsorción de 11.87 % a pH ácidos y en rango cercano al neutro no presenta gran variación. Y se incrementa la capacidad de adsorción para Na_2CO_3 al 23.52 % y para el Na_2SO_4 de 56.03 %, haciéndose notar que la polaridad de las moléculas parece ser el indicador del nivel de interferencia en rangos ácidos.

El Na_2CO_3 presentó un incremento de hasta 105.98 % la capacidad de adsorción en rangos de pH entre 4 y 6 alcanzando hasta 4.08 meq/g con respecto al mismo valor sin Na_2CO_3 . Este efecto se repite para el resto de los colorantes, sin embargo

Para el R2 se puede observar, se presenta una pérdida en la capacidad de adsorción de 34.86, 29.97 y 53.16 %, respectivamente para NaCl, Na_2CO_3 y Na_2SO_4 respectivamente en pH ácidos, en la cual el sodio NaCl parece interferir en mayor medida que el carbonato.

En rango cercano al neutro se destaca el incremento en la capacidad de adsorción del 10.73, 31.03 y 1.64 % respectivamente para NaCl, Na_2CO_3 y Na_2SO_4 , siendo que el Na_2SO_4 prácticamente no interfiere en este rango.

Mientras que para el colorante B1, en los valores de pH del rango 2-2.5 se presenta una pérdida en la capacidad de adsorción de hasta 60.29, 54.76 y 92.74 % respectivamente para NaCl, Na₂CO₃ y Na₂SO₄ siendo el NaCl y Na₂CO₃ pérdidas similares y observándose una gran interferencia por la presencia del Na₂SO₄.

En el rango de pH 4-7 no se presenta un gran efecto para alguna de las sales, todas tienen comportamientos similares sin interferencia, este efecto es resumido en las tablas 3.7 y 3.8.

Tabla 3.7 Porcentaje máximo de incremento o decremento en la adsorción de colorantes por el criogel Q-C-EGDE por la presencia de iones interferentes.

	A5			R2			B1		
	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
	pH 2.5								
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
%	11.88	23.53	56.03	34.87	29.97	53.16	60.30	54.76	92.75
	pH 4-7								
	↓	↑	↓	↑	↑	↑	↓	↓	↓
%	-0.05	1.06	-0.24	30.73	31.03	1.64	-0.35	-0.04	-0.64

Tabla 3.8 Porcentaje máximo de incremento o decremento en la adsorción de colorantes por el criogel Q-EGDE por la presencia de iones interferentes.

	A5			R2			B1		
	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
	pH 2.5								
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
%	26.18	25.42	46.42	45.97	37.04	67.19	43.06	35.71	93.31
	pH 4-7								
	↑	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↓
%	63.03	71.57	29.08	103.80	-0.17	11.93	34.17	32.81	-39.03

En forma general el Na₂SO₄ presenta la mayor interferencia con la adsorción de los 3 colorantes para los dos materiales; el colorante azul 1 presenta una alta sensibilidad a la adición de iones interferentes mientras que el Na₂CO₃ y NaCl favorecen la adsorción en rangos de pH de 4 a 7 para el amarillo 5 y rojo 2.

Esta interferencia debido a la presencia de iones apoya la idea de un mecanismo de adsorción por intercambio iónico en el cual interfiere la polaridad de la molécula y la capacidad de esta para ser desplazada por una de mayor afinidad.

3.3.3 Efecto de la concentración inicial de los colorantes en la adsorción.

Las pruebas realizadas para el efecto de la concentración inicial se presentan de acuerdo a la metodología establecida en el apartado 2.4.3.

Se muestra una de las gráficas de efecto de concentración inicial que muestra el efecto del colorante azul 1 y los 2 criogeles sintetizados (Figura 3.38)

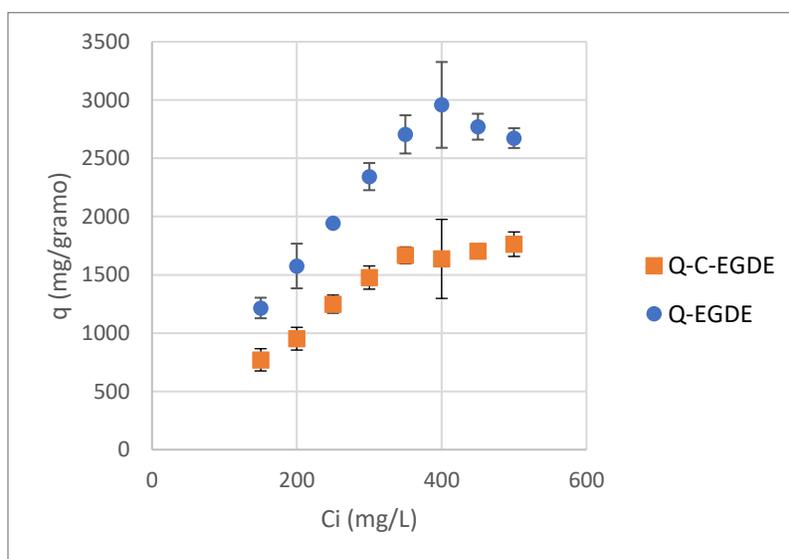


Figura 3.38 Efecto de la concentración inicial, comparación para el colorante B1

Para el Y5, se observó que el criogel Q-EGDE presenta una mayor capacidad de adsorción en comparación de Q-C-EGDE, obteniéndose capacidades de adsorción para el colorante de 1301.41 y 965.54 mg/gramo respectivamente al saturarse el material.

El colorante R2 se sorbe mejor para el criogel Q-EGDE reteniéndose en mayor proporción 1297.78 > 883.93 mg/gramo en comparación con el criogel Q-C-EGDE.

Las capacidades de retención del colorante azul 1 son mayores a la de los colorantes R2 y Y5, al comparar la adsorción obtenida de los criogeles a base de quitosano, esto puede

atribuirse a su disposición de grupos funcionales y una carga parcial positiva, identificada en la sección 3.2.8, lo cual podría facilitar que las moléculas del colorante se difundan dentro de los criogeles a base de quitosano y se fijen dentro del material adsorbente, siendo que el criogel Q-EGDE tiene mayor capacidad de adsorción en comparación del Q-C-EGDE (2771.14 >> 1763.07 mg/gramo).

Al comparar las capacidades de adsorción de los 3 colorantes en los criogeles Q-C-EGDE se encuentra que el orden en que los colorantes presentan mayor capacidad de adsorción es B1 > Y5 > R2.

Este comportamiento solo se puede atribuir a la disposición en el espacio de los grupos sulfonato, pues la mejor distribución de los grupos funcionales a lo largo de la molécula parece favorecer la adsorción de los colorantes independientemente del tamaño molecular de estos (Regti et al., 2017b).

La relación masa volumen considerada como óptima dentro de las pruebas fue la de 250 mg/L de concentración de los colorantes en disolución para los dos colorantes pues permite llegar a remociones entre 70 y 80 % siendo que permite analizar la adsorción con el efecto mínimo de la transferencia de masa sin llegar a la remoción completa del colorante.

3.4 Cinéticas de adsorción

Se realizaron pruebas siguiendo los parámetros de pH óptimos y concentración inicial obtenidos con anterioridad para pruebas de un solo componente y mezclas binarias, pH 2.5 y concentración inicial de 250 mg/L de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 2.5.

A partir de las lecturas del sobrenadante del colorante residual de las muestras a diferentes tiempos tal como se indica en la metodología propia para cinéticas, se obtuvieron los siguientes datos para cada colorante y cada material a las tres temperaturas desarrolladas, 10, 30 y 50 °C.

3.4.1 Monocomponente

En la figura 3.40 se muestra las cinéticas de adsorción del colorante amarillo a las temperaturas de 10, 30 y 50 °C para los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE respectivamente.

Las capacidades de adsorción del colorante Y5 tiene poca influencia de la temperatura siendo que las pendientes de las curvas el comienzo es similar para las 3 temperaturas, alcanzando el equilibrio a las 32 horas obteniendo capacidades al equilibrio de 719.68, 725.9 y 771.11 mg/gramo a las respectivas temperaturas 10, 30 y 50 °C

El criogel Q-EGDE presenta un pequeño efecto en la pendiente inicial de la curva de la cinética con respecto a la temperatura siendo que a las diferentes temperaturas alcanza el equilibrio de adsorción a las 24 horas alcanzando valores de 1230.9, 1303.7 y 1462.2 mg/L a las respectivas temperaturas.

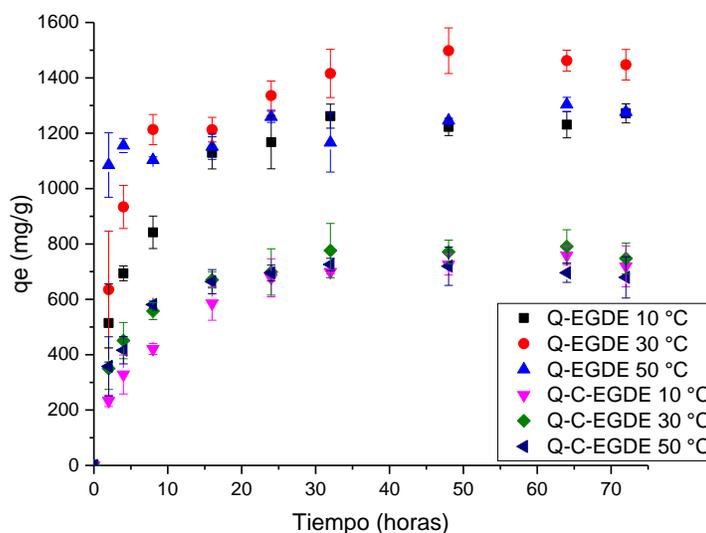


Figura 3.39 Cinética de adsorción Y5, comparativo entre materiales

En comparación de los materiales tal como se presenta en la figura 3.39 se hace notar que al igual que en efecto de la concentración inicial el criogel Q-EGDE presenta mayores capacidades de adsorción, y las cinéticas tienen un ligero efecto con la temperatura siendo que alcanza el equilibrio en menor tiempo en comparación al Q-C-EGDE (24<32 horas)

El colorante rojo 2 se comportó de manera similar presento poca diferencia con efecto de la temperatura alcanzando el equilibrio a las 32 horas para Q-C-EGDE alcanzando capacidades de 841.21, 730.10 y 680.1 mg/gramo a las respectivas temperaturas de 10, 30 y 50 °C

El criogel Q-EGDE, al igual que para el colorante amarillo 5 aparentemente modifica las pendientes iniciales de la cinética de adsorción con el cambio de temperatura, el tiempo de equilibrio es de 24 horas alcanzando capacidades de 1251.9, 1362.6 y 1382.33 mg/ gramo a las respectivas temperaturas de 10, 30 y 50 °C.

La comparación de las cinéticas R2 para los 2 materiales obteniendo resultados similares el Q-EGDE sorbe en mayor proporción y los tiempos de equilibrio son de 32 y 24 horas respectivamente para el Q-C-EGDE y Q-EGDE

Las cinéticas de adsorción del colorante azul tienen un pequeño efecto con la temperatura pues a las diferentes temperaturas se obtienen diferentes valores de capacidad de adsorción al equilibrio 1367.95, 1507.77 y 1574.65 para las respectivas temperaturas 10, 30 y 50 °C, alcanzando el equilibrio a las 32 horas.

Tabla 3.9 Resumen de tiempos de equilibrio de adsorción de cada colorante por cada uno de los materiales

		Q-C-EGDE			Q-EGDE		
		Y5	R2	B1	Y5	R2	B1
10 °C	teq (h)	32	32	24	32	24	24
	qe (mg/g)	757.76	749.36	1507.77	1362.48	1396.44	2275.26
30 °C	teq (h)	24	16	24	24	16	16
	qe (mg/g)	790.68	841.21	1461.06	1498.14	1395.41	2138.64
50 °C	teq (h)	24	24	32	4	24	8
	qe (mg/g)	736.45	738.43	1574.77	1303.72	1419.63	1953.18

Se puede observar en la tabla 3.9, que el colorante amarillo 5 es mayormente adsorbido a temperaturas de 30 °C para ambos materiales, el colorante rojo 2 es sorbido en mayor medida a 30 °C para el criogel Q-C-EGDE y a 50 °C para el criogel Q-EGDE, el colorante azul 1 tiene efectos inversos para los 2 materiales mientras que el criogel Q-C-EGDE sorbe en mayor medida a temperaturas de 50 °C y el criogel Q-EGDE para la temperatura de 10 °C.

Las velocidades de adsorción en las primeras horas son rápidas, representado por la pendiente en observadas en la gráfica, lo cual permite alcanzar el equilibrio de adsorción para

los criogeles a base de quitosano, Q-EGDE de 8, 16 y 24 horas a las respectivas temperaturas, mientras que para el Q-C-EGDE el tiempo de equilibrio es similar para las 3 temperaturas alcanzando el equilibrio a las 32 horas.

3.4.2 Mezclas binarias

Para mezclas binarias se muestra el efecto en la adsorción para la mezcla YR, para uno de los criogeles Figura 3.40; el comportamiento fue similar para las diferentes mezclas y diferentes materiales (Tabla 3.10).

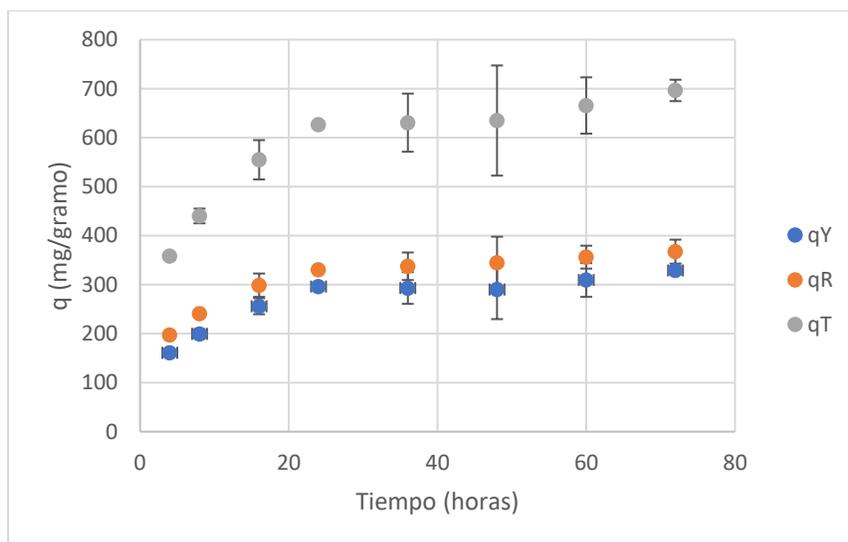


Figura 3.40 Cinética de adsorción Q-C-EGDE mezcla YR a 30 °C

El comparativo de las cinéticas binarias a las tres temperaturas permitió observar que el efecto de la temperatura es mínimo, afecta únicamente en las pendientes de la cinética alcanzando el equilibrio a las 24 horas para las 3 temperaturas y obteniendo capacidades lo cual indica que para los criogeles sintetizados son afectados en menor medida por la temperatura.

Tabla 3.10 Resumen de tiempos de equilibrio de adsorción (Bi componente)

		Q-C-EGDE			Q-EGDE		
		YR	YB	RB	YR	YB	RB
10 °C	teq (h)	24	32	32	32	24	24

		Q-C-EGDE			Q-EGDE		
		YR	YB	RB	YR	YB	RB
	q _e (mg/g)	603.4	745.2	759.4	909.2	1092.6	1125.6
30 °C	teq (h)	24	24	24	24	24	24
	q _e (mg/g)	630.6	746.3	781.6	967.2	1157.9	1127.6
50 °C	teq (h)	24	24	24	24	24	24
	q _e (mg/g)	687.9	764.4	718.4	994.2	1165.2	1156.15

El comportamiento de mezclas binarias mostró en la tabla 3.10 que las capacidades se ven disminuidas por el efecto de competición de los grupos funcionales y la interacción de los colorantes en la superficie del criogel con los colorantes en disolución, los tiempos de equilibrio no se vieron afectados, son similares a los obtenidos en las pruebas de un solo componente, en algunos colorantes sorben más rápido que otros, aunque la tiene gran diferencia en este sentido el orden de adsorción de manera general es R2>Y5>B1.

3.4.3 Efecto de pH en la velocidad de adsorción

Se analizó el efecto del pH en la cinética de adsorción en la cual se mostró que la capacidad y velocidad de ionización influyen en los tiempos en alcanzar el equilibrio de adsorción tal como se muestra en la figura 3.41, que presenta una de las cinéticas realizadas.

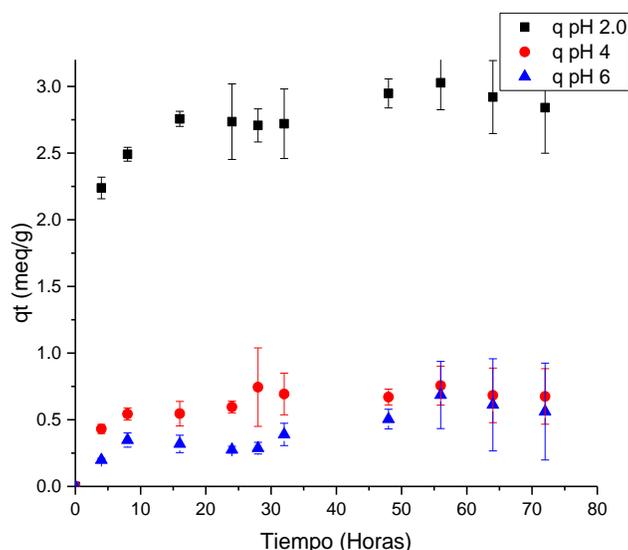


Figura 3.41 Cinética de adsorción a pH 2, 4 y 6 para Y5

Los tiempos de equilibrio obtenidos de las cinéticas de adsorción correspondientes para cada colorante se presentan en la tabla 3.11; se observa como su valor incrementa inversamente al pH para el criogel Q-C-EGDE.

Tabla 3.11 Efecto del pH en los tiempos de equilibrio de adsorción.

pH	Tiempo de equilibrio (Horas)		
	A5	R2	B1
2.0	16	16	8
2.5	24	16	16
4.0	32	32	32
6.0	32	48	32

Se observa en la Tabla 3.11 que a concentraciones bajas iones hidronio las velocidades de adsorción son menores teniendo una relación directa con la cantidad de protones que reaccionan con el quitosano, siendo la concentración al igual que para colorantes un factor que favorece la adsorción, debido a los mecanismos de transferencia de masa y de difusión de iones en los poros del criogel.

Esto corresponde a lo esperado debido al peso molecular de la molécula que puede implicar mayor dificultad de difusividad de estas en los poros del criogel para corroborarlo se consideró ajustar al modelo de transferencia de masa: Modelo matemático de Crank para 4 parámetros, usando la siguiente expresión:

$$q_t = q_e \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\frac{1}{1^2} e\left(\frac{-D_e 1^2 \pi^2 t}{r^2}\right) + \frac{1}{2^2} e\left(\frac{-D_e 2^2 \pi^2 t}{r^2}\right) + \frac{1}{3^2} e\left(\frac{-D_e 3^2 \pi^2 t}{r^2}\right) + \frac{1}{4^2} e\left(\frac{-D_e 4^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \right] \right]$$

Los resultados de este ajuste se muestran en la tabla 3.13, de igual manera se obtuvieron las difusividades moleculares de los colorantes en agua, mostrados en la tabla 3.12, las cuales dependen para los respectivos volúmenes moleculares considerando las condiciones de sorción a 30 °C.

Tabla 3.12 Resumen de parámetros de Ajuste al modelo de Crank para las cinéticas de adsorción de Y5 sobre el criogel Q-C-EGDE

	pH 2	pH 2.5	pH 4	pH 6
Modelo de Crank	q _e =2.82872	q _e =3.93119	q _e =0.70379	q _e =0.64296
	D _e =1.40153E-9	D _e =3.3281E-10	D _e =7.60054E-10	D _e =2.49533E-10
	R ² =0.9650	R ² =0.9697	R ² =0.9643	R ² =0.9425

Tabla 3.13 Difusividad molecular de colorantes en agua (@ 30°C)

	V _A m ³ /kgmol	D _{AB} (Wilke-Chang) m ² /s	D _{AB} Stokes-Einstein m ² /s
Azul 1	0.6194	3.6303×10 ⁻¹⁰	3.9634×10⁻¹⁰
Amarillo 5	0.33324	5.2659×10⁻¹⁰	4.8731×10 ⁻¹⁰
Rojo 2	0.38079	4.8609×10⁻¹⁰	4.6612×10 ⁻¹⁰

Al comparar los valores obtenidos de difusividad efectiva y al compararlo con los datos obtenidos para difusividad molecular (Tabla 3.13) de los colorantes en agua (@ 30 °C), observamos que el valor $D_{AB} > D_e$ lo cual indica que la velocidad de difusión del colorante dentro del criogel es menor a la del líquido, esto debido a las interacciones que pueden existir en la pared del criogel y las moléculas de colorantes.

Al analizar el efecto del pH sobre la difusividad es notable que esta baja a pH asidos, debido a la gran cantidad de cargas disponibles, las cuales tienden a cerrar las paredes de los poros, tal como se mostró en la sección 3.3.4

3.4.4 Ajuste matemático

El ajuste de los datos a modelos matemático empíricos, permite asumir el comportamiento de la adsorción en base a consideraciones y análisis previamente realizadas dentro de los estudios de equilibrio.

3.4.4.1 Ajuste de cinéticas monocomponente

Con los datos experimentales obtenidos mediante la metodología descrita en el apartado 2.4 se ajustó los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich, y sus respectivas ecuaciones (1, 2 y 3), los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14 Resumen de parámetros de ajuste a modelos matemáticos a cinéticas de adsorción del Y5 con el criogel Q-C-EGDE

Amarillo 5 Q-C-EGDE		Ho	Lagergren	Elovich
Temperatura (°C)	10	$q_e=813.46657$ $K_2=2.04382E-4$ $R^2=0.9915$	$q_e=720.16178$ $K_1=0.12709$ $R^2=0.9804$	$\alpha=368.2461$ $\beta=0.00657$ $R^2=0.9808$
	30	$q_e=808.41897$ $K_2=4.0573E-4$ $R^2=0.9916$	$q_e=742.89138$ $K_1=0.22778$ $R^2=0.9667$	$\alpha=1352.06648$ $\beta=0.00817$ $R^2=0.9808$
	50	$q_e=744.84375$	$q_e=695.10808$	$\alpha=2627.79214$

		$K_2=5.5278E-4$ $R^2=0.9860$	$K_1=0.2640$ $R^2=0.9800$	$\beta=0.00999$ $R^2=0.9535$
--	--	---	------------------------------	---------------------------------

Los parámetros obtenidos para el criogel Q-C-EGDE y el colorante Y5 mostrados en la tabla 3.14 presenta que el modelo de Ho o pseudo segundo orden es al que mejor ajustan para las 3 temperaturas.

Para los datos obtenidos del ajuste matemático a modelos matemáticos de cinética para el criogel Q-EGDE y colorante Y5 es ajustado al modelo de pseudo segundo orden para temperaturas de 10 y 30 °C, para 50 °C, el modelo dominante es el de Elovich.

Los parámetros obtenidos para el criogel Q-C-EGDE y el colorante R2 mostrados en la ajusta al modelo de Ho (pseudo segundo orden).

Los datos generados por la cinética de adsorción de los colorantes Y5, R2 y B1 en criogeles sintetizados son mayormente ajustados por el modelo de Ho (pseudo segundo orden) el cual asume que la velocidad de adsorción depende de la capacidad de adsorción en el equilibrio y no de la concentración del adsorbato; así como también supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del material sorbente, es decir que una molécula requiere más de un sitio activo para adsorberse (Arcos-Arévalo et al., 2016).

3.4.4.2 Ajuste de cinéticas Bicomponente

Con los datos experimentales obtenidos mediante la metodología descrita en el apartado 2.5 para mezclas binarias, se ajustó los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich, y sus respectivas ecuaciones (1, 2 y 3) para cada componente de la mezcla, y cada material a cada temperatura, los parámetros obtenidos se muestran a continuación en la tabla 3.15.

Tabla 3.15 Resumen resultados de ajuste matemático para el criogel Q-C-EGDE y la mezcla YR

Q-C-EGDE		10 °C			30 °C			50 °C		
		Y	R	YR	Y	R	YR	Y	R	YR
$\frac{Q}{I}$	q_e	313.866	360.498	677.351	337.266	367.633	705.565	343.598	371.320	717.535
	K_2	4.79E-04	6.52E-04	2.71E-04	6.16E-04	8.94E-04	3.67E-04	1.04E-03	1.54E-03	6.04E-04
	R^2	0.980	0.933	0.967	0.989	0.985	0.991	0.976	0.994	0.992

Q-C-EGDE		10 °C			30 °C			50 °C		
		Y	R	YR	Y	R	YR	Y	R	YR
Lagergren	q _e	276.913	332.635	610.430	302.077	339.724	642.248	316.994	348.166	667.384
	K ₁	0.114	0.139	0.125	0.155	0.210	0.179	0.253	0.379	0.294
	R ²	0.977	0.892	0.947	0.979	0.952	0.971	0.988	0.963	0.986
Elovich	α	150.303	422.654	503.327	186.627	431.067	563.047	300.296	855.757	938.881
	β	0.018	0.018	0.009	0.016	0.017	0.008	0.016	0.018	0.008
	R ²	0.968	0.969	0.972	0.985	0.993	0.990	0.924	0.976	0.952

Tal como se observa, para la mezcla binaria existe una variación en los modelos de ajuste a cada mezcla, de manera general para 10 °C se ajustó al modelo de Elovich y para 30 y 50 °C al modelo de Ho (pseudo-segundo orden)

Para la mezcla YB se observa que a cada temperatura corresponde un ajuste matemático distinto, de manera a 10 °C al modelo de Elovich, a 30 °C al modelo de Ho y a 50 °C al modelo de Lagergren.

Tabla 3.16 Resumen de ajustes matemáticos para mezclas binarias

		Q-C-EGDE			Q-EGDE		
		YR	YB	RB	YR	YB	RB
Temperatura (°C)	10	Elovich	Elovich	Elovich	Elovich	Ho	Elovich
	30	Ho	Ho	Ho	Ho	Elovich	Elovich
	50	Ho	Lagergren	Ho	Ho	Ho	Ho

El comportamiento en general de los ajustes matemáticos de los datos de adsorción en sistemas binarios (Tabla 3.16) tiene una relación con el nivel de interferencia entre las moléculas del colorante al difundirse dentro de la estructura de los criogeles, pues se observa una variación en las pendientes que estos generan que son menores a las que se consideraron para sistemas de un solo componente, al igual que las capacidades máximas al equilibrio son menores, esto debido a la competencia de los iones por ocupar los sitios para la adsorción. Precisamente al ajustarse al modelo de Elovich se infiere que se favorece el

mecanismo en el cual la ocupación de los sitios activos genera la disminución de la velocidad de adsorción, similar a lo que se asume para la quimisorción, sin embargo, parece no existir gran efecto de la temperatura.

3.5 Isotermas de adsorción

Se desarrollaron isotermas de adsorción de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 2.6, las cuales se llevaron a cabo con agua de disolución agua destilada, quedando pendiente con la disolución agua que incluya componentes del agua residual industrial, se realizó para un solo componente, quedando pendiente para sistemas multi componente.

3.5.1 Isotermas monocomponente

Se presenta una de las gráficas de isotermas realizadas de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 2.6 (Figura 3.43)

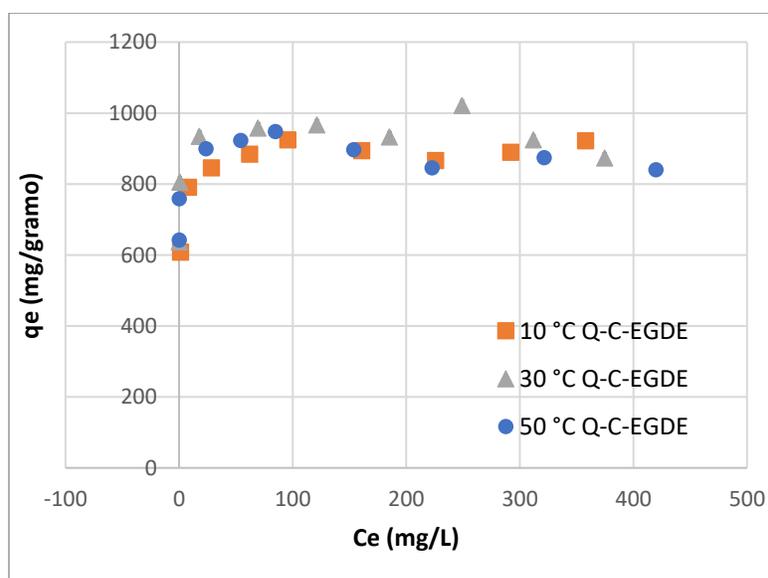


Figura 3.42 Isoterma de adsorción del criogel Q-C-EGDE para el colorante Y5

Los datos de isoterma para el criogel Q-C-EGDE y el colorante Y5, en el cual se observa que las capacidades máximas no tienen un efecto con la temperatura, alcanzando valores de 966.24 mg/gramo.

Para el colorante Y5 en el cual se observa que no hay un efecto considerable con la temperatura, se alcanzan valores máximos de adsorción de 1104.96 mg/gramo.

Al comparar las capacidades de adsorción observadas en la figura 3.42, y resumidas en la tabla 3.17 para el colorante Y5 sobre los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE, se concluye que el criogel Q-C-EGDE tiene capacidades de adsorción mayores al Q-EGDE siendo estos valores de 1077.95 y 924.69 mg/gramo respectivamente

Para el colorante R2 se observa una marcada diferencia entre los materiales donde el Q-EGDE muestra mayores capacidades máximas de adsorción similares 1388.30 y 1402.10 mg/gramo respectivamente para el criogel Q-EGDE y Q-C-EGDE.

Las isotermas de adsorción obtenidas para el criogel Q-C-EGDE para el colorante B1, permiten asumir que existe un efecto con la temperatura siendo que las capacidades de adsorción son de 1460.84, 1659.65 y 1660.16 a las respectivas temperaturas de 10, 30 y 50 °C, presentando una marcada diferencia entre temperaturas bajas de 10 a 30 °C, siendo que la adsorción se favorece a temperaturas de 30 °C o mayores.

La isoterma de adsorción del criogel Q-EGDE con el colorante B1, muestra que el efecto de la temperatura es mínimo, sin embargo, la pendiente tiene un poco de modificación con la temperatura, las capacidades máximas obtenidas son de 2312.68, 2400.85 y 2437.83 mg/gramo para las respectivas temperaturas de 10, 30 y 50 °C.

Tabla 3.17 Resumen De datos obtenidos de isotermas Q-EGDE y Q-C-EGDE para los 3 colorantes y las 3 temperaturas

		Q-EGDE			Q-C-EGDE		
		Y5	R2	B1	Y5	R2	B1
10 °C	q _{max}	1077.95	1311.67	2437.83	924.69	1370.68	1460.84
30 °C	q _{max}	1198.96	1342.17	2400.85	1020.87	1365.32	1669.65
50 °C	q _{max}	1124.04	1388.30	2312.67	947.92	1402.11	1657.15

En la Tabla 3.17 se resumen las capacidades de adsorción obtenidas del modelado matemático, para los criogeles; tal como se observa, para el colorante rojo 2 el comportamiento de la adsorción tiene un efecto con respecto a la temperatura, sin embargo, para el azul 1 se comporta de manera inversa disminuyendo la capacidad al aumentar la temperatura

3.5.2 Ajuste matemático

Se presenta el resumen de uno de los ajustes realizados de uno de los materiales con uno de los criogeles en la tabla 3.18.

Tabla 3.18 Resumen de parámetros de ajuste a modelos matemáticos de isothermas de adsorción de Y5 con el criogel Q-C-EGDE

Q-C-EGDE Y5		Freundlich	Langmuir	Sips
Temperatura (°C)	10	$K_F=667.84634$ $n=17.40581$ $R^2=0.7973$	$q_{max}=892.14652$ $K_L=1.52224$ $R^2=0.9319$	$q_{max}=916.2465$ $K_S=2.15792$ $n=0.64411$ $R^2=0.9596$
	30	$K_F=769.2058$ $n=24.98035$ $R^2=0.6512$	$q_{max}=946.91014$ $K_L=6.70998$ $R^2=0.8802$	$q_{max}=945.06268$ $K_S=5.78467$ $n=1.18313$ $R^2=0.8830$
	50	$K_F=760.92831$ $n=33.217$ $R^2=0.5606$	$q_{max}=891.00991$ $K_L=13.03498$ $R^2=0.8104$	$q_{max}=889.52396$ $K_S=4.84203$ $n=4.51543$ $R^2=0.8699$

Los parámetros de ajuste de los datos a los modelos matemáticos de isoterma, muestran que el mejor ajuste es para el modelo de Sips para el criogel Q-C-EGDE y Q-EGDE con el colorante Y5.

Para el colorante R2, en el cual muestra que los datos ajustan de mejor manera al modelo de Sips para las 3 temperaturas para ambos criogeles.

Los ajustes matemáticos de los datos experimentales del criogel Q-C-EGDE y Q-EGDE para el colorante B1, muestran que el modelo matemático al que presenta mayor correlación es el modelo de Sips.

Tabla 3.19 Resumen de ajuste de isothermas monocomponente

		Q-C-EGDE			Q-EGDE		
		Y5	R2	B1	Y5	R2	B1
Temperatura	10	Sips	Sips	Sips	Sips	Sips	Sips
	30	Sips	Sips	Sips	Langmuir	Sips	Sips
	50	Sips	Sips	Sips	Sips	Sips	Sips

De manera general, los datos generados para isoterma de adsorción de los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE ajustan de mejor manera al modelo de Sips el cual indica que el mecanismo de sorción involucra una interacción mayormente química es decir quimisorción en un material heterogéneo siendo que la adsorción se lleva a cabo en monocapa.

3.6 Estudios de desorción

El estudio de la desorción del colorante se centra en el efecto del pH, el cual influye en la ionización de los grupos funcionales del quitosano el cual será un método a confirmar en el mecanismo electrostático propuesto en los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE.

3.6.1 Efecto de pH en la desorción

Las pruebas realizadas sobre el efecto del pH se centraron en el pH final o de equilibrio, pues esta condición genera el equilibrio de cargas que favorece la disolución de los colorantes adsorbido en los poros de los criogeles a base de quitosano. Para fines del estudio, la proporción de volumen / masa de los criogeles saturado fue grande, favoreciendo que el pH inicial fuera similar al pH final.

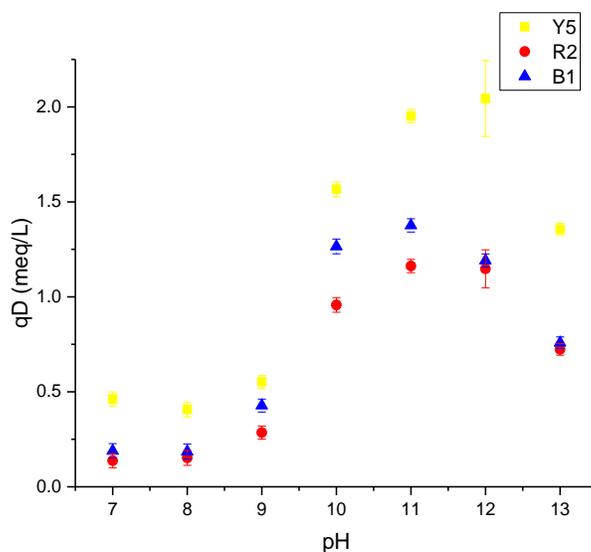


Figura 3.43 Influencia del pH en la desorción en sistema monocomponente para el criogel Q-C-EGDE

Se puede observar en las figuras 3.43 el efecto del incremento del pH lo cual sucedió para ambos criogeles. En rangos alcalinos se favorece la presencia de iones hidroxilo los cuales

reducen la ionización de los grupos amino, lo que neutraliza las cargas NH_3^+ , por otro lado, los grupos hidroxilo y carbonilo del quitosano y celulosa respectivamente, se ionizan con carga negativa, repeliendo a los colorantes aniónicos. Sin embargo, un exceso de estos parece limitar la desorción a pH extremadamente alcalinos por lo que el pH 11 al equilibrio es el que permite la mejor desorción para ambos materiales y los 3 colorantes.

Lo anterior se explica como efecto del pH en el hinchamiento de los criogeles, el pH alcalino modifica la ionización de los grupos amino permitiendo que las fuerzas de inercia del criogel reduzcan el tamaño de los poros, atrapando los colorantes dentro de las esferas, esto se observa visualmente, pues las esferas sometidas al proceso de desorción preservan al colorante en diversas zonas tal como se observa en la figura 3.44.

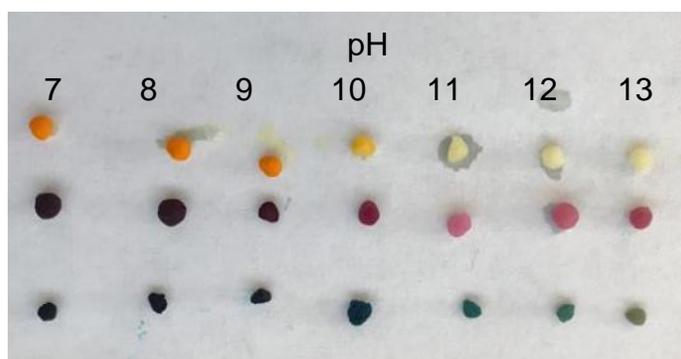


Figura 3.44 Apariencia de los criogeles a base de quitosano posterior a la desorción.

3.6.2 Cinética de desorción

La cinética de la desorción (Figura 3.45) muestra el tiempo en que alcanza su equilibrio de cargas en la solución y en la superficie de los criogeles a base de quitosano, el pH se preservó durante la prueba en un rango de 11.12 ± 0.23 .

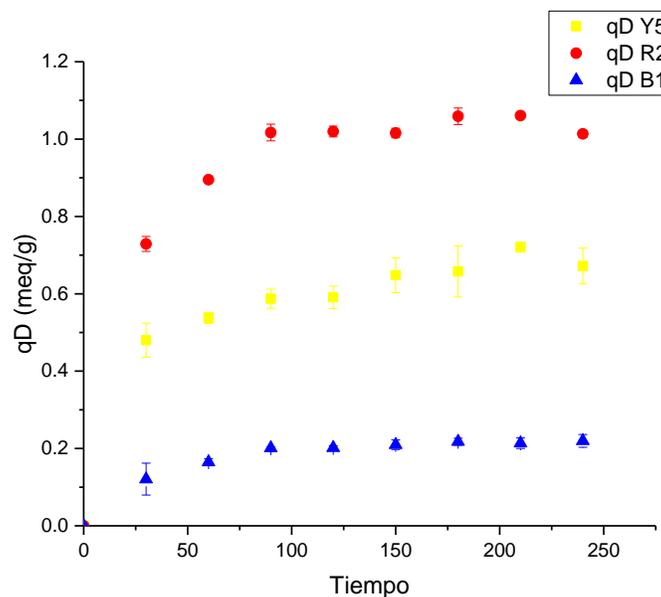


Figura 3.45 Cinética de desorción de colorantes en sistema monocomponente para el criogel Q-C-EGDE

En ambas cinéticas se observa el comportamiento de la desorción de los colorantes la cual es muy rápida, pues el equilibrio es alcanzado a los 150 min para ambos materiales y los 3 colorantes para ambos materiales, esto significa que la desorción es mucho más rápida que la adsorción.

Por otra parte, al comparar la velocidad de ionización en pH 12 (3.1.3) observamos que el tiempo es similar, por lo que se puede asumir que la velocidad de desorción tiene una relación directa con la proporción de ionización de los criogeles de quitosano.

Al analizar el efecto de las cargas, es destacable que a medida que los grupos funcionales se desprotonan, el número de cargas negativas dentro de los poros del criogel aumentan, repeliendo los aniones del colorante previamente sorbidos en la superficie de los criogeles a base de quitosano. Sin embargo, el efecto del pH sobre la geometría de los poros bloquea los poros limitando con ello la velocidad de desorción. Lo anterior se observa por las 3 fases en la cinética de adsorción de las tres fases mostrando un efecto adicional en la difusión intrapartícula (Dudamel et al., 2010; Piccin et al., 2017; Yao & Tien, 1992), debido a la interacción de los iones en los poros.

3.6.3 Ciclos de adsorción-desorción

El cambio de pH alcalino que se aplicó a los criogeles a base de quitosano, se observó que afecta en gran medida la ionización de los grupos funcionales amino, tal como se describe en los experimentos de hinchamiento y la posterior adsorción se puede ver afectada por este equilibrio después de diversos ciclos de adsorción – desorción (Barbosa et al., 2017; Szygula et al., 2008; Zhao et al., 2016).

Se muestra uno de los ciclos de regeneración realizados en la figura 3.46 que es un comportamiento típico dentro de los experimentos de regeneración de los criogeles a base de quitosano.

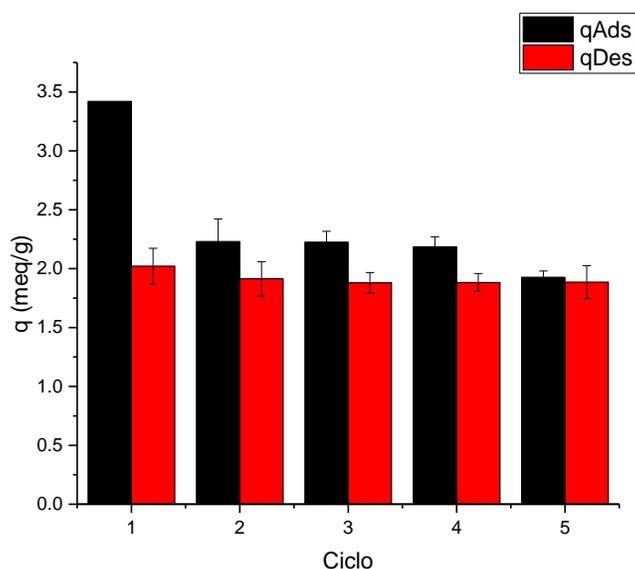


Figura 3.46 Ciclos de adsorción - desorción del colorante Y5 sobre el criogel Q-C-EGDE

Ambos criogeles a base de quitosano al sorber el amarillo 5 pierden la capacidad de adsorción al final del primer ciclo, consecuencia de que, en el proceso de desorción, el bloqueo de los poros limita la cantidad de colorante que el criogel logra liberar a la solución alcalina (A. García González et al., 2019; Szygula et al., 2008; Zhao et al., 2016).

Al comparar los criogeles a base de quitosano, se observa que el criogel que contiene celulosa, su estructura es más rígida, tal como se mostró en los experimentos de hinchamiento y eso favorece a que el bloqueo de los poros al desorber sea menor, regenerándose el material en mayor proporción

Por otra parte, al comparar los ciclos de adsorción-desorción de los criogeles de quitosano en contacto con el colorante R2, observamos que la pérdida de la capacidad de adsorción se observa en mayor proporción en el criogel Q-C-EGDE, caso contrario al amarillo 5. Lo anterior puede explicarse debido a que el bloqueo de los poros sucede debido al efecto de la adsorción en el hinchamiento, por lo que el criogel retienen el color en la zona más externa y cercana a la interfase de los criogeles a base de quitosano, por lo que la velocidad de desorción del colorante R2 es mayor a la velocidad de ionización necesaria para bloquear los poros. (Kyzas, Lazaridis, & Kostoglou, 2012; Piccin et al., 2017)

Tabla 3.20 Porcentaje promedio de pérdida en las capacidades de los criogeles a base de quitosano

Colorante	Q-C-EGDE		Q-EGDE	
	Ads	Des	Ads	Des
Y5	37.37	6.47	61.22	3.44
R2	41.50	6.49	14.48	9.47
B1	68.00	36.68	59.43	7.44

En el caso del material rígido compuesto con celulosa Q-C-EGDE, el bloqueo de los poros durante la adsorción es menor, por lo que permite que el colorante se difunda a zonas más internas en los poros del criogel, causando que en el proceso de desorción la velocidad de desorción sea menor a la de ionización, lo que permite el bloqueo de poros.

El mismo fenómeno observado para la interacción del colorante R2 con los criogeles de quitosano, se puede observar con el colorante B1 (Tabla 3.20), el cual, en el caso del colorante azul, la velocidad de adsorción es rápida y permite al colorante entrar más en la zona intraparticular más interna de los criogeles. Al desorber, la velocidad de desorción es menor a la velocidad de ionización necesaria para el bloqueo de los poros debido al efecto de los iones en el hinchamiento de los criogeles de quitosano lo que impide que el colorante desorba adecuadamente.

3.6.3.1 Desorción en mezclas binarias

Se muestra uno de los ciclos de regeneración en sistema binario realizado para una mezcla y un criogel en la figura 3.47, este comportamiento es de los más resaltables, debido al

comportamiento selectivo al momento de retener uno de los colorantes de manera preferente durante los ciclos de adsorción-desorción.

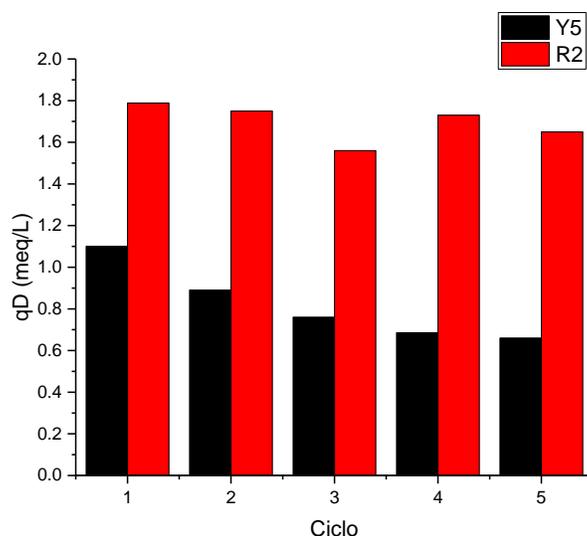


Figura 3.47 Comportamiento de adsorción en mezclas binarias YR en el criogel Q-C-EGDE

Tal como se observa, la desorción binaria tiene menor capacidad de adsorción y la capacidad disminuye a medida que aumenta el número de ciclos de regeneración, sin embargo, la capacidad de desorción es constante el colorante azul se sorbe en menor proporción al Y5 y esto se mantiene con los ciclos de regeneración.

Mezcla	Color	Q-C-EGDE		Q-EGDE	
		Ads	Des	Ads	Des
YR	Y	31.96	28.81	32.12	28.98
	R	6.49	10.80	8.14	22.58
YB	Y	11.02	21.07	-16.10	10.53
	B	7.73	28.63	-2.39	8.38
RB	R	0.21	18.23	1.67	17.17
	B	-1.92	20.47	4.95	8.26

La comparación de capacidades por colorante indica que la adsorción tiene a favorecer al colorante Y5 sobre el B1 a medida que se regenera el material, la desorción tiene una relación directa con la cantidad de colorante adsorbida.

La desorción en mezclas binarias parece no generar que la capacidad de adsorción disminuya, se puede deber a que como se indicaba en la desorción mono componente, las velocidades de adsorción vs desorción son similares y son menos afectadas por el comportamiento del criogel por los medios en que se encuentra (pH, % adsorción) (V. M. Gun'ko, 2007; X. Li et al., 2012; Regti et al., 2017b).

Los criogeles a base de quitosano favorecen la adsorción del rojo 2 a medida que aumentan los ciclos de regeneración, y de igual manera lo hace la desorción. Al comparar las figuras entre capacidad de adsorción y desorción, se observa que la capacidad de adsorción del material en mezcla binaria disminuye poco para el B1 y aumenta para el Y5, y la regeneración se estabiliza después del segundo ciclo disminuyendo más lentamente.

CONCLUSIONES

La metodología descrita por Arcos 2016 para la síntesis de los criogeles Q-C-EGDE y Q-EGDE permitió generar materiales resistentes al hinchamiento y con propiedades físicas estables, porosos y resistentes a las disoluciones ácidas.

Las pruebas de efecto de pH mostraron que ambos criogeles sintetizados presentan sus mayores capacidades de adsorción de todos los colorantes tanto de manera individual como en mezclas binarias en valores de pH de 2 a 3. Comparativamente, con el criogel Q-EGDE se obtienen capacidades de sorción más altas que las obtenidas en el criogel Q-C-EGDE.

Las pruebas individuales mostraron que el colorante B1 se sorbe en mayor proporción que el R2 y al Y5, atribuyéndose a que el número de grupos sulfonato que lo presenta en mayor cantidad este colorante, influye en obtener mayores capacidades de adsorción del colorante.

En las mezclas binarias se mostró que, para las diferentes mezclas de colorantes, el que mayormente se depositó en el adsorbente fueron $Y5 > B1$, $R2 > Y5$, $R2 > B1$, lo cual indicaría que el peso molecular de la molécula influye en cual sorbe en mayor proporción, $R2 > B1$ para mismo número de grupos sulfonato, mientras que para los de bajo peso molecular se favorece al de mayor número de grupos funcionales $R2 > Y5$.

En las pruebas del efecto de la concentración inicial se demostró que los colorantes sorben en la siguiente proporción $B1 > R2 > Y5$ a pesar de su gran peso molecular, alcanzando capacidades de adsorción máximas de 1763.4, 943.6 y 801.06 mg/gramo para el criogel Q-C-EGDE y 2771.1, 1432.6 y 1231.9 mg/gramo para el criogel Q-EGDE, respectivamente.

Las cinéticas de adsorción generadas de manera individual mostraron que el criogel Q-C-EGDE alcanza el equilibrio de 16 a 32 horas, observándose también que mayores temperaturas tienden a disminuir el tiempo de equilibrio y el colorante B1 parece sorber más rápido que los demás. Con criogel Q-EGDE se alcanzan tiempos de equilibrio de 4 a 32 horas siendo predominante tiempos menores o iguales a 24, solo a menores temperaturas con el colorante Y5 se generan tiempos de 32 horas, el aumento de temperatura también disminuye el tiempo de equilibrio siendo los que alcanzan mayormente el equilibrio en este material el amarillo 5 a 50 °C a 4 horas y el colorante B1 a 8 horas.

En las cinéticas de mezclas binarias, los tiempos de equilibrio se alcanzan mayormente a 24 horas para todos; el aumento en la temperatura logra reducirlos a 16 horas, siendo que las cinéticas de adsorción de cada uno de los elementos no se ven interferida, se asume que las moléculas no interactúan entre ellas al momento de depositarse en el adsorbato, pero el efecto selectivo para los colorantes en mezclas binarias prevalece.

Dentro de las isotermas de adsorción con soluciones de colorantes de manera individual se observa que en la adsorción del colorante azul 1 se presenta un efecto a la temperatura, es decir, esto fue, a mayor temperatura adsorbe menos.

Con los resultados de los experimentos con los colorantes presentes en un solo componente y bicomponente se puede asumir que los factores que intervienen en los resultados de adsorción obtenidos son la cantidad de grupos funcionales sulfónicos dentro de la molécula de cada colorante, ya que a mayor número de grupos funcionales favorece su afinidad por el adsorbente, por otro lado el tamaño de la molécula del colorante interviene en cuál de ellos se adsorbe en mayor proporción, pues las moléculas de menor tamaño se adsorben más debido a su mínima resistencia para difundirse en los sitios disponibles del criogel de quitosano.

El ajuste matemático de los datos experimentales generados a sus respectivos modelos de cinéticas e isotermas de un solo componente, mostró que se ajustan de mejor manera al modelo de Ho para las cinéticas y al modelo de Sips para las isotermas, lo que permite asumir que los colorantes se adsorben en monocapa usando más de un sitio activo para su adsorción, debido a que el mecanismo de adsorción es mayoritariamente por quimisorción.

La menor capacidad de adsorción de los colorantes que se presentó en las mezclas binarias en comparación a las obtenidas en pruebas de un solo componente, puede ser resultado de un bloqueo por parte de las primeras moléculas que se adsorben en los sitios activos sobre las demás, limitando su acceso a dichos grupos y disminuyendo las capacidades de adsorción total de los criogeles en estos casos.

La carga superficial del material presenta la carga positiva en rangos de pH menores a 6.79 y 6.87 respectivamente para el Q-C-EGDE y Q-EGDE, siendo al pH de 2- 2.5 donde se concentra la carga, alcanzando valores de 529.50 y 146.6 C/g

La cuantificación e identificación de grupos funcionales mostro a tres grupos ionizables de los criogeles, los cuales están presentes en las moléculas de quitosano y celulosa (amino, carboxilo e hidroxilo); a cada criogel se le cuantifico, 1.89 y 0.98 meq/g de grupos amino respectivamente para los criogeles Q-EGDE y Q-C-EGDE; lo cual en base al mecanismo basado en la protonación de grupos amino, explica que se obtuvieron mayores capacidades de adsorción para el criogel Q-EGDE sobre el Q-C-EGDE.

Los experimentos de cinéticas de adsorción llevadas a cabo a diferentes valores de pH, mostraron que el efecto de pH influye de manera inversa a la concentración de iones hidronio presentes en solución, siendo que a mayor concentración de iones hidronio la velocidad de adsorción es mayor siendo que las velocidades con que más fácilmente se adsorben los colorantes es $B1 > R2 > Y5$.

El modelo de Crank permitió comparar la difusividad efectiva con la difusividad molecular de los colorantes en agua, lo cual indica el nivel de interferencia que genera el material a la difusión de los colorantes dentro de los poros de los criogeles, dando fundamento para continuar con análisis por permeabilidad.

Del efecto de iones interferentes en sistemas monocomponentes se determinó que el colorante B1 es el más sensible a la presencia de iones en competencia, pues es removido en menor proporción a la presencia de cualquier ion interferente; por su parte el Na_2SO_4 presenta la mayor interferencia sobre la adsorción del colorante sobre los criogeles a base de quitosano lo cual se explica por efecto del intercambio iónico, el NaCl y el Na_2CO_3 generan poca interferencia y mejoran la capacidad de adsorción de los colorantes al neutralizar las cargas, lo cual indicaría la posible presencia de interacciones alifáticas entre los colorantes al ser neutralizados sus grupos funcionales (SO_3^-), permitiendo adsorber más con menor cantidad de sitios protonados.

De las isotermas de sistemas bicomponentes se determinó que la capacidad de adsorción se favorece en todos los valores de pH a los colorantes con menor peso molecular, siendo el $Y5 > R2 > B1$ el orden en que se obtienen mayores capacidades de adsorción de los colorantes en los criogeles a base de quitosano.

El análisis de grupos funcionales y de comportamiento en equilibrio, permitió determinar que cada grupo funcional activo es capaz de remover una molécula de colorante usando un solo equivalente, lo cual permite asumir que las moléculas de colorante dejan expuestas cargas negativas del colorante sorbido.

El efecto de la presencia de los compuestos interferentes en las mezclas binarias confirma la competencia de los iones por la polaridad de estos, siendo que los iones interferentes favorecen la neutralización de las moléculas de colorantes promoviendo interacciones alifáticas, lo mismo se presenta en sistemas monocomponentes; el colorante B1 es el más sensible a la presencia de iones interferentes y en mezcla binaria, pudiendo esto deberse a su alto peso molecular cargas superficiales, modifica la tortuosidad de este al difundirse dentro de los poros del criogel

El mecanismo principal de interacción del quitosano con los colorantes y iones presentes en disolución es preferentemente debido a fuerzas electrostáticas, sin embargo, también se involucra intercambio iónico y fenómenos de difusión molecular dentro de los poros de los criogeles a base de quitosano.

Los estudios de hinchamiento determinaron que el nivel de ionización de los grupos funcionales (amino, hidroxil y carbonil) del quitosano en los diferentes valores de pH en los que se encuentra presente, favorece que estos cambien su nivel de hinchamiento, de los materiales permitiendo atribuir a este parámetro el cambio en la geometría del criogel.

La comparación de las velocidades de ionización de los grupos amino en comparación de los grupos carbonilo e hidroxilo mostró, que la protonación es casi instantánea y está limitada por la difusión intraparticular, mientras que la ionización de los grupos carboxilo es más lenta.

Con base en el efecto de la adsorción en el hinchamiento de los criogeles a base de quitosano, se asume que la velocidad de adsorción de los colorantes es un parámetro importante en el equilibrio de cargas, ya que altera el nivel de hinchamiento de los criogeles a base de quitosano.

Las pruebas de regeneración por ciclos consecutivos de adsorción – desorción, mostraron que el pH 11 favorece la desorción al alterar el equilibrio de cargas en la ionización de los grupos funcionales del quitosano, permitiendo la liberación de los colorantes.

La regeneración del criogel es viable hasta lo ahora estudiado, debido a que la estructura porosa de los criogeles se preservó a pesar de que el material se sometió a 5 ciclos consecutivos de adsorción – desorción, la capacidad bajó en un principio y se mantuvo constante en 1.56 a 2.31 me/g.

A pesar que el criogel pierde capacidad de adsorción en el primer ciclo de regeneración, en posteriores pruebas la capacidad de adsorción es similar, está perdida en la capacidad de adsorción se presenta en orden descendente B1>Y5 > R2 y en comparación de materiales, el criogel Q-C-EGDE pierde mayor capacidad de adsorción tras la regeneración.

Se concluye que la geometría de la estructura porosa de los criogeles a base de quitosano depende en primera instancia del número de grupos funcionales presentes en la estructura; del grado de ionización debido al pH y del grado de adsorción del colorante que interacciona con los grupos funcionales de los criogeles.

La capacidad de regeneración en mezclas binarias es mejor en comparación a sistemas mono componente, esto por la poca difusión que logran los colorantes, lo que favorece que la desorción se dé rápidamente, evitando el efecto de la neutralización de cargas.

REFERENCIAS

- Abd El-Magied, M. O., Galhoum, A. A., Atia, A. A., Tolba, A. A., Maize, M. S., Vincent, T., & Guibal, E. (2017). Cellulose and chitosan derivatives for enhanced sorption of erbium(III). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.031>
- Abdul Khalil, H. P. S., Saurabh, C. K., Adnan, A. S., Nurul Fazita, M. R., Syakir, M. I., Davoudpour, Y., Rafatullah, M., Abdullah, C. K., Haafiz, M. K. M., & Dungani, R. (2016). A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydrate Polymers*, *150*, 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.028>
- Ahamad, K. U., & Jawed, M. (2010). Kinetics, equilibrium and breakthrough studies for Fe(II) removal by wooden charcoal: A low-cost adsorbent. *Desalination*, *251*(1–3), 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.08.007>
- Ali, I., & Gupta, V. K. (2007). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
- Alvarado-Bonifacio, A., García-Gaitán, B., Hernandez Tenorio, C., J. L., G.-R., Recillas-Mota, M., Zavala-Arce, R., Jimenez, M., & Soriano-Aguilar, T. (2019). Modification of beads of chitosan and poly(vinyl alcohol) by means of glow discharge plasma for the adsorption of red 2 dye. *MRS Advances*, *3*, 1–6. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.97>
- Apha, W. E. F. (1998). AWWA, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *Amer. Pub. Health Association. Washington DC*. <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.2120.1992.html>
- Arcos-Arévalo, A., Zavala-Arce, R., Ávila-Pérez, P., Garcia Gaitan, B., J. L., G.-R., & Jimenez, M. (2016). Removal of Fluoride from Aqueous Solutions Using Chitosan Cryogels. *Journal of Chemistry*, *2016*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2016/7296858>
- Atkins, P., & De Paula, J. (2008). Atkins Química Física. In *Química Física* (8th ed.). W. H. Freeman and Company New York.

- Azarova, Y. A., Pestov, A. V., & Bratskaya, S. Y. (2016). Application of chitosan and its derivatives for solid-phase extraction of metal and metalloid ions: a mini-review. In *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0962-6>
- Bafana, A., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: Past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(1), 350–370. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>
- Bakshi, P. S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., & Kumar, N. S. (2020). Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 1072–1083. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113>
- Bakshia, P., Selvakumara, D., Kadirvelub, K., & Kumara, N. S. (2019). Chitosan as an environment friendly biomaterial - a review on recent modifications and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113>
- Barbosa, M. A., Gonçalves, I. C., Moreno, P. M. D., Gonçalves, R. M., Santos, S. G., Pêgo, A. P., & Amaral, I. F. (2017). 2.13 Chitosan ☆. *Comprehensive Biomaterials II*, 2, 279–305. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10246-2>
- Barron-Zambrano, J., Szygula, A., Ruiz, M., Sastre, A. M., & Guibal, E. (2010). Biosorption of reactive black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies. *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2669–2675. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.07.033>
- Basmadjian, D., & Basmadjian, D. (2018). Adsorption Equilibria. In *The Little Adsorption Book*. <https://doi.org/10.1201/9780203736487-7>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (2017). Adsorption processes for water treatment and purification. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>

- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., & Rinaudo, M. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42(8), 3569–3580. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)
- CambridgeSoft. (2012). *ChemBioDraw 13* (13.0.0.3015). PerkinElmer. http://www.cambridgesoft.com/Ensemble_for_Chemistry/ChemDraw/ChemDrawProfessional/Default.aspx
- Chassary, P., Vincent, T., & Guibal, E. (2004). Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: A strategy for polymer modification and optimum use. *Reactive and Functional Polymers*, 60(1–3), 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.018>
- Chemaxon. (2020). *Marvin JS* (20.14.0). Chemaxon. <https://marvinjs-demo.chemaxon.com/latest/>
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Carnevale Miino, M., & Damiani, S. (2019). Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *Journal of Environmental Management*, 236, 727–745. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. In *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- De Campos Bueno Zanin, C. I., Figueiredo, F. C. A., & Carvalho, W. A. (2009). Remoção de chumbo(II) em sistemas contínuos por carvão ativado com vapor. *Química Nova*, 32(9), 2318–2322. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000900015>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. In *Sustainable Materials and Technologies*. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- Demarchi, C. A., Campos, M., & Rodrigues, C. A. (2013). Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe(III)- crosslinked: Batch and fixed-bed studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1350–1358. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.005>

- Dobritoiu, R., & Patachia, S. (2013). A study of dyes sorption on biobased cryogels. *Applied Surface Science*, 285(PARTA), 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.164>
- Dotto, G. L., Buriol, C., & Pinto, L. A. A. (2014). Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2324–2332. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.013>
- Dotto, G. L., Ocampo-Pérez, R., Moura, J. M., Cadaval, T. R. S., & Pinto, L. A. A. (2016). Adsorption rate of Reactive Black 5 on chitosan based materials: geometry and swelling effects. *Adsorption*, 22(7), 973–983. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9804-y>
- Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2011). Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>
- Dragan, E. S., & Dinu, M. V. (2020). Advances in porous chitosan-based composite hydrogels: Synthesis and applications. *Reactive and Functional Polymers*, 146(October 2019), 104372. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104372>
- Dudamel, W. J. D., Wolbert, D., & De Cazeaudumec, Y. R. (2010). Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperature. *Interciencia*.
- Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
- Ederer, J., Janoš, P., Ecorchard, P., Štengl, V., Bělčická, Z., Št'astný, M., Pop-Georgievski, O., & Dohnal, V. (2016). Quantitative determination of acidic groups in functionalized graphene by direct titration. *Reactive and Functional Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.021>
- Elwakeel, K. Z., & Guibal, E. (2015). Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)₂ and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydrate Polymers*, 134, 190–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.012>
- Erdman, N., Bell, D. C., & Reichelt, R. (2019). Scanning electron microscopy. In *Springer*

Handbooks. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_5

Esquerdo, V. M., Cadaval, T. R. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2014). Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *424*, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.02.028>

Esquerdo, Vanessa M., Quintana, T. M., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2015a). Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine by a porous chitosan sponge. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *116*(1), 105–117. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0893-5>

Esquerdo, Vanessa M., Quintana, T. M., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2015b). Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine by a porous chitosan sponge. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *116*(1), 105–117. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0893-5>

FDA. (2016). *Listing of Color Additives Exempt from Certification*. 1st April.

FDA. (2017). Food Code. *US Public Health Service*, *0001*(1), 237–304.

Fiol, N., & Villaescusa, I. (2009). Determination of Sorbent Point Zero Charge: Usefulness in Sorption Studies. *Environmental Chemistry Letters*, *7*, 79–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>

García-González, A. (2016). *Estudio de adsorción de tartracina en condiciones estáticas y dinámicas de flujo con un criogel de Q-C*. Instituto Tecnológico de Toluca.

García-González, A., Zavala-Arce, R. E., Avila-Pérez, P., Rangel-Vazquez, N. A., Salazar-Rábago, J. J., García-Rivas, J. L., & García-Gaitán, B. (2021). Experimental and theoretical study of dyes adsorption process on chitosan-based cryogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, *169*, 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.100>

García-González, R., Gomez-Espinosa, R., Ávila-Pérez, P., Garcia Gaitan, B., & Zavala-Arce, R. (2016). *Biosorption study of Cu²⁺ onto the chitosan-cellulose cryogel*. *15*, 311–322.

- García González, A., Elvira, Z. A. R., Ávila Pérez, P., Salazar Rabago, J. J., Jiménez Nuñez, M. de la L., García Gaitán, B., & García Rivas, J. L. (2019). Study of the removal and desorption of acid yellow 23 using a chitosan cryogels. In R. Alejo & J. Illescas (Eds.), *Frontier Science in Engineering: Solutions that Benefit Society* (1ra ed., pp. 33–42). amate editorial.
https://www.researchgate.net/publication/339314200_Frontier_Science_in_Engineering_Solutions_that_Benefit_Society/citation/download
- García González, R., Zavala Arce, R. E., Ávila Pérez, P., García Gaitán, B., González Chávez, J. L., Muro Urista, C., & Luna Bárcenas, G. (2014). Síntesis y caracterización de un material criogénico a partir de quitosano y celulosa. *Afinidad*, 71(567), 228–233.
- Geankoplis, C. J. (2003). Transport Processes and Unit Operations (includes unit operations). In *Prentice Hall Press*.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. In *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, New York, NY.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Goswami, M., & Phukan, P. (2017). Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3508–3517. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.016>
- Guibal, E., Cambe, S., Bayle, S., Taulemesse, J. M., & Vincent, T. (2013). Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.057>
- Gun'ko, V. M. (2007). Competitive adsorption. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43(3), 139–183. <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0020-4>
- Gun'ko, Vladimir M., Savina, I. N., & Mikhalovsky, S. V. (2013). Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 187–188, 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.11.001>
- Harish Prashanth, K. V., & Tharanathan, R. N. (2007). Chitin/chitosan: modifications and

- their unlimited application potential-an overview. *Trends in Food Science and Technology*, 18(3), 117–131. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.10.022>
- Harris, R. E. (2010). Quitosanto, un biopolímero con aplicaciones en sistemas de liberación controlada de fármacos. In *Revista General de Información y Documentación* (Vol. 17, Issue 1). [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(03\)00220-5.L](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(03)00220-5.L)
- Hema Krishna, R., & Swamy, A. V. V. S. (2012). Physico-Chemical Key Parameters, Langmuir and Freundlich isotherm and Lagergren Rate Constant Studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solutions onto powder of calcined brick. *International Journal of Engineering Research and Development*, 4(1), 2278–67.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science and Technology*. <https://doi.org/10.1260/026361702321104282>
- Jóźwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Rodziewicz, J., & Mielcarek, A. (2017). Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *Reactive and Functional Polymers*, 114, 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007>
- Kahu, S. S., Shekhawat, A., Saravanan, D., & Jugade, R. M. (2016). Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. *Carbohydrate Polymers*, 146, 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.041>
- Kant, R., & Rattan, V. K. (2009). Adsorption of dye Green B from a textile industry effluent using two different samples of activated carbon by static batch method and continuous process. *Indian Journal of Chemical Technology*, 16(3), 240–244.
- Kao, C. M., Chou, M. S., Fang, W. L., Liu, B. W., & Huang, B. R. (2001). Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength admittance methods in Taiwan. *Chemosphere*, 44(5), 1055–1063. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00502-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00502-6)
- Kasprzyk-Hordern, B. (2004). Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. In *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002>

- Kirk-Othmer. (2004). Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology. In Kirk-Othmer (Ed.), *Enciclopedia of Chemical Technology* (5th ed., p. 22950). Wiley.
- Kono, H., Ogasawara, K., Kusumoto, R., Oshima, K., Hashimoto, H., & Shimizu, Y. (2016). Cationic cellulose hydrogels cross-linked by poly(ethylene glycol): Preparation, molecular dynamics, and adsorption of anionic dyes. *Carbohydrate Polymers*, *152*, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.011>
- Kosheleva, R., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2019). 3 - Effect of Grafting on Chitosan Adsorbents. In G. Z. Kyzas & A. C. B. T.-C. N. Mitropoulos (Eds.), *Micro and Nano Technologies* (pp. 49–66). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814132-8.00003-4>
- Kosmulski, M. (2020). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update. In *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102064>
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., & Lazaridis, N. K. (2010). Relating interactions of dye molecules with chitosan to adsorption kinetic data. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la100206y>
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Kostoglou, M. (2012). Modelling the effect of pre-swelling on adsorption dynamics of dyes by chitosan derivatives. *Chemical Engineering Science*, *81*, 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.07.007>
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Mitropoulos, A. C. (2012). Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045>
- Lárez Velásques, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances En Química*, *1*(2), 15–21.
- Li, N., & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: Behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.08.002>
- Li, X., Li, Y., Zhang, S., & Ye, Z. (2012). Preparation and characterization of new foam

- adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 183, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.025>
- Liu, H., Nakagawa, K., Chaudhary, D., Asakuma, Y., & Tadé, M. O. (2011). Freeze-dried macroporous foam prepared from chitosan/xanthan gum/montmorillonite nanocomposites. *Chemical Engineering Research and Design*. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.023>
- Liu, X., Chen, J., & Hou, H. (2012). Theoretical analysis of water diffusivity estimated by Crank's equation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 55, 24–28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.02.004>
- Liu, Y., & Liu, Y.-J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Plieva, F. M., Savina, I. N., Jungvid, H., & Mattiasson, B. (2003). Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, 21(10), 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002>
- Martín-Lara, M. A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., & Tenorio, G. (2009). Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.11.012>
- Mchedlov-Petrossyan, N. O., Cheipesh, T. A., & Vodolazkaya, N. A. (2017). Acid-base dissociation and tautomerism of two aminofluorescein dyes in solution. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.121>
- Mel'gunov, M. S., & Ayupov, A. B. (2017). Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.019>
- Metcalf & Eddy. (2008). Microbiología en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. *Ingeniería de Tratamiento de Aguas Residuales*.

- Minh, D. P., Accart, P., Boachon, C., Calvet, R., Chesnaud, A., Del Confetto, S., Dirion, J. L., Dong, J., Ephraim, A., Haurie, L., Lyczko, N., Munirathinam, R., Nzihou, A., Patry, S., Rolland, C., Millán, L. M. R., Roques, L., Sane, A. R., Sani, R., ... White, C. E. (2020). Generic and advanced characterization techniques. In *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste and Related By-products*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35020-8_2
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., & Kim, D. S. (2017). Methyl orange removal from aqueous solution using goethite, chitosan beads and goethite impregnated with chitosan beads. *Journal of Molecular Liquids*, *240*, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.099>
- NCBI, N. C. for B. I. (2020a). *FD&C Blue 1*. PubChem Database. Brilliant Blue FCF, CID=19700,. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/19700>
- NCBI, N. C. for B. I. (2020b). *FD&C Red No. 2*. Information. PubChem Database. CID=13507. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13507>
- NCBI, N. C. for B. I. (2020c). *FD&C Yellow 5*. PubChem Database. Tartrazine, CID=164825. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/164825>
- Noreen, S., Bhatti, H. N., Nausheen, S., Sadaf, S., & Ashfaq, M. (2013). Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent. *Industrial Crops and Products*, *50*, 568–579. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.065>
- Olajire, A. A., Giwa, A. A., & Bello, I. A. (2015). Competitive adsorption of dye species from aqueous solution onto melon husk in single and ternary dye systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *12*(3), 939–950. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0469-8>
- Oliveira, R. C., Guibal, E., & Garcia, O. (2012). Biosorption and desorption of lanthanum(III) and neodymium(III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: Perspectives for separation of rare earth metals. *Biotechnology Progress*, *28*(3), 715–722. <https://doi.org/10.1002/btpr.1525>
- OMS. (2008). OMS | Guías para la calidad del agua potable, tercera edición. In *Who*.

- Papić, S., Koprivanac, N., Lončarić Božić, A., & Meteš, A. (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*, 62(3), 291–298. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00148-7)
- Pastor de Abram, A. (2004). *Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones* (A. Pastor de Abram (ed.)). Programa CYTED: CIAD: Fondo editorial Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Peets, P., Vahur, S., Kruve, A., Haljasorg, T., Herodes, K., Pagano, T., & Leito, I. (2020). Instrumental techniques in the analysis of natural red textile dyes. *Journal of Cultural Heritage*, 42, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.09.002>
- Pember, N., Millar, G. J., Couperthwaite, S. J., De Bruyn, M., & Nuttall, K. (2016). BDST modelling of sodium ion exchange column behaviour with strong acid cation resin in relation to coal seam water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.002>
- Pereira, F. A. R., Sousa, K. S., Cavalcanti, G. R. S., França, D. B., Queiroga, L. N. F., Santos, I. M. G., Fonseca, M. G., & Jaber, M. (2017). Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3309–3318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>
- Pérez-Urquiza, M., & Beltrán, J. L. (2001). Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods. *Journal of Chromatography A*, 917(1–2), 331–336. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00707-5)
- Pérez-Urquiza, M., Prat, M. D., & Beltrán, J. L. (2000). Determination of sulphonated dyes in water by ion-interaction high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 871(1), 227–234. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01053-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01053-5)
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). *Thermodynamic Evaluation of the NI and*

V Adsorption Process By. 31(2), 168–181.

Piccin, J. S., Guterres, M., Salau, N. P. G., & Dotto, G. L. (2017). Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. *Adsorption Science and Technology*, 35(3–4), 300–316. <https://doi.org/10.1177/0263617416675624>

Piña Mondragon, S. (2007). *Degradación biológica del colorante azul directo 2 en filtro anaerobio/aerobio* [Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1732/piñamondragon.pdf?sequence=1>

Pioquinto García, S. (2018). *Estudio del proceso de adsorción de octametilciclotetrasiloxano en perlita natural y perlita expandida para aplicaciones de purificación de biogás*. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Plazinski, W., Dziuba, J., & Rudzinski, W. (2013). Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>

Raganati, F., Alfe, M., Gargiulo, V., Chirone, R., & Ammendola, P. (2018). Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 134, 540–552. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.037>

Rawat, D., Mishra, V., & Sharma, R. S. (2016). Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere*, 155, 591–605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>

Regti, A., El Kassimi, A., Laamari, M. R., & El Haddad, M. (2017a). Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24, 1–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.07.005>

Regti, A., El Kassimi, A., Laamari, M. R., & El Haddad, M. (2017b). Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24, 1–9.

<https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.07.005>

Reijenga, J., van Hoof, A., van Loon, A., & Teunissen, B. (2013). Development of methods for the determination of pKa values. *Analytical Chemistry Insights*, 8(1), 53–71. <https://doi.org/10.4137/ACI.S12304>

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>

S, V. R. J., & C, C. O. G. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería*, 66, 141–158.

Salehi, E., Daraei, P., & Arabi Shamsabadi, A. (2016). A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate Polymers*, 152, 419–432. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.033>

Samsami, S., Mohamadi, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>

Seader, J. D., Seider, W. D., Lewin, D. R., Boulle, L., & Rycroft, A. (2006). Separation Process Principles, Chemical and biochemical separations. In *JS Afr. L.*

Shahid-ul-Islam, & Faqeer, M. (2015). Chitosan Derivatives as Effective Agents in Recycling of Textile Dyes from Waste Waters. In S. S. Muthu (Ed.), *Environmental Implications of Recycling and Recycled Products* (Issue November, pp. 135–148). Springer Singapore. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-287-643-0_6

Shih, C. M., Shieh, Y. T., & Twu, Y. K. (2009). Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films. *Carbohydrate Polymers*, 78(1), 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.031>

Silva, M. M. F., Oliveira, M. M., Avelino, M. C., Fonseca, M. G., Almeida, R. K. S., & Silva Filho, E. C. (2012). Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data.

Chemical Engineering Journal. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.009>

- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crocuh, S. R. (2018). *Principios de análisis instrumental* (7ma ed.). Cengage.
- Sridharan, K. (2016). *Chapter 1 - The Electromagnetic Spectrum* (K. B. T.-S. M. in T. M. C. Sridharan (ed.); pp. 1–12). Elsevier. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809591-1.00001-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809591-1.00001-3)
- SSA, S. de S. A. (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. *Diario Oficial de La Federación*.
- Sun, W., Chen, S. L., Xu, M., Wei, Y., Fan, T. ting, Huang, L. xiang, Ma, B., & Guo, J. (2019). The measurements of the intrinsic diffusivity in pores and surface diffusivity inside the porous materials in liquid phase. *Chemical Engineering Science*. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.006>
- Sung, B. J., Chang, R., & Yethiraj, A. (2009). Swelling of polymers in porous media. *Journal of Chemical Physics*, *130*(12), 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.3100398>
- Szygula, A., Ruiz, M., Guibal, E., & Sastre, A. (2008). *Removal of an Anionic Reactive Dye by Chitosan and its Regeneration*.
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. (1998a). *1 - The development of adsorption technology* (W. J. Thomas & B. B. T.-A. T. & D. Crittenden (eds.); pp. 1–7). Butterworth-Heinemann. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50002-1](https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50002-1)
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. (1998b). *2 - Adsorbents* (W. J. Thomas & B. B. T.-A. T. & D. Crittenden (eds.); pp. 8–30). Butterworth-Heinemann. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50003-3](https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50003-3)
- Thurkill, R. L., Grimsley, G. R., Scholtz, J. M., & Pace, C. N. (2006). pK values of the ionizable groups of proteins. *Protein Science: A Publication of the Protein Society*, *15*(5), 1214–1218. <https://doi.org/10.1110/ps.051840806>
- TULAS, T. U. de L. A. S. (2011). Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes : Recurso Agua. In *IV* (pp. 8–9). Presidencia de la Republica de Ecuador.

- UE, U. E. (2015). Directiva (UE) 2015/1787 del Consejo, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de La Unión Europea*, L 260(4), 6–17. http://www.msssi.gob.es/profesionales/saludPublica/saludAmbLaboral/aguas/aconsumo/Doc/Directiva_2015_1787.pdf%5Cnhttp://www.msssi.gob.es/profesionales/saludPublica/saludAmbLaboral/calidadAguas/legComunitaria.htm
- Ul'yabaeva, G. R., Podorozhko, E. A., Kil'deeva, N. R., & Lozinskii, V. I. (2019). Adsorption of an Acid Textile Dye from Aqueous Solutions by a Chitosan-Containing Polyvinyl Alcohol Composite Cryogel. *Fibre Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10692-019-10074-9>
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., & Amouzgar, P. (2014). Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. In *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>
- Valdez Zarco, A. (2015). *Estudio de adsorción del colorante rojo no. 2 en solución acuosa con un hidrogel de quitosano-poli(vinil alcohol) en condiciones estáticas y dinámicas de flujo*. Instituto Tecnológico de Toluca.
- Varaprasad, K., Raghavendra, G. M., Jayaramudu, T., Yallapu, M. M., & Sadiku, R. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering C*, 79, 958–971. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.096>
- Vieira, M. L. G., Esquerdo, V. M., Nobre, L. R., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2014). Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.024>
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., & Velan, M. (2005). Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: Batch and column studies. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.12.003>
- Wang, L., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.145>

- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. In *Adsorption Technology in Water Treatment*. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- WWAP, (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). (2017). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. In *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura*. <https://doi.org/10.12691/env-3-1-3>
- Xu, Z., Cai, J. G., & Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. In *Journal of Zhejiang University: Science A*. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>
- Yao, C., & Tien, C. (1992). Approximation of intraparticle mass transfer in adsorption processes-I. Linear systems. *Chemical Engineering Science*. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)80033-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80033-9)
- Yun, Y. S., Park, D., Park, J. M., & Volesky, B. (2001). Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es010866k>
- Zhang, Zhan hang, Zhang, J. li, Liu, J. ming, Xiong, Z. hu, & Chen, X. (2016). Selective and Competitive Adsorption of Azo Dyes on the Metal–Organic Framework ZIF-67. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3166-7>
- Zhang, Zhongyao, & Flaherty, D. W. (2020). Modified potentiometric titration method to distinguish and quantify oxygenated functional groups on carbon materials by pKa and chemical reactivity. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.040>
- Zhao, W., Huang, X., Wang, Y., Sun, S., & Zhao, C. (2016). A recyclable and regenerable magnetic chitosan absorbent for dye uptake. *Carbohydrate Polymers*, 150, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.037>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>

- Zhou, Z., Lin, S., Yue, T., & Lee, T. C. (2014). Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, 126, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.014>
- Zhu, L., & Bratlie, K. M. (2018). pH sensitive methacrylated chitosan hydrogels with tunable physical and chemical properties. *Biochemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.12.012>
- Ziarani, G. M., Moradi, R., Lashgari, N., & Kruger, H. G. (2018). Chapter 4 - Azo Dyes. In G. M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, & H. G. Kruger (Eds.), *Metal-Free Synthetic Organic Dyes* (pp. 47–93). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815647-6.00004-2>
- Zobkov, M. B., & Zobkova, M. V. (2020). New spectroscopic method for true color determination in natural water with high agreement with visual methods. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115773>

ANEXOS

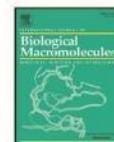
Anexo A

International Journal of Biological Macromolecules 169 (2021) 75–84



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>

Experimental and theoretical study of dyes adsorption process on chitosan-based cryogel



A. García-González^a, Rosa E. Zavala-Arce^{a,*}, P. Avila-Pérez^a, Norma A. Rangel-Vazquez^b, J.J. Salazar-Rábago^c, J.L. García-Rivas^a, B. García-Gaitán^a

^a Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n. Colonia Agrícola Bellavista, C.P. 52149 Metepec, Edo. De México, Mexico

^b Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Avenida Adolfo López Mateos 1801, Fracc. Bona Gens, C.P. 20256 Aguascalientes, Ags., Mexico

^c Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 July 2020

Received in revised form 29 October 2020

Accepted 12 December 2020

Available online 15 December 2020

Keywords:

Adsorption

Chitosan-cellulose cryogel

Dyes

ABSTRACT

In this research, the adsorption of three synthetic dyes dissolved in an aqueous solution on chitosan cryogel beads (Q-C-EGDE) was compared. The effect of the pH of the solution on the adsorption capacity of each dyes was analyzed. Furthermore, the kinetics and adsorption isotherms were compared, at temperatures of 283.15 K, 303.15 K and 323.15 K, and the kinetic and adsorption equilibrium data were fitted to three mathematical models, respectively. The biosorbent was characterized by scanning electron microscopy (SEM), the nitrogen physisorption BET method and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterization results show that the cryogel is composed of low-surface, macroporous, porous grooved walls. The functional groups that took part in the adsorption were mainly amino groups (NH_2^+). When comparing the adsorption capacities, it was found that the dyes adsorb in the following order Blue 1 > Red 2 > Yellow 5 reaching capacities from 1600 mg/L to 850 mg/L. The results of the adsorption and mathematical modelling suggest that the process is regulated mainly by physisorption and is largely limited by mass transfer mechanisms within the cryogel, where the electrostatic charges present affect adsorption. The latter was corroborated by the Monte Carlo simulation.

© 2020 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The use of synthetic dyes in different industries to increase the sensory impression of the products sold and to make them attractive to the consumer has increased in recent years. Industries such as textiles, food and pharmaceuticals apply them widely in their products, due to the processes of use, application or manufacture, in which large quantities are discarded in solution in wastewater, which produces effluents with colour in pH ranging between 5.5 and 8.5 and temperatures between 303.15 K and 318.15 K [1]. These effluents, even after conventional treatments, preserve a great number of colourants, due to the complexity of the molecules that provide stability for storage and application. They contain functional sulfonate groups that allow them to interact with fibres and substrates. In their structure they contain anilines and azo type bonds ($-\text{N}=\text{N}-$), causing these to be re-calcitrant contaminants of the residual water, which allows them to be discharged to the environment: colourants in water bodies limit photosynthetic activity and generate chronic toxicity in the biological systems present [2,3].

Amongst synthetic dyes, acid azo dyes are widely used in food, pharmaceutical and textile industries, such as Yellow 5 (FD&C Y5), Red 2 (FD&C R2) and Blue 1 (FD&C B1). These have the characteristics of having azoic groups $-\text{N}=\text{N}-$ and functional sulfonic groups with anionic properties. As a result of their complex structures and environmental impact, it is interesting to remove them by advanced mechanisms and avoid their discharge into liquid effluents, because when they are dissolved, they impede the passage of light, limiting photosynthesis. Besides, the alternatives for the treatment of effluents listed as processes of advanced oxidation, photocatalytic degradation, coagulation, biological systems, adsorption, amongst others. Between these, adsorption represents a good alternative for the treatment of effluents with colour in comparison to other alternative methods, especially from the economic and environmental standpoint through the use of biosorbents. There is a variety of biosorbents used in the adsorption process to remove dye from aqueous solutions making use of biological macromolecules such as alginate, organic solid waste fibres and ashes, chitosan and others [4–6].

Chitosan is a polysaccharide consisting of D-glucosamine linked to β -(1–4) and N-acetyl-D-glucosamine obtained from the partial deacetylation of chitin; the second most abundant biopolymer on the planet after cellulose. Chitin is present in exoskeletons of crustaceans and fungal membranes. It is a biocompatible and biodegradable

* Corresponding author.

E-mail address: rzavala@toluca.tecnm.mx (R.E. Zavala-Arce).

Anexo B

Analytical Biochemistry 608 (2020) 113897

Contents lists available at ScienceDirect

Analytical Biochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/yabio

ELSEVIER

Analytical Biochemistry

Check for updates

Development of standardized method for the quantification of azo dyes by UV-Vis in binary mixtures

A. García-González, R.E. Zavala-Arce^{*}, P. Avila-Pérez^{**}, M.L. Jiménez-Núñez, B. García-Gaitán, J.L. García-Rivas

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/n. Colonia Agrícola Bellavista, Metepec, Estado de México, C.P. 52149, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Quantification
UV-Vis
Dyes
Binary
Chromaticity

ABSTRACT

The azo dyes, Yellow 5 (Y5), Red 2 (R2) and Blue 1 (B1), quantified in solutions and in mixtures of binary dyes, were studied by means of UV-Vis spectroscopy. In this work was used a CIE algorithm developed in Visual Basic for Applications (VBA). The CIE algorithm is based on the tristimulus chromaticity diagram, as an alternative to the shielding effect that arises in dye mixtures, and it can also be applied to complex quantification methods such as HPLC (High Performance Liquid Chromatography). The results obtained through of the algorithm, showed a higher accuracy from 97 to 99% in relation with similar UV-Vis quantification methods. In contrast, linear methods only managed to reach an accuracy from 78 to 98%. Additionally, the algorithm yielded significant similar values to the UHPLC reference method. The results showed that the method CIE algorithm was accessible and reliable to quantify binary mixtures of the dyes used which suggests the possibility to apply this method on other dyes, within the limits of quantification obtained in this study (0.076–24.56 mg/L) and the pH values from 2 to 10.

1. Introduction

In recent years, the presence of chemical compounds in the environment, especially in the aquatic environment, has greatly increased, especially the synthetic dyes that are widely used in the textile and food industries [1,2]. Because of the bio-transformation of the azo dyes and other synthetic dyes by several types of enzymes, highly harmful aromatic compounds can be released into the environment, and as a result, the biological organisms can absorb the dye and its degradation derivatives through the skin [3,4]. The dyes have a well-known and reported carcinogenic potential in several databases [5], which have been evaluated by the Bentzien method [6]. The identification of biological risk potential is increased because it is difficult to identify and quantify since techniques are expensive and difficult to obtain.

In order to measure the amount of dye into a solution, different analytical methods are used, amongst which, include: Voltammetry, Polarography, Spectrophotometry, Mass Spectrometry, Capillary Electrophoresis, Ion Chromatography, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Liquid Chromatography – Mass Spectrometry (LC – MS) and Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry (LC –

MS/MS) [7] [–] [9]. Amongst the methods, the most used is HPLC. This technique has the capability to analyze complex samples and to help distinguish different compounds in the same solution, however, taking into consideration the high cost of the equipment, the time of analysis and also, the use of pollutant solvents. For this reason, it is necessary to develop an alternative methodology that does not require the use of complex techniques of separation or sophisticated equipment, a method that suits medium infrastructure laboratories for the quantification of binary mixes.

In the spectroscopic methods used for the quantification of dyes, usually the energy interactions are identified in the electromagnetic range of 180–780 nm ($5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ to $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), where electromagnetic energy is absorbed through the binding electrons of the chromophores [10]. In a system in which synchronous electromagnetic absorption of two or more molecules occurs, energy is absorbed at similar wavelengths, causing the waves to generate both constructive and destructive interference. At similar intensities, the electromagnetic waves synchronize in a positive and negative way, the combination increases the emitted energy, causing an achromatic effect. This effect is due to the fact that the incident energy is affected by the adjacent

^{*} Corresponding author.
^{**} Corresponding author.
E-mail addresses: rzavalaa@toluca.tecnm.mx (R.E. Zavala-Arce), pavilap@toluca.tecnm.mx (P. Avila-Pérez).

<https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113897>
Received 17 April 2020; Received in revised form 18 July 2020; Accepted 29 July 2020
Available online 8 August 2020
0003-2697/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.