



S.E.P.

S.E.S.T.N.M.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“EFECTO DEL PLASMA DE DESCARGA LUMINISCENTE
EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL COLORANTE
AMARILLO No. 5 MEDIANTE PERLAS DE
QUITOSANO-TRIPOLIFOSFATO DE SODIO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:
I.Q. MIRIAM ALARCÓN BARRÓN
No. CONTROL: 0128M0763**

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN**

**CO-DIRECTORA DE TESIS:
DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2019.



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., 05/julio/2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-797/2019

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 "Efecto del plasma de descarga luminiscente en la capacidad de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante perlas de quitosano-tripolifosfato de sodio", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. MIRIAM ALARCÓN BARRÓN, con número de control 0128M0763 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
DIRECTORA DE TESIS

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
CO DIRECTORA DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR

DR. MILTON O. VAZQUEZ LEPE
REVISOR

DR. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS
REVISOR

JLGR/magj



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





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 07 / agosto / 2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-847/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

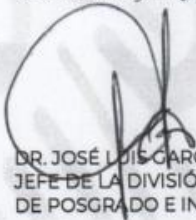
C. MIRIAM ALARCÓN BARRÓN
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica 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 "Efecto de plasma de descarga luminiscente en la capacidad de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante perlas de quitosano-tripolifosfato de sodio" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión digital del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencias"



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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



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



DEDICATORIAS

A Dios por ser mi guía en cada momento.

A mis padres porque siempre han estado cuando más los he necesitado, por su amor su comprensión y su apoyo.

A mis hermanos por ser parte de los momentos importantes de mi vida.

A mis compañeros y amigos que contribuyeron en muchas formas a la culminación de este proyecto de vida personal.

A mi director, co-director y asesores del proyecto por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Al TecNM/Instituto Tecnológico de Toluca, por abrirme sus puertas y permitirme continuar con la preparación profesional, por el apoyo brindado a través del Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA), para desarrollar el presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, para la realización de mis estudios de maestría.

Al COMECYT por los apoyos económicos otorgados para el Congreso y Titulación.

Al Dr. Sergio Nuño Don Lucas del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara por permitirme realizar una Estancia de Investigación como parte de mi formación académica.

A mis directores de tesis, Dra. Beatriz García Gaitán y Dra. Rosa Elvira Zavala Arce, por su paciencia y comprensión, compartir sus conocimientos y mostrar disposición y compromiso para dirigir este trabajo de investigación. Al Dr. José Luis García Rivas, Dr. Milton O. Vázquez Lepe y al Dr. Gabriel Luna Bárcenas que conformaron mi comité revisor en diferentes etapas de evaluación, por sus observaciones realizadas, enriqueciendo el contenido de este trabajo.

A los apoyos brindados por parte de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPI) por la disposición y apoyo.

RESUMEN

Uno de los principales problemas de contaminación del agua a nivel mundial es la descarga de aguas residuales con altas concentraciones de colorantes, reduciendo la penetración de la luz e inhibiendo la fotosíntesis de las plantas. Dado lo anterior el presente trabajo estuvo orientado a la evaluación de las condiciones óptimas para la remoción del colorante Amarillo no. 5 (AM5) mediante un hidrogel de Quitosano (Q) entrecruzado tripolifosfato de sodio (TPP) y modificado con plasma de descarga luminiscente (PDL). Para lo anterior se sintetizó el hidrogel y se caracterizó con y sin modificación por PDL mediante la determinación del diámetro, porcentaje de humedad, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido, área específica y punto de carga cero. Se llevaron a cabo estudios cinéticos y de equilibrio de adsorción con y sin la modificación por PDL. El diámetro promedio del poro fue de 8.6 nm entrando en la clasificación de los mesoporos, el porcentaje de humedad fue mayor al 90% clasificándose como hidrogeles de alto hinchamiento. En el espectro de FTIR se corroboró tanto la presencia de los grupos funcionales del quitosano como el entrecruzamiento con el TPP mediante la señal a 1530 cm^{-1} correspondiente a la vibración N-O-P, los picos alrededor de 1380 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} , están relacionados con los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, parecieron ser más agudos después de la modificación con PDL y una banda a 1478 cm^{-1} corresponde a los grupos $-\text{SO}_3$ corroborando la presencia del colorante AM5, las micrografías mostraron que los hidrogeles de Q-TPP y Q-TPP-PDL obtenidos son porosos en su interior y una superficie externa lisa, el análisis EDS corroboró la presencia de los elementos químicos que componen al hidrogel sin modificar y modificado por PDL después de la sorción del colorante. El área específica obtenida en las perlas de hidrogel fue de $91.2\text{ m}^2/\text{g}$. El punto de carga cero obtenido indicó la carga neta del hidrogel. El hidrogel modificado a 20 Volts durante 30 min por PDL con una concentración de Na_2SO_4 a 4 g/L es capaz de remover el colorante AM5 de soluciones acuosas a pH 6 de manera más eficiente que el hidrogel sin modificar. Los tiempos de equilibrio para los hidrogeles sin modificar y modificado por PDL fueron de 48 y 24 h, con una capacidad máxima de adsorción de 228 y 290 mg/g respectivamente, la saturación se alcanzó a 350 mg/L y 330 mg/L para el hidrogel sin modificar y modificado respectivamente del colorante en el equilibrio. Los datos experimentales de las cinéticas y equilibrio de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Elovich y Sips respectivamente, por lo que se presenta tanto quimisorción como fisisorción. Por lo que dicho hidrogel puede ser empleado para la remoción del colorante estudiado.

ABSTRACT

One of the main problems of water pollution worldwide is the discharge of wastewater with high concentrations of dyes, reducing the penetration of light and inhibiting the photosynthesis of plants. Given the above, the present work was oriented to the evaluation of the optimal conditions for the removal of the yellow dye no. 5 (AM5) by a chitosan hydrogel (Q) cross-linked sodium tripolyphosphate (TPP) and modified with luminescent discharge plasma (PDL). For this, the hydrogel was synthesized and characterized with and without modification by PDL by determining the diameter, humidity percentage, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy, specific area and point of zero charge. Kinetic and equilibrium adsorption studies were carried out with and without modification by PDL. The average diameter of the pore was of 8.6 nm entering the classification of the mesopores, the percentage of humidity was greater than 90% classified as hydrogels of high swelling. In the FTIR spectrum, the presence of the functional groups of chitosan and the cross-linking with the TPP were corroborated by the signal at 1530 cm^{-1} corresponding to the N-O-P vibration, the peaks around 1380 cm^{-1} and 1430 cm^{-1} , are related to the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups, appeared to be more acute after modification with PDL and a band at 1478 cm^{-1} corresponds to the $-\text{SO}_3$ groups corroborating the presence of the AM5 dye, the micrographs showed that the hydrogels Q-TPP and Q-TPP-PDL obtained are porous inside and a smooth outer surface, the EDS analysis corroborated the presence of the chemical elements that make up the hydrogel unmodified and modified by PDL after the dye sorption. The specific area obtained in the hydrogel beads was $91.2\text{ m}^2/\text{g}$. The zero charge point obtained indicated the net charge of the hydrogel. Hydrogel modified at 20 Volts for 30 min by PDL with a Na_2SO_4 concentration to 4 g/L is able to remove the AM5 dye from aqueous solutions at pH 6 more efficiently than the unmodified hydrogel. The equilibrium times for the unmodified and modified PDL hydrogels were 48 and 24 h, with a maximum adsorption capacity of 228 and 290 mg/g respectively, the saturation was reached at 350 mg/L and 330 mg/L for the unmodified and modified hydrogel respectively of the equilibrium dye. The experimental data of the kinetics and adsorption equilibrium were better adjusted to the Elovich and Sips model, respectively, which is why chemisorption and physisorption are present. Therefore, said hydrogel can be used for the removal of the dye studied.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Agua	5
1.3 Colorantes	5
1.3.1 Colorante amarillo no. 5	7
1.3.2 Contaminación del agua por colorantes	8
1.3.3 Metodologías para el tratamiento de colorantes en el agua	8
1.4 Hidrogel	13
1.4.1 Quitosano	14
1.4.2 Síntesis	16
1.4.3 Entrecruzamiento	17
1.5 Plasma	20
1.5.1 Clasificación del plasma	21
1.5.2 Plasma de descarga luminiscente	22
1.6 Adsorción	22
1.6.1 Tipos de adsorción	23
1.6.2 Cinética de adsorción	24
1.6.3 Isotherma de adsorción	26
1.6.4 Parámetros termodinámicos	30
1.7 Técnicas de caracterización	32
1.8 Técnica de cuantificación para soluciones acuosas coloreadas	35
2. METODOLOGÍA	36
2.1 Reactivos	37
2.2 Cuantificación del colorante amarillo no.5	37
2.3 Síntesis del hidrogel Q-TPP	37
2.4 Determinación del mejor tamaño de perla para la adsorción del colorante amarillo no.5	39
2.5 Determinación de la relación de concentración de colorante-masa de hidrogel	40
2.6 Modificación del hidrogel Q-TPP mediante PDL y pruebas preliminares	40

2.7 Caracterización del hidrogel	41
2.7.1 Determinación del porcentaje de humedad	41
2.7.2 Determinación del diámetro de las perlas de hidrogel	41
2.7.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.	41
2.7.4 Microscopia electrónica de barrido	42
2.7.5 Área específica	43
2.7.6 Punto de carga cero	44
2.7.7 Análisis termogravimétrico	44
2.8 Cinéticas de adsorción	44
2.9 Isotermas de adsorción	45
2.10 Determinación de los parámetros termodinámicos	45
2.11 Ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1 Cuantificación del colorante	46
3.2 Síntesis del hidrogel Q-TPP	47
3.3 Determinación del mejor tamaño de perla para la adsorción del colorante amarillo no. 5	48
3.4 Determinación de la relación de concentración de colorante-masa de hidrogel	49
3.5 Modificación del hidrogel Q-TPP mediante PDL y pruebas preliminares	50
3.5.1 Efecto del voltaje de exposición al PDL	50
3.5.2 Efecto del tiempo de exposición al PDL	51
3.5.3 Efecto de la concentración de la solución de Na ₂ SO ₄	52
3.6 Caracterización del hidrogel	54
3.6.1 Porcentaje de humedad	54
3.6.2 Diámetro de las perlas de hidrogel	55
3.6.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	56
3.6.4 Microscopía electrónica de barrido	60
3.6.5 Área específica	66
3.6.6 Punto de carga cero	67
3.6.7 Análisis termogravimétrico	68
3.7 Cinéticas de adsorción	70
3.8 Isotermas de adsorción	77
3.8.1 Determinación de los parámetros termodinámicos	83
4. CONCLUSIONES	85
5. FUENTES CONSULTADAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1	Estructura molecular del colorante amarillo no. 5 (Gaiiego, 2007)	7
Figura 1.2	Hidrogel de quitosano	14
Figura 1.3	Estructura del quitosano	15
Figura 1.4	Estructura molecular de TPP	18
Figura 1.5	Estructura de una red de quitosano: a) entrecruzamiento iónico; y b) desprotonación del grupo amino	19
Figura 1.6	Estructura de una red de quitosano entrecruzada con TPP	20
Figura 1.7	Reactor de plasma	21
Figura 1.8	Tipos de isothermas de adsorción	27
Figura 2.1	Esquema general del método	36
Figura 2.2	Soluciones de Q y TPP	39
Figura 2.3	Microscopio electrónico de barrido	43
Figura 2.4	Medidor de área superficial y volumen de poro	43
Figura 3.1	Curvas de absorbancia de los barridos entre 190 a 600 nm.	46
Figura 3.2	Curva de calibración del colorante.	47
Figura 3.3	Hidrogel Q-TPP sintetizado	47
Figura 3.4	Comparación de metodologías de Józwiak y Sánchez-Duarte	48
Figura 3.5	Capacidad de adsorción de las perlas de hidrogel Q-TPP; a) chico, b) mediano y c) grande	49
Figura 3.6	Concentración de colorante- masa de hidrogel; a) Q-TPP y b) Q-TPP-PDL.	50
Figura 3.7	Adsorción de colorante amarillo no. 5 a diferentes pH's: a) hidrogel Q-TPP y b) hidrogel Q-TPP-PDL a 20 V.	50
Figura 3.8	Efecto del pH y voltaje de exposición al plasma de descarga luminiscente en la capacidad de adsorción.	51
Figura 3.9	Efecto del pH y tiempo de exposición al plasma de descarga luminiscente en la capacidad de adsorción.	52
Figura 3.10	Efecto del pH y concentración de sulfato de sodio en la capacidad de adsorción	53
Figura 3.11	Hidrogel Q-TPP modificado por PDL	53
Figura 3.12	Diámetro del hidrogel Q-TPP: a) grande; b) mediano; c) chico	55

Figura 3.13	Espectro infrarrojo del Q	56
Figura 3.14	Espectro infrarrojo del TPP	57
Figura 3.15	Espectro infrarrojo de Q-TPP	58
Figura 3.16	Espectro infrarrojo del hidrogel Q-TPP antes y después de la adsorción del colorante amarillo no. 5	59
Figura 3.17	Espectro infrarrojo del hidrogel Q-TPP-PDL antes y después de la adsorción del colorante amarillo no. 5	60
Figura 3.18	Micrografía del Q y su análisis semicuantitativo	60
Figura 3.19	Micrografía del TPP y su análisis semicuantitativo.	61
Figura 3.20	Micrografías del hidrogel Q-TPP a) superficie externa 60x, b) perla seccionada 60x, c) parte interna de perla grande 500x, d) parte interna de perla mediana 500x, e) parte interna de perla chica 500x, f) parte interna de perla chica 1,500x y g) superficie externa de perla chica 500x.	62
Figura 3.21	Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP	63
Figura 3.22	Micrografías del hidrogel Q-TPP-PDL; a) superficie externa 500x y b) parte interna 1000x.	63
Figura 3.23	Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP modificado por PDL	64
Figura 3.24	Micrografías del hidrogel Q-TPP adsorbido con colorante amarillo no. 5: a) parte interna a 1,500x y b) perla seccionada a 65x.	64
Figura 3.25	Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP adsorbido con colorante amarillo no.5.	65
Figura 3.26	Micrografía del hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido con colorante amarillo no. 5: a) parte interna a 1,500x y b) perla seccionada a 60x.	66
Figura 3.27	Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido con colorante amarillo no. 5.	66
Figura 3.28	Diagrama de punto de carga cero del hidrogel Q-TPP; a) chica, b) mediana y c) grande.	67
Figura 3.29	Punto de carga cero del hidrogel Q-TPP con y sin tratamiento con PDL	68
Figura 3.30	Termogramas del Q, TPP, Q-TPP, Q-TPP-PDL y Q-TPP-PDL-AM5.	69
Figura 3.31	Mecanismo de adsorción del colorante amarillo no. 5 en el hidrogel Q-TPP.	70
Figura 3.32	Estudio cinético realizado a 10°C	71
Figura 3.33	Estudio cinético realizado a 30°C	72
Figura 3.34	Estudio cinético realizado a 50°C	72

Figura 3.35	Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP a 10°C	73
Figura 3.36	Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP-PDL a 10°C.	73
Figura 3.37	Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP a 30°C.	74
Figura 3.38	Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP-PDL a 30°C	74
Figura 3.39	Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP a 50°C	75
Figura 3.40	Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP-PDL a 50°C.	75
Figura 3.41	Isoterma de adsorción realizado a 10°C.	77
Figura 3.42	Isoterma de adsorción realizado a 30°C	78
Figura 3.43	Isoterma de adsorción realizado a 50°C.	78
Figura 3.44	Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP a 10°C	79
Figura 3.45	Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP a 30°C.	79
Figura 3.46	Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP a 50°C	80
Figura 3.47	Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP-PDL a 10°C.	80
Figura 3.48	Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP-PDL a 30°C.	81
Figura 3.49	Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP-PDL a 50°C.	81
Figura 3.50	Diagrama de van't Hoff para obtener los parámetros termodinámicos de la adsorción del hidrogel Q-TPP.	83
Figura 3.51	Diagrama de van't Hoff para obtener los parámetros termodinámicos de la adsorción del hidrogel Q-TPP-PDL	83

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.1	Métodos químicos usados en el tratamiento de aguas residuales	12
Tabla 1.2	Métodos físicos usados en el tratamiento de aguas residuales	12
Tabla 1.3	Investigaciones realizadas para la remoción del colorante amarillo no. 5 usando quitosano y sus derivados	16
Tabla 2.1	Condiciones de modificación por PDL	41
Tabla 2.2	Bandas de absorción de infrarrojo (Jin y Bai, 2002).	42
Tabla 3.1	Porcentaje de humedad de las perlas.	54
Tabla 3.2	Diámetro de las perlas	55
Tabla 3.3	Resultados BET obtenidos para el quitosano e hidrogel Q-TPP.	67
Tabla 3.4	Parámetros de ajustes a modelos cinéticos de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP a diferentes temperaturas	76
Tabla 3.5	Parámetros de ajustes a modelos cinéticos de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP-PDL a diferentes temperaturas	76
Tabla 3.6	Parámetros de ajustes a modelos de equilibrio de adsorción del colorante	82
Tabla 3.7	Parámetros de ajustes a modelos de equilibrio de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP-PDL.	82
Tabla 3.8	Parámetros termodinámicos para la adsorción de amarillo no. 5 sobre hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL.	84

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es causada por sustancias químicas como: colorantes, disolventes, metales pesados, entre otros, muchas de ellas son tóxicas. La descarga de estos efluentes contaminados a los cuerpos de agua por los sectores industriales que demandan mayores volúmenes productivos para el sustento de la vida cotidiana ocasiona contaminación ambiental.

El descubrimiento de colorantes artificiales ha tenido un alto impacto en sectores productivos, tales como el textil, farmacéutico, alimenticio, papelerero, entre otros, por su amplio espectro de aplicaciones; los costos de producción son más bajos respecto a la obtención de colorantes naturales. Los colorantes sintéticos tipo azo son, generalmente tóxicos y carcinogénicos si son consumidos constantemente y en grandes cantidades; su vertido en altas concentraciones a los cuerpos de agua puede reducir la biodiversidad acuática al bloquear el paso de la luz e inhibir la fotosíntesis de las plantas, además de que liberan aminas durante su descomposición, las cuales pueden ser más tóxicas que el propio colorante.

Los tratamientos de efluentes con un alto contenido de colorantes están basados en la oxidación-reducción, coagulación-floculación, entre otros y son efectivos, sin embargo, estos tratamientos generan residuos secundarios altamente tóxicos, que generan un nuevo problema de contaminación.

En los últimos años se ha observado un mayor interés en el estudio de los procesos de adsorción de colorantes en efluentes contaminados utilizando adsorbentes de tipo biológico como lo es el quitosano.

El quitosano es un biomaterial y su principal fuente de obtención es a través de la hidrólisis de la quitina, es considerado un buen adsorbente de colorantes. Modificaciones fisicoquímicas se han desarrollado para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente. Estudios previos indican que el quitosano en forma de perlas de gel (llamadas también hidrogeles) cuenta con mayor área superficial y como consecuencia mayor disponibilidad de sitios de adsorción. Es por ello que los hidrogeles han cobrado un gran interés en varios campos de la investigación.

La modificación de las superficies de los hidrogeles mediante el tratamiento del plasma de descarga luminiscente (PDL) mejora las capacidades de adsorción de los colorantes.

Por lo anterior, el presente trabajo está orientado a la evaluación de la remoción de colorante amarillo no. 5, mediante un hidrogel de quitosano entrecruzado con tripolifosfato de sodio (TPP), modificado con PDL.

En la primera parte de este trabajo se podrá encontrar la fundamentación teórica acerca de la contaminación del agua por colorantes, características y tipos de colorantes, información sobre el quitosano, el proceso de entrecruzamiento, el colorante amarillo no. 5, el plasma de descarga luminiscente, el proceso de adsorción, modelos cinéticos y modelos de equilibrio de adsorción. Se podrán apreciar también las técnicas analíticas empleadas para la caracterización del hidrogel. En el segundo apartado se describe el método por el cual se realizó la síntesis del hidrogel, así como su modificación con PDL, la caracterización, los estudios cinéticos de adsorción y los estudios de equilibrio de adsorción. En el tercer apartado se presentan los resultados y la discusión de éstos. Y por último las conclusiones de la investigación realizada.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Antecedentes

En la industria se han aplicado varias técnicas para la decoloración de los efluentes (Freeman, 1998), tales como oxidación con ozono, oxidación con reactivo de Fenton, oxidación con radiación UV, filtración con membranas, adsorción con carbón activado, resinas de intercambio iónico, coagulación/floculación o coagulación/flotación, y métodos electroquímicos. Diversas investigaciones se han enfocado al estudio de nuevos materiales adsorbentes que puedan ser utilizados para la remoción de colorantes en el agua.

Chiou y colaboradores en el año 2004, realizaron estudios preparando un tipo de adsorbentes con una elevada capacidad de adsorción de colorantes aniónicos, se usaron perlas de quitosano reticuladas iónica y químicamente. Se aplicó un sistema discontinuo para estudiar la adsorción de cuatro colorantes reactivos (RB2, RR2, RY2, RY86), tres colorantes ácidos (AO12, AR14, AO7) y un colorante directo (DR81) a partir de soluciones acuosas por las perlas de quitosano reticuladas. Las capacidades de adsorción que obtuvieron fueron valores muy grandes de 1911-2498 g/kg a pH 3-4, 30 °C, que eran 3.4-15.0 y 2.7-27.4 veces los del carbón activado comercial y quitina, respectivamente (Chiou, Ho, & Li, 2004).

Wan y colaboradores en el año 2010 utilizaron perlas de quitosano-bentonita para la adsorción de tartrazina (amarillo no. 5), obteniendo una capacidad de adsorción de 245 mg/g a un pH óptimo de 2.5 y concentración inicial (Ci) de 60 mg/L, por lo que se obtuvo un material capaz de remover el colorante (Wan Ngah, Ariff, & Hanafiah, 2010).

Wen y colaboradores en el año 2012 realizaron estudios con quitosano pretratado con plasma de descarga luminiscente (PDL) para la eliminación de colorantes en solución acuosa. Sus resultados mostraron que el tratamiento con PDL cambió la morfología y cristalinidad de las partículas de quitosano. Para el quitosano tratado a 30 mA durante 60 min y en 100 mA durante 30 min, la cantidad de adsorción aumentó rápidamente durante los primeros 60 min, contribuyendo aproximadamente un 98.4% de remoción del colorante. Por el contrario, la adsorción de colorante sobre el quitosano no tratado fue un proceso mucho más lento que sólo eliminó el 42.1% del colorante ácido rojo 73 en 20 minutos a pH de 6.0, demostrando que la

modificación con plasma mejora las capacidades de adsorción de los colorantes (Wen, Shen, Ni, Tong, & Yu, 2012).

En el año 2014 Zhou y colaboradores sintetizaron nanopartículas de quitosano entrecruzadas con glutaraldehído para la adsorción del colorante amarillo no. 5 y obtuvieron una capacidad de adsorción de 293 mg/g a un pH óptimo de 6.0 y Ci de 300 mg/L. Los resultados termodinámicos demostraron que el proceso de adsorción fue espontáneo y exotérmico. Siendo un material viable para la remoción del colorante (Zhou, Lin, Yue, & Lee, 2014).

Esquerdo y colaboradores en el año 2015 obtuvieron una esponja de quitosano para la remoción de tartrazina, encontraron la máxima capacidad de adsorción de 202 mg/g a un pH de 6.0 y Ci de 200 mg/L, por lo que presentó una buena capacidad de adsorción (Esquerdo, Quintana, Dotto, & Pinto, 2015).

Verduzco-Navarro y colaboradores en el año 2016 estudiaron la adsorción del colorante rojo 40 de disoluciones acuosas utilizando hidrogeles de alginato/quitosano, alginato-sulfato de quitosano y alginato. Observaron que con el hidrogel de alginato-sulfato de quitosano a pH 3 y 25°C de la solución acuosa del colorante a 300 ppm, se obtiene un mayor porcentaje y cantidad de remoción del colorante lo que se debe a una mayor cantidad de grupos amino protonados. Con perlas de alginato removieron 10.57% de colorante, con perlas alginato-quitosano removieron el 96.50% de colorante y con perlas de alginato-sulfato de quitosano removieron el 99.77% del colorante (Verduzco-Navarro, Ríos-Donato, Mendizabal, & Katime, 2016).

Ngwabebhoh y colaboradores en el año 2016 utilizaron perlas de quitosano-motmorillonita (CS-MMT) entrecruzadas con tripolifosfato de sodio para adsorber colorante nitrazina y Cu (II). Determinaron el potencial de carga cero del hidrogel para comprender el mecanismo de adsorción y encontraron que con soluciones de pH <5.6, la superficie del hidrogel CS-MMT se cargó positivamente aumentando así la interacción electrostática con especies cargadas negativamente de la nitrazina Sin embargo, las soluciones de pH > 5.6 permitieron que la superficie del hidrogel CS-MMT estuviera cargada negativamente, lo que aumentó la interacción electrostática con especies cargadas positivamente del Cu (II). Las capacidades de adsorción fueron de 133 mg/g y 142 mg/g del Cu (II) y colorante nitrazina, respectivamente (Ngwabebhoh, Erdem, & Yildiz, 2016).

Sánchez-Duarte y Correa-Murrieta en el año 2017 sintetizaron perlas de quitosano entrecruzadas con tripolifosfato para la adsorción del colorante rojo allura, encontraron que la capacidad máxima de adsorción fue de 91.74 mg/g a pH de 3.0. Se llevaron a cabo cinéticas de adsorción y los resultados indicaron que el mejor ajuste al modelo de Ho-McKay fue predominante (Sánchez-Duarte & Correa-Murrieta, 2017).

Duan y colaboradores en el año 2017 observaron las diferentes técnicas del plasma como técnicas eficientes, selectivas y amigables con el ambiente para modificar materiales de carbón y materiales biológicos, que exhiben capacidades excepcionales para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua (Duan, Liu, Wang, Meng, & Alsaedi, 2017).

Sahnoun y Boutahala en el año 2018 utilizaron un composito a base de quitosano con polianilina para la adsorción de tartrazina, encontraron que la capacidad máxima de adsorción fue de 200 mg/g a pH de 6 a 7 con una Ci de 200 mg/L. Llevaron a cabo cinéticas de adsorción y los resultados indicaron que el que el mejor ajuste al modelo de Ho-McKay fue predominante (Sahnoun & Boutahala, 2018).

1.2 Agua

El agua es un recurso esencial para la vida del ser humano y actividades que desarrolla a diario, por lo cual, en la actualidad debido a su sobreexplotación se ha convertido en un elemento central de la política ambiental, ya que su disponibilidad condiciona la posibilidad de desarrollo de algunas regiones del país y su calidad es un factor determinante para la salud de la población.

A nivel mundial del 100% del agua (35.2 millones de km³), aproximadamente el 97.5% es agua salada y el 2.5% es agua dulce, de ésta el 0.4% es agua superficial (lagos y ríos), el 30.1% es agua subterránea y el 69.5% es agua no disponible (Conagua, 2014).

1.3 Colorantes

Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color, los cuales son llamados cromóforos. Los cromóforos más comunes son: los grupos azo (-N=N-), grupos

carbonilo ($-C=O$), metilo ($-CH_3$) y nitro ($-NO_2$). Se caracterizan por ser compuestos capaces de absorber luz en el intervalo visible del espectro (400 – 700 nm).

Es importante distinguir entre colorantes y pigmentos. Estos últimos son insolubles en el medio en el que se dispersan por lo que deben fijarse sobre el sustrato unidos a otros compuestos (por ejemplo, polímeros); sin embargo, los colorantes se aplican directamente desde un líquido en el que son solubles.

Existen numerosas clasificaciones de colorantes, atendiendo a diversos criterios. En función de su origen se pueden distinguir:

Colorantes naturales: Son colorantes derivados de plantas, animales o minerales. La mayor parte son colorantes vegetales provenientes de plantas (raíces, bayas, cortezas, hojas y madera), y otras fuentes orgánicas como, por ejemplo, los hongos y los líquenes.

Colorantes sintéticos: El desarrollo de la química y la tecnología permitió la producción de colorantes por síntesis a partir de derivados del petróleo. Estos a su vez se clasifican en:

- *Catiónicos o básicos*: Son aquellos que poseen una carga neta positiva, suelen tener grupos de sales de amonio cuaternario que se aplican sobre papel, poliacrilonitrilo, nylon y poliéster, aunque su uso original era la tinción de sedas y algodones. Algunos de éstos presentan actividad biológica y se emplean como antisépticos.
- *Aniónicos o ácidos*: Tiene carga neta negativa, suelen tener uno o más grupos sulfónicos, son solubles en agua que se aplican sobre nylon, lana, seda, acrilatos, papel, piel, trabajos de impresión, alimentos y productos cosméticos.

Los colorantes se nombran de dos maneras principalmente. Empleando un nombre comercial o bien haciendo uso del nombre indexado. Los nombres indexados se derivan del tipo de aplicación del colorante, del color o el tono y de un número secuencial (Mateos, 2012).

1.3.1 Colorante amarillo no. 5

Es un colorante amarillo sintético también llamado tartrazina, de fórmula molecular $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, su masa molar es 534.4 g/mol, pertenece al grupo de los colorantes azoicos, caracterizados por la presencia del grupo azo ($-N=N-$) unido a anillos aromáticos. Se presenta en forma de polvo brillante de color amarillo-naranja, es inoloro, higroscópico, estable en ácidos, soluble en agua y poco soluble en etanol. En condiciones alcalinas adquiere una coloración rojiza. Su uso está ampliamente difundido en la industria alimentaria en los productos que presentan una coloración amarilla (figura 1.1).

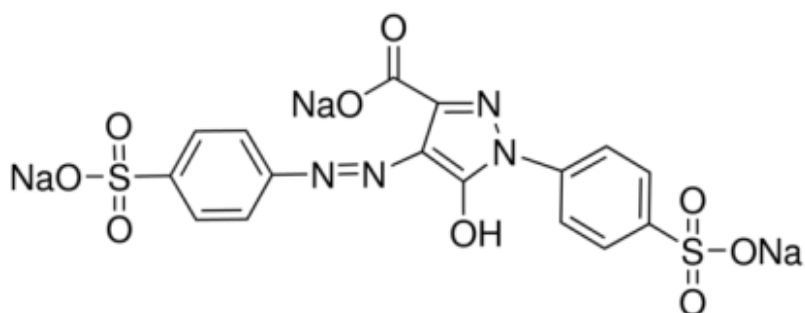


Figura 1.1 Estructura molecular del colorante amarillo no. 5 (Gaiiego, 2007).

Para analizar colorantes existen diferentes métodos, los más empleados son la cromatografía y la espectrofotometría. Diferentes estudios han empleado métodos como la cromatografía en columna de alta eficacia (HPLC), cromatografía gaseosa acoplada a masas y espectrofotometría UV-visible.

En los análisis espectrofotométricos, es necesario conocer la longitud de onda de máxima absorbancia para el compuesto de interés, para ello se prepara una solución patrón de éste y se realiza un barrido determinando la absorbancia a diferentes longitudes de onda, a esto se le conoce como espectro de absorción, se construye una gráfica para identificar aquella longitud de onda en la cual la absorbancia es máxima, valor en el cual se realizarán los análisis posteriores. Para el caso del color amarillo no. 5 se ha encontrado un máximo de absorbancia entre 425 y 428 nm (Gaiiego, 2007).

1.3.2 Contaminación del agua por colorantes

El agua limpia desempeña un papel vital en la vida y la salud humana. Sin embargo, el desarrollo rápido de la industrialización ha traído una amenaza significativa a la salud humana y al ambiente debido a la descarga creciente de contaminantes orgánicos e inorgánicos a las aguas residuales. Más de 100 000 tipos de colorantes orgánicos con una producción anual de 70 000 toneladas han sido ampliamente utilizados en textiles, los cuales, al descargarse en las aguas residuales, generan contaminación estética, aumentan la demanda química de oxígeno (DQO) y reducen el grado de penetración de la luz inhibiendo la fotosíntesis de las plantas en el agua. Los colorantes orgánicos también pueden desencadenar enfermedades de la piel incluyendo dermatitis alérgica o irritación de la piel (Duan *et al.*, 2017).

Los colorantes más utilizados a nivel mundial son los colorantes aniónicos en un 52%, seguido por los colorantes catiónicos con un 28% y el resto se le atribuye a los pigmentos. Se ha reportado que aproximadamente cien tonos diferentes de colorantes por año se descargan a corrientes de agua. Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos que el mismo colorante.(Gupta, Ali, & Saini, 2005).

En México la norma NOM-127-SSA1-1994 establece como límite máximo permisible (LMP) de 20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto, para uso y consumo humano.

1.3.3 Metodologías para el tratamiento de colorantes en el agua

Las tecnologías para el tratamiento de colorantes en el agua comprenden tres métodos fundamentales: biológicos, químicos y físicos. En el tratamiento de este tipo de efluentes pocos casos son reportados como totalmente exitosos en el sentido de conseguir una completa decoloración del contaminante usando un solo método, como consecuencia de esto, la fortaleza en el tratamiento de las aguas residuales coloreadas está en la combinación de diferentes procesos para así obtener una calidad de agua deseada a un costo moderado (Sánchez, Vásquez, & Torresi, 2010).

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, Devi, & Chakrabarti, 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.

- a) *Procesos aerobios*: El tratamiento aerobio de las aguas residuales textiles no quita sustancialmente el color causado por los colorantes azo, la gran resistencia fotocatalítica de los colorantes junto a la presencia de grupos sulfónicos, inhibe la actividad bacteriana aeróbica, generalmente las zonas anaeróbicas generan la actividad catabólica, lo cual requiere para su degradación en moléculas aromáticas menores (Bafana, Devi, Krishnamurthi, & Chakrabarti, 2007).

- b) *Procesos anaerobios*: Bajo condiciones anaerobias muchos tipos de bacterias pueden reducir esta clase de colorantes, eliminando la ligadura azo y formando aminas aromáticas como producto intermedio, representando un problema de toxicidad en el agua tratada, pues en procesos anaeróbicos no es posible la degradación de dichos compuestos aromáticos (Bafana *et al.*, 2007). La degradación anaerobia de los colorantes textiles produce solamente la reducción del grupo azo; mientras que la mineralización del colorante generalmente no ocurre, como sucede en un típico proceso anaerobio donde se genera metano, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros gases (Garzón-Jiménez, 2009).

Los procesos fisicoquímicos son generalmente aplicados para tratar las aguas residuales coloreadas, éstos incluyen: floculación, electro-flotación, precipitación, electrocinética, coagulación-precipitación, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, destrucción electroquímica, tratamiento con cloro, irradiación, ozonización y adsorción. Estos procesos fisicoquímicos son generalmente costosos y no pueden ser utilizados por pequeñas industrias para tratar la amplia gama de aguas residuales (Mall, Srivastava, Agarwal, & Mishra, 2005).

- a) *Coagulación-precipitación*: El agua a tratar se hace pasar a través de celdas electroquímicas en las cuales se generan especies coagulantes que absorben y precipitan los contaminantes. Las eficiencias de eliminación son superiores al 90%

para diferentes tipos de colorantes. Este tipo de tratamiento es capaz de oxidar las moléculas de colorante, generando compuestos intermedios, y debido a que el parámetro de control es la densidad de corriente por unidad de volumen tratado no es recomendado para volúmenes grandes, debido a los consumos de corriente.

- b) *Ósmosis inversa y ultrafiltración*: Es un proceso en el que el agua se separa de las sales disueltas en solución, filtrándola a través de una membrana semipermeable a una presión mayor que la osmótica causada por las sales disueltas en el agua residual. Mediante este proceso se obtienen eficiencias de eliminación de 95-100% y es eficiente en el tratamiento de colorantes (Mozia, Tomaszewska, & Morawski, 2006). Los tratamientos de ósmosis inversas son recomendados para concentraciones bajas, puesto que las membranas tienden a saturarse a altas concentraciones de contaminantes, requiriendo pretratamientos combinados de ultrafiltración, que requieren de bombeo a alta presión y en consecuencia consumos de energía altos.
- c) *Tratamiento por electrólisis*: En este tratamiento se utilizan electrodos que generan especies altamente oxidadas que disminuyen, vía oxidación, todas las sustancias hasta CO_2 , agua y óxidos de los elementos, por este proceso se obtienen eficiencias de eliminación superiores al 96%. La posibilidad de no llegar a la completa oxidación de los contaminantes y generar contaminantes secundarios es amplia pues la energía de activación para la ruptura de los compuestos aromáticos es alta, generando que el tiempo del tratamiento aumente significativamente (Piña, 2007).
- d) *Ozonización*: El ozono es un oxidante más potente que el cloro. Es eficaz en la oxidación de colorantes básicos, ácidos y directos. Produce efluentes sin color, pero alcanza una remoción del 5-20% de demanda química de oxígeno (DQO) en aguas residuales textiles contaminadas con colorantes reactivos (Piña, 2007). La dosis de ozono se incrementa de manera proporcional con la concentración de materia orgánica y tiene la ventaja en los colorantes azo que la decoloración se logra en un corto tiempo. Sin embargo, la generación de compuestos secundarios derivados de la descomposición, así como la liberación de ozono troposférico durante el proceso de tratamiento, es significativa.

- e) *Tratamiento con cloro*: Es uno de los métodos más utilizados para la eliminación de color por oxidación, además de que es eficiente para la degradación de colorantes disueltos. La oxidación con cloro produce una coloración amarillenta o naranja, es aplicable para colorantes dispersos. Se han obtenido eficiencias de eliminación del 90%, sin embargo, puede producir compuestos policlorados y clorofenoles (Piña, 2007).
- f) *Adsorción*: La adsorción implica la acumulación o la concentración de sustancias disueltas en el agua en una superficie o interfase (Sánchez-Duarte & Correa-Murrieta, 2017). En el caso del tratamiento de colorantes azo se utiliza como adsorbente el carbón activado, sílica, biosorbentes, resinas, polímeros y biopolímeros que retienen los colorantes en su superficie.

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 (Piña, 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 a volúmenes menores para ser tratados por procesos más específicos.

Investigaciones previas han centrado sus esfuerzos en la tecnología de adsorción para la remediación de las aguas residuales coloreadas (Tuesta, Vivas, Sun, & Gutarra, 2005), esta técnica puede manejar flujos altos, produciendo un efluente de alta calidad que no genera formación de sustancias nocivas, como el ozono y los radicales libres y está siendo utilizada especialmente para reducir la DQO, así como en la eliminación de colorantes (Gupta, Kumar, Nayak, Saleh, & Barakat, 2013). Las principales ventajas de un sistema de adsorción para el control de la contaminación del agua son: menor inversión en términos de costo inicial, diseño simple, fácil operación, menor gasto energético y mayor remoción de sustancias orgánicas (como los colorantes sintéticos) de los residuos en comparación a los métodos de tratamiento convencionales (Luo, Yu, Sun, Liu, & Huang, 2013; Noroozi & Sorial, 2013).

En las tablas 1.1 y 1.2 se muestran algunos de los métodos químicos y físicos más utilizados, respectivamente, para remover colorantes de las aguas residuales.

Tabla 1.1 Métodos químicos usados en el tratamiento de aguas residuales (Garzón-Jiménez, 2009).

Método	Características del proceso	Ventajas/desventajas
Reactivo de Fenton	Tratamiento para aguas con biomasa viva. Uso de combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso, presión y temperatura.	Produce cambio estructural de compuestos orgánicos, disminuye la toxicidad. Producción de floculantes no deseados.
Ozonación	Oxidación de hidrocarburos, fenoles, pesticidas y aromáticos por medio de ozono.	Decoloración de efluente. Puede aplicarse en estado gaseoso. Genera compuestos secundarios tóxicos.
Fotoquímicos	Degradación de colorantes por tratamiento de rayos UV, en presencia de peróxido de hidrógeno.	Oxidación de material orgánico, reducción de olores y ausencia de lodos. Altos costos.
Hipoclorito de sodio	Ataca por medio del cloro el grupo amino del colorante.	No apto para colorantes dispersos. Producción de aminas aromáticas.
Destrucción electroquímica	Degradación de colorantes por tratamiento electroquímico.	No consumo de productos químicos, ni producción de lodos, alta afinidad para degradación de sustancias recalcitrantes. Altos flujos pueden causar una disminución directa en la remoción del colorante.

Tabla 1.2 Métodos físicos usados en el tratamiento de aguas residuales (Garzón-Jiménez, 2009).

Método	Características del proceso	Ventajas/desventajas
Adsorción	Decoloración por adsorción e intercambio iónico con el colorante.	Alta eficiencia. Eficiencia sólo bajo condiciones específicas como pH y temperatura.
Membranas de filtración	Clarifica, concentra y separa los colorantes del efluente de manera constante.	Resistencia a temperatura, ambientes químicos y ataque microbiano. Alta eficiencia y costos. Residuos secundarios, taponamiento del filtro.

Irradiación con Uv-Vis	Rompimiento de moléculas por acción de la irradiación.	Remoción efectiva para colorantes en baja concentración. Altas concentraciones de oxígeno disuelto. Alto costo. Inefectivo para colorantes resistentes a la luz.
Coagulación electrocinética	Remoción de colorantes por adición de sulfato ferroso y cloruro férrico.	Económico. Baja remoción de colorantes ácidos, altos costos.

1.4 Hidrogel

Un gel es una red tridimensional de cadenas flexibles que se hinchan en presencia de un líquido, cuando el líquido es agua recibe el nombre de hidrogel, la forma no hidratada de este último se denomina xerogel (Katime, Trabanca, & Trabanca, 2004).

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados que poseen la capacidad de absorber agua o fluidos biológicos (aumentando considerablemente su volumen pero manteniendo su forma hasta alcanzar su equilibrio físico-químico) sin disolverse en ellos formando así materiales blandos y elásticos (Echeverri, Vallejo, & Londoño, 2009). Algunas de las propiedades más importantes que presentan los hidrogeles es el grado de hinchamiento y su capacidad de adsorción (Lucio, Cruz, Gómez, & Mendoza, 2006).

Los hidrogeles pueden clasificarse de diferente manera, en base a naturaleza de sus enlaces, a los grupos presentes y a sus propiedades mecánicas y estructurales. Según la naturaleza de las uniones presentes, los hidrogeles se clasifican en físicos y químicos. Los primeros tienen cadenas conectadas por fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno o enredados en la cadena polimérica; mientras que los químicos o entrecruzados están unidos por enlaces covalentes. Debido a que este tipo de enlace es muy fuerte su ruptura da como resultado la degradación del material (Katime *et al.*, 2004).

Los hidrogeles presentan una gran variedad de aplicaciones por ejemplo en la agricultura se utilizan para aumentar la capacidad de retención de agua en el suelo, favoreciendo el desarrollo de las plantas. Además se utilizan para la liberación controlada de fármacos, en el revestimiento de suturas para eliminar algunos efectos nocivos que producen las suturas

tradicionales y hasta en la elaboración de productos farmacéuticos (Katime *et al.*, 2004). En la figura 1.2 se puede observar un tipo de hidrogel.

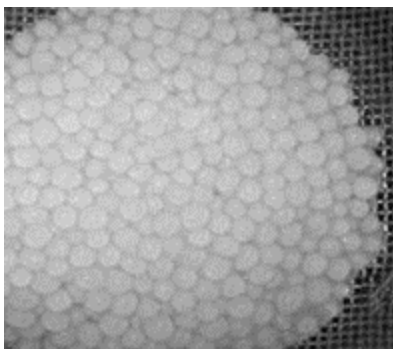


Figura 1.2 Hidrogel de quitosano.

1.4.1 Quitosano

Los polímeros naturales también llamados biopolímeros son unidades repetitivas de monómeros sintetizados por los seres vivos. Los biopolímeros pueden ser considerados sustentables debido a que es siempre renovable. Por lo tanto, el uso de biopolímeros tiende a crear una industria sostenible, en contraste con las materias primas provenientes de polímeros derivados de petroquímicos. Algunos ejemplos de estos biopolímeros son la celulosa, el alginato y el quitosano (Mateos, 2012).

El quitosano (Q), es un polisacárido que se encuentra de forma natural en los caparazones de crustáceos y forma parte de los exoesqueletos de los insectos, así como también en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas. Sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina (β (1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa) en medio alcalino, empleando hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas ya que ésta es completamente insoluble en agua o en medio ácido. El Q es un biopolímero lineal y está compuesto por tipos de unidades estructurales distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la cadena: β (1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa y β (1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa. En la figura 1.3 se muestra la estructura del quitosano (Jin & Bai, 2002). Debido a que el pK_a de quitosano es de 6.3, cuando se disuelve en una solución acuosa ácida presenta sitios $-NH_3^+$.

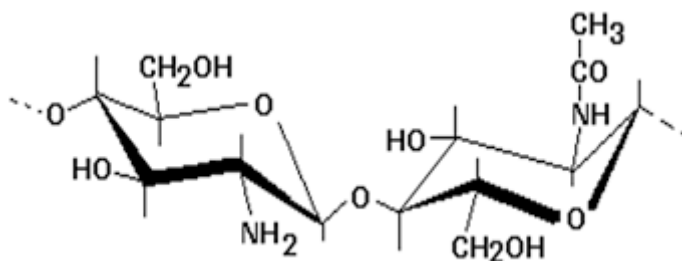


Figura 1.3 Estructura del quitosano.

Cabe destacar que el quitosano es biodegradable, biocompatible, insoluble en agua y en soluciones alcalinas, así como en disolventes orgánicos y no tóxico debido a que no produce respuesta del sistema inmune, características que unidas a su naturaleza policationica generan sus diversas aplicaciones. El carácter hidrófilo e hidrófobo del quitosano, dado por los grupos amino y acetilamino, respectivamente, hacen que este polímero tenga diversas características según la proporción de unidades acetiladas y desacetiladas que lo conforman. La insolubilidad del quitosano en disolventes acuosos y orgánicos es el resultado de su estructura cristalina, que se atribuye al enlace de hidrógeno intramolecular e intermolecular entre las cadenas (Miretzky & Cirelli, 2011). El quitosano puede ser moldeado en varias formas, membranas, microesferas, esferas de gel, películas, nanopartículas y nanofibras. En el área de la biomedicina se emplea para la formación de membranas útiles en tratamientos de hemodiálisis (Sánchez *et al.*, 2010); en la agricultura se utiliza para recubrir semillas para mejorar su germinación y con ello generar un mayor rendimiento en la cosecha. También es utilizado en ganadería y en la industria cosmética. Además ha sido estudiado para el tratamiento de aguas residuales (Jin & Bai, 2002). La agencia americana de protección del medioambiente (EPA) permite el uso del quitosano en el tratamiento de agua potable, aguas residuales y aguas industriales.

A continuación, en la tabla 1.3 se muestran algunos trabajos de investigación para la remoción del colorante amarillo no. 5 con materiales de quitosano y sus mezclas con diversos compuestos.

Tabla 1.3 Investigaciones realizadas para la remoción del colorante amarillo no. 5 usando quitosano y sus derivados.

Título	Material adsorbente	Condiciones de adsorción	Capacidad máxima de adsorción	Investigadores
“Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions”	Quitosano-bentonita	pH= 2.5 400 rpm C _i = 60 mg/L T= 27°C	245 mg/g	Wan <i>et al.</i> , 2010
“Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles”	Glutaraldehído-nano partículas de quitosano	pH= 6.0 C _i =300 mg/L T= 25°C	293 mg/g	Zhou <i>et al.</i> , 2014
“Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine by a porous chitosan sponge”	Esponja de quitosano	pH= 6.0 150 rpm C _i = 200 mg/L T= 25°C	202 mg/g	Esquerdo <i>et al.</i> , 2015
“Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite”	Quitosano-Polianalina	pH= 6-7 280 rpm C _i = 200 mg/L T= 25°C	200 mg/g	Sahnoun & Boutahala, 2018

1.4.2 Síntesis

La síntesis de polímeros es el proceso químico (reacción química) por el cual, mediante el calor, la luz o un catalizador, se unen varias moléculas de un compuesto para formar una cadena de múltiples eslabones de éstas y obtener una macromolécula, el proceso comienza

con moléculas de bajo peso molecular (monómeros), que luego se van uniendo entre sí para formar moléculas de alto peso molecular (polímeros). Cuando dos tipos diferentes de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero.

La síntesis de un hidrogel es un proceso de polimerización que además del monómero, se adiciona otro compuesto como el agente entrecruzante (Li & Bai, 2005).

1.4.3 Entrecruzamiento

El entrecruzamiento de un polímero involucra naturalmente dos unidades estructurales, las cuales pueden o no pertenecer a la misma cadena polimérica, la finalidad de este procedimiento es la síntesis de un hidrogel químico a partir de un físico, para obtener un hidrogel con características tales como: hidrófilos, insolubles en medios acuosos con diferentes valores de pH, blandos, elásticos y que en presencia de agua se hinchen, aumentando considerablemente su volumen pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico (Pedley & Tiguie, 1980).

Existen dos vías a partir de las cuales es posible obtener redes de quitosano:

Vía química: Donde el entrecruzamiento tiene lugar a través de una reacción química mediante la formación de un enlace covalente entre el quitosano y el agente entrecruzante. Existen varios agentes entrecruzantes capaces de entrecruzar el quitosano. Entre los más estudiados se encuentran la epíclorhidrina, el etilenglicol diglicidiléter, las carbodimidias, el glutaraldehído y la genipin.

Vía física: Donde el entrecruzamiento tiene lugar mediante las interacciones iónicas entre el quitosano y el agente entrecruzante. El tripolifosfato de sodio (TPP) es el agente entrecruzante más utilizado en la obtención de redes de quitosano. El tripolifosfato se disocia en agua formando iones fosfóricos por lo que el proceso de entrecruzamiento dependerá de la disponibilidad de los sitios catiónicos en el quitosano y de las especies cargadas negativamente, por lo que el pH juega un papel fundamental en el tipo de entrecruzamiento (García Cruz, 2008). La vía física también llamada como gelación iónica permite el

entrecruzamiento de cadenas poliméricas que se ordenan por interacciones que pueden ser intermoleculares de tipo covalente o no covalente y que pueden ser logradas a través del uso de agentes entrecruzantes que faciliten este puente. Entre estos entrecruzantes está el TPP (Herrera Barros, Acevedo Morantes, Castro Hoyos, & Marrugo Ospino, 2016).

Las características de los hidrogeles entrecruzados dependen del grado y el método de entrecruzamiento empleado, presentan diversas características que pueden ser aprovechadas dentro del proceso de adsorción dado que (Crini, 2005):

- Los materiales homogéneos entrecruzados son fáciles de preparar y están disponibles en una variedad de estructuras y propiedades, y numerosas configuraciones, por ejemplo, geles, partículas de forma irregular o perlas regulares, membranas, películas, fibras, cápsulas y esponjas.
- Son insolubles en medios ácidos o alcalinos, así como en solventes orgánicos.
- Mantienen sus características y propiedades originales (excepto la cristalinidad).
- Las perlas entrecruzadas poseen la capacidad de hincharse en el agua y como consecuencia sus redes se expanden para permitir la difusión de los contaminantes.

El tripolifosfato de sodio es una sal incolora e inodora de fórmula molecular $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, con una solubilidad de 14.5 g/100 mL de agua que se usa en la industria como dispersante, emulsificante, estabilizante y aditivo en productos para la limpieza, presente en la fabricación de textiles, pinturas y recubrimientos, tratamiento de agua y vidrios y cerámicos, entre otros, en la figura 1.4 se muestra su estructura molecular.

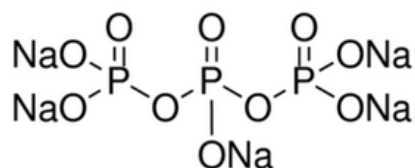


Figura 1.4 Estructura molecular del TPP.

El TPP es un ácido fosfórico poliprótico, se disocia en agua formando iones fosfóricos como $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ y $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$. Estos interactúan competitivamente con el sitio de unión $-\text{NH}_3^+$ de quitosano mediante desprotonación o reticulación iónica. Cuando el pH de la solución se ajusta a valores menores a 7, sólo están presentes iones TPP ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ y $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$)

en la solución, y el mecanismo de gelificación del complejo de quitosano-TPP está completamente controlado por reticulación iónica, (ver figura 1.5 a), sin embargo, a pH básico existen los iones hidroxilo y los iones fosfóricos los cuales compiten entre sí por los sitios NH_3^+ del quitosano. Los iones hidroxilo se unen a los grupos amino y tiene lugar la desprotonación del quitosano (ver figura 1.5 b) (García-Cruz, 2008).

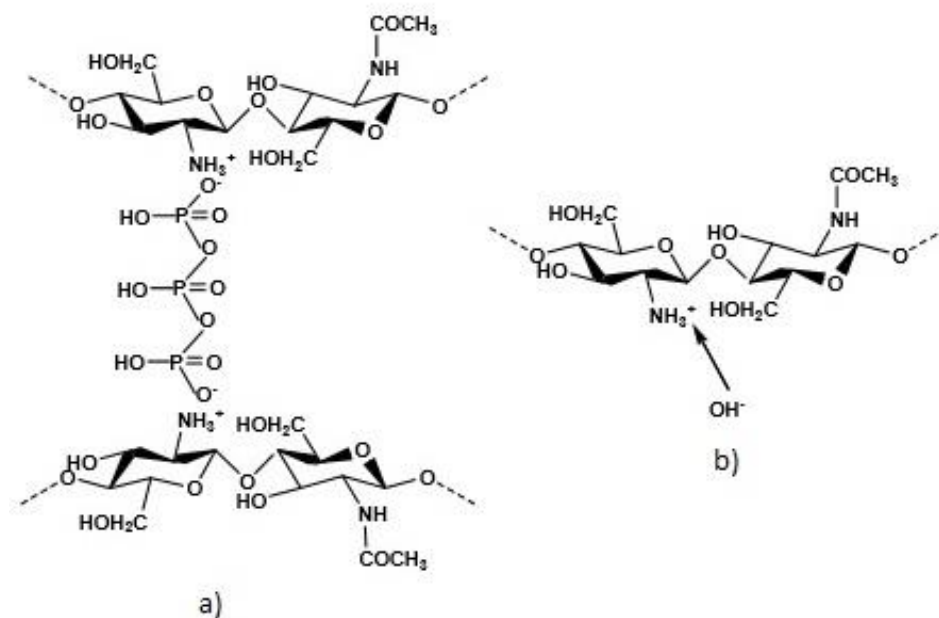


Figura 1.5 Estructura de una red de quitosano: a) entrecruzamiento iónico; y b) desprotonación del grupo amino.

El TPP puede formar enlaces intermoleculares con el quitosano, que son responsables de la formación exitosa de perlas de quitosano con menor cristalinidad. Dado que el entrecruzamiento del quitosano depende de la disponibilidad de los sitios catiónicos y de las especies cargadas negativamente, el pH del TPP desempeña un papel significativo en el mismo (Lazaridis, Kyzas, Vassiliou, & Bikiaris, 2007).

El quitosano entrecruzado iónicamente muestra una mayor capacidad de hinchamiento. De este modo, la naturaleza del quitosano entrecruzado puede ser hecha a medida para obtener las propiedades deseadas en términos de cristalinidad e hidrofiliidad, en la figura 1.6 se muestra la estructura de una red de quitosano entrecruzada con TPP (García Cruz, 2008).

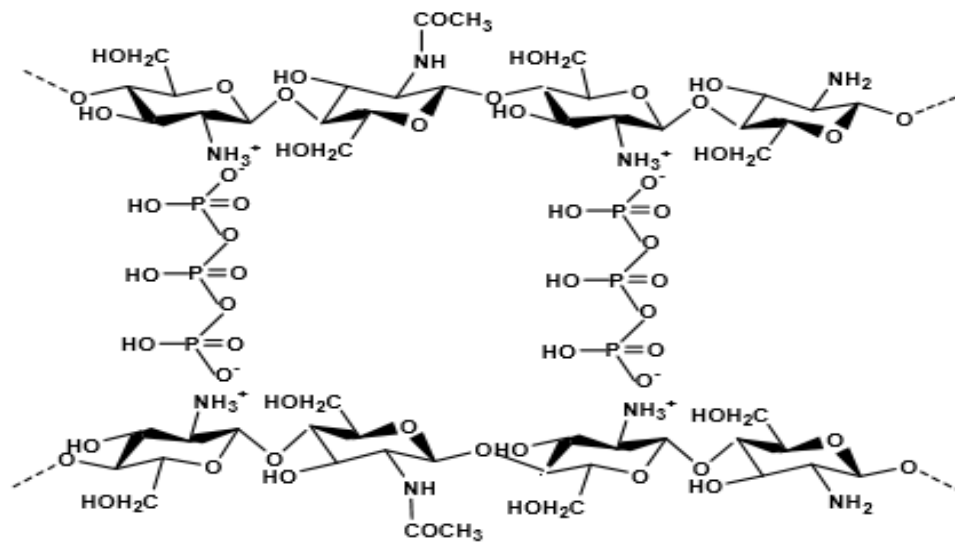


Figura 1.6 Estructura de una red de quitosano entrecruzada con TPP.

1.5 Plasma

En 1879, Crookes definió el plasma como el cuarto estado de la materia; y en 1929, Tonks y Langmuir utilizaron la palabra para describir el cuarto estado de la materia durante sus estudios de oscilaciones en descargas eléctricas (Sadat, Armaki, Amirhossein, & Armaki, 2017).

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia, el cual puede ser definido como un sistema casi neutral de partículas en forma de un fluido conformado por una mezcla de electrones libres, iones y radicales, generalmente también conteniendo partículas neutras, es un gas ionizado que contiene iones positivos y negativos, electrones, moléculas excitadas, fotones y especies neutras. El grado de ionización puede variar de completamente a parcialmente ionizado.

Desde el punto de vista energético se pueden diferenciar dos grupos de plasmas, los plasmas de fusión o de alta temperatura y los plasmas de baja temperatura o de descargas luminiscentes. Un plasma se puede generar por flamas, descargas eléctricas, reacciones nucleares controladas, colisiones entre partículas energéticas, etc. En el laboratorio el método más usado para producir plasmas son las descargas eléctricas y el plasma de descarga

luminiscente que se forma de esta manera se conoce también como plasma de descarga resplandor o plasma resplandor (Vázquez, 2005).

1.5.1 Clasificación del plasma

El plasma se encuentra clasificado en tres categorías que son: plasma completo equilibrio termodinámico, plasma equilibrio termodinámico local (o plasma térmico) y plasma no térmico. Dentro del plasma no térmico se encuentran a su vez los siguientes tipos de plasma: de descarga de barrera dieléctrica, de descarga de corona y de descarga luminiscente.

El plasma de descarga luminiscente (PDL) se considera como una tecnología de oxidación avanzada. El cual resulta un tratamiento prometedor debido a su funcionamiento estable, baja descarga y altos rendimientos de las especies oxidantes, tales como el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y OH^- , producidos en la fase líquida. Incluso el plasma se puede obtener en agua con mayor conductividad en comparación con la descarga de corona pulsada de plasma (Wen *et al.*, 2012).

Actualmente, las estrategias basadas en el plasma para la modificación de la superficie de polímeros biodegradables y biomateriales han demostrado un gran potencial. A este respecto, los gases presentes durante el proceso de tratamiento de plasma como aire, o algún gas inerte dan como resultado, funcionalidades químicas en las superficies de los materiales. Las funcionalidades químicas pueden ser posteriormente utilizadas para unir polímeros u otras moléculas a la superficie con el fin de lograr las propiedades superficiales deseadas (Wen *et al.*, 2012).

La aplicación del plasma en materiales y biomateriales es muy extensa por la cual se logran cambiar las propiedades de un material, pero sin afectar las que le caracterizan (Duan *et al.*, 2017). En la figura 1.7 se muestra un reactor de plasma.

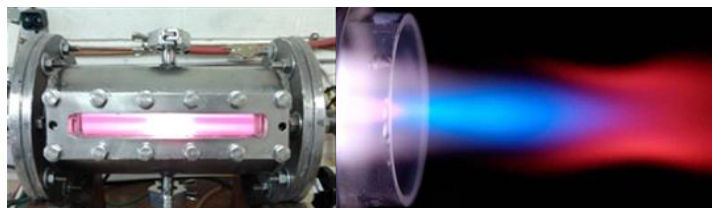


Figura 1.7 Reactor de plasma.

1.5.2 Plasma de descarga luminiscente

El plasma de descarga luminiscente en un medio líquido es uno de los métodos más fáciles de llevar a cabo, debido a que en fase líquida las reacciones primarias del líquido son iniciadas por la irradiación de electrones o iones de plasma (Wen *et al.*, 2012).

En recientes investigaciones de plasma de descarga luminiscente realizadas a baja presión se han estudiado cátodos en forma de solución acuosa, entre ellos se encuentra el sulfato de cobre (CuSO_4), el permanganato de potasio (KMnO_4), el sulfato de sodio (Na_2SO_4), entre otros (Wen *et al.*, 2012).

El PDL se ha aplicado para la degradación de las aguas residuales que contienen colorantes, fenoles, derivados del benceno, etc. La mayoría de estos estudios han demostrado la viabilidad del plasma de descarga luminiscente para el tratamiento de aguas residuales (Wang, Zhou, & Jin, 2012).

Sin embargo en el presente trabajo se usa esta técnica para modificar la superficie de un hidrogel a base de quitosano, esto debido a que una de las aplicaciones del PDL ha sido hacia la modificación de materiales como el quitosano dando como resultado una mayor capacidad de adsorción de colorantes que los no tratados con este método (Wen *et al.*, 2012).

1.6 Adsorción

El proceso de adsorción fue observado primeramente para gases en el año 1773 por C. W. Scheele y luego para soluciones por Lowitz en el año 1785. La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente (McCabe, Smith, & Harriott, 2007). Es un fenómeno superficial que puede ser definido como el incremento de la concentración de un determinado componente a la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser las siguientes combinaciones: líquido-sólido y gas-sólido. Otro concepto más práctico para entender la adsorción es la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o un gas mediante un sólido. La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama adsorbato (Vargas, Cazetta, Martins, & Moraes, 2012).

Cuando la adsorción es llevada a cabo mediante un sólido de origen biológico, esta se denomina “bioadsorción”. Mediante este proceso se retiran los componentes no deseados de una mezcla fluida, además de que las cantidades retiradas pueden ser muy altas con respecto a otros métodos. Por ejemplo, materiales biológicos tales como el quitosano, quitina, levaduras, turba, hongos, biomasa bacteriana, son utilizados como agentes quelantes y adsorbentes para concentrar y eliminar colorantes presentes en aguas. Estos biomateriales presentan una gran variedad de grupos funcionales con capacidad para complejar colorantes y a menudo son mucho más selectivos que las tradicionales resinas de intercambio iónico y que el carbón activado, y pueden reducir los niveles de colorantes hasta concentraciones de partes por billón (Meyers, 2002).

1.6.1 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de fenómenos de adsorción: físicos y químicos. A continuación, se describe cada uno de ellos:

Adsorción física (adsorción de “Van der Waals” o fisisorción). Fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas de atracción electrostáticas entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente en la superficie. Si las fuerzas de Van der Waals justifican la asociación del adsorbato sobre la superficie, este proceso es del tipo de adsorción física. En este caso el proceso libera una cantidad de calor conocida como calor de adsorción. Se conoce que la cantidad de materia adsorbida, en el caso de la adsorción física, se incrementa con la disminución de la temperatura. El proceso se interpreta como la acumulación de múltiples capas de sorbato sobre el adsorbente (Treybal & Rodríguez, 1988).

Adsorción química (adsorción activada o quimisorción). Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual; pero la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física. El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente grande, es parecido al calor de una reacción química. El proceso frecuentemente es irreversible y la sustancia original sufre un cambio químico (Treybal & Rodríguez, 1988). La adsorción química se justifica

por la compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Con esto se propone la formación de un enlace justificado por la liberación de energía conocida como calor de reacción.

1.6.2 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se refiere a la velocidad a la que ocurre la adsorción, donde la velocidad se define como el cambio de una cantidad determinada durante un periodo específico de tiempo (House, 2007).

El mecanismo de adsorción en el quitosano depende de la forma física de éste (hojuelas, gel, perlas, etc.), la estructura intrínseca del quitosano (grado de desacetilación, cristalinidad y peso molecular), la naturaleza del sorbato, la solución y las condiciones del proceso (temperatura, pH, velocidad de agitación, etc.). La cantidad de contaminante adsorbido sobre el adsorbente está dada por la siguiente ecuación (Jeon & Höll, 2003):

$$q = \frac{v(c_i - c_f)}{m} \quad (1)$$

Donde:

q = Capacidad de adsorción (mg/g).

c_i = Concentración inicial del contaminante en la solución (mg/L).

c_f = Concentración final del contaminante en la solución (mg/L).

v = Volumen de la solución (L).

m = Masa del adsorbente (g).

El porcentaje de remoción del contaminante adsorbido está dado por la siguiente ecuación (Jeon & Höll, 2003):

$$\% \text{ Remoción} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

$\% \text{ Remoción}$ = Cantidad de contaminante removido en porcentaje.

c_i = Concentración inicial del contaminante en la solución (mg/L).

c_f = Concentración final del contaminante en la solución (mg/L).

Para evaluar los datos experimentales e identificar los mecanismos que controlan la velocidad del proceso de adsorción pueden ser usados modelos matemáticos simplificados para obtener parámetros cinéticos que pueden ser útiles como base de diseño en desarrollos tecnológicos. Las cinéticas de adsorción se pueden describir mediante modelos cinéticos, entre los que se encuentran el de pseudo-primero orden, pseudo-segundo orden y Elovich los cuales son los mayormente utilizados para describir la adsorción del quitosano. A continuación se describen dichos modelos (Gerente, Lee, Cloirec, & McKay, 2007).

Modelo de pseudo-primero orden

La expresión matemática correspondiente al modelo cinético de pseudo-primero orden o modelo de Lagergren, se basa en la suposición de que a cada ión se le asigna un sitio de sorción del material sorbente, lo que refiere un proceso de fisorción, debido a la asociación del adsorbato por medio de las fuerzas de Van der Waals, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como (Kumar, Tripathi, & Shahi, 2009):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Donde:

k_1 = Constante de velocidad de adsorción de pseudo-primero orden (min^{-1}).

q_t = Capacidad de adsorción en un tiempo t (mg/g).

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

t = Tiempo (min.).

Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho-McKay por lo que también es conocido como modelo de Ho; en él se supone que el sorbato se sorbe en dos sitios activos del sorbente. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de sorción se expresa como (Gerente *et al.*, 2007):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

Donde:

k_2 = Constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg min).

q_t = Capacidad de adsorción en un tiempo t (mg/g).

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

t = Tiempo (min.).

Este modelo sugiere un proceso de adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie (Worch, 2012).

Modelo de Elovich

El modelo de Elovich es de aplicación general a la cinética de quimisorción, este modelo se ha utilizado satisfactoriamente en sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea. La ecuación cinética de Elovich es (Vargas *et al.*, 2012):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t) \quad (5)$$

Donde:

α = Constante de adsorción inicial (mg/g min).

q_t = Capacidad de adsorción en un tiempo t (mg/g).

β = Constante de desorción (g/mg).

t = Tiempo de contacto (min).

1.6.3 Isotherma de adsorción

En el caso de un sistema líquido-sólido o gas-sólido la isoterma de adsorción puede definirse como la relación en el equilibrio entre la máxima capacidad de adsorción del adsorbente con

respecto a la concentración del adsorbato a una temperatura determinada (Gupta, Jain, Shrivastava, & Nayak, 2010). Braunauer clasificó las isothermas en cinco tipos, los cuales pueden apreciarse en la figura 1.8. La isoterma de tipo I se denomina isoterma de Langmuir, en donde la capacidad de adsorción (q) se incrementa constantemente hasta alcanzar el límite de adsorción, momento en el que se formó una monocapa completa. Este modelo se explica mediante la adsorción química y se observa en materiales microporosos como el carbón activado, la sílica gel y el quitosano. La isoterma del tipo II se conoce como isoterma BET, es frecuente en sólidos no porosos y su modelo se caracteriza por la formación de múltiples capas del adsorbato sobre la matriz sólida. La isoterma del tipo III es semejante a la del tipo II y sugiere la formación de depósitos multicapas y se presenta en adsorbentes con un amplio rango de tamaño de poro. El tipo IV sugiere la formación de dos capas superficiales y el tipo V se observa cuando los efectos de la atracción intermolecular son grandes (Meyers, 2002).

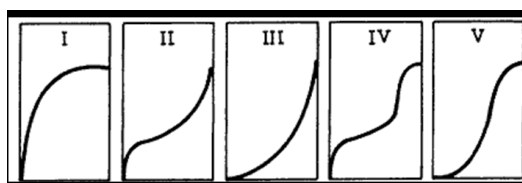


Figura 1.8 Tipos de isothermas de adsorción.

Cualquier tipo de adsorción en sólidos porosos se ve afectada por la temperatura, la presión, el pH y el tamaño de partícula. Experimental y matemáticamente el proceso se cuantifica a temperatura constante obteniéndose ecuaciones que describen el proceso a las que se les llama isothermas de adsorción, y en su gran mayoría son empíricas.

Los dos modelos más comunes para describir el equilibrio de adsorción son los de Langmuir y Freundlich, los cuales reproducen la isoterma tipo I (Van Riemdsijk, De Wit, Koopal, & Bolt, 1987; Guibal, 2004), aunque existen otras ecuaciones de isothermas disponibles para analizar los datos de equilibrio de adsorción experimentales, como son las isothermas de Toth, Dubinin–Radushkevich, Temkin y Sips entre otras (Gerente, 2007).

Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir o modelo de adsorción de Langmuir, es aquella igualdad que relaciona la adsorción que presentan determinadas moléculas cuando se encuentran en una

superficie en estado sólido, con las concentraciones del medio que se sitúa sobre la superficie sólida anteriormente mencionada, todo ello a una temperatura constante. Las derivaciones matemáticas de las relaciones pueden llevarse a cabo usando como medida la cantidad adsorbida. Las suposiciones de importancia de este modelo son las siguientes (Smith, 1986):

- Toda la superficie del sólido tiene la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo, y toda adsorción compleja tiene la misma estructura.
- El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.

En el sistema de una superficie sólida, las moléculas chocarán continuamente con la superficie y una fracción de ellas se adherirá. Sin embargo, debido a su energía cinética, las moléculas más energéticas se desprenderán continuamente de la superficie. De esta forma se establecerá un equilibrio de manera tal que la velocidad a la cual chocan las moléculas con la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibrarán exactamente con la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie. La isoterma de Langmuir está definida por (Thilagan, Gopalakrishnan, & Kannadasan, 2013):

$$q_e = \frac{q_{max}k_Lc_e}{1+k_Lc_e} \quad (6)$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio. (mg/g).

k_L = Constante de Langmuir (L/mg).

c_e = Concentración del sorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).

q_{max} = Capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g).

Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich o Van Bemmelen, desarrollada en 1912, es básicamente empírica y representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas, con una distribución no uniforme del calor de adsorción y más afín a superficies heterogéneas (Elzinga *et al.*, 1999; Thilagan *et al.*, 2013).

Este modelo asume que la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente se incrementa conforme la concentración inicial del adsorbato aumenta también y establece la combinación de la quimisorción en la capa de adsorbato directamente sobre la superficie del adsorbente y fisorción en las capas de adsorbato sucesivas que ya no tienen contacto con la superficie del adsorbente, sino con las moléculas previamente retenidas, por lo que aunque los sitios de adsorción son fuertes, la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción (Foo & Hameed, 2010). El modelo se expresa con la siguiente ecuación (Sahnoun & Boutahala, 2018):

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

Donde:

c_e = Concentración del sorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

k_F = Constante de Freundlich (mg/g) (L/mg)^{1/n}.

$1/n$ = Coeficiente relacionado con la intensidad de adsorción y a las superficies heterogéneas, n es el exponente adimensional de la isoterma de Freundlich.

Al graficar q_e contra c_e con una regresión no lineal permite la determinación de $1/n$ y k_F . El valor de $1/n$ va de 0 a 1; mientras más cercano sea a cero, es más heterogénea la superficie del adsorbente y existe quimisorción, si el valor de $1/n$ es mayor a 1 se trata de un proceso físico favorable (Foo & Hameed, 2010).

Modelo de Sips

La idea de este modelo fue dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente alta. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n ; cuando se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse n como un parámetro de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede ser debida tanto a la superficie del adsorbente, como al adsorbato o a ambos. Este parámetro n suele ser mayor que la unidad, y cuanto mayor es, mayor es la heterogeneidad del sistema (Vargas *et al.*, 2012). A continuación se muestra la ecuación que describe éste modelo (Vargas *et al.*, 2012):

$$q_e = \frac{q_m(K_S c_e)^n}{1+(K_S c_e)^n} \quad (8)$$

Donde:

c_e = Concentración del sorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g).

K_S = Constante de isoterma de Sips (L/mg).

n = Parámetro de heterogeneidad.

1.6.4 Parámetros termodinámicos

La determinación de estos parámetros permite determinar si el proceso de adsorción es factible y el efecto de la temperatura. En este trabajo se consideraron la energía libre de Gibbs (ΔG°), la entalpía (ΔH°) y la entropía (ΔS°).

Entalpía de adsorción: Determina si el proceso es exotérmico (valores negativos) o endotérmico (valores positivos) y permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física o química. Dependiendo del valor de la entalpía de adsorción, la adsorción se puede clasificar como adsorción física (fisorción) o adsorción química (quimisorción). La entalpía de adsorción en el caso de fisorción es menor que 50 kJ/mol, para la quimisorción la entalpía de reacción es mayor que 50 kJ/mol (Worch, 2012).

Entropía de adsorción: El cambio de la entropía de adsorción describe el cambio en el grado de desorden en el sistema. Típicamente, la inmovilización del adsorbato conduce a una disminución del desorden en el sistema adsorbato/adsorbente, lo que significa que el cambio de la entropía es negativo ($\Delta S^\circ < 0$). Predice la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos 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 (Worch, 2012).

Energía libre de Gibbs: Permite identificar si el proceso es espontáneo o no. Si el valor de ΔG° es negativo, representa un proceso espontáneo y para valores positivos indica un proceso no espontáneo y es necesario aportar energía al sistema (Wu, 2009).

Los parámetros termodinámicos pueden calcularse mediante el uso de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_L \quad (10)$$

Donde:

R = Constante universal de los gases (8.31434×10^{-3} KJ/mol K).

T = Temperatura (K).

K_L = Constante de equilibrio de Langmuir.

Sustituyendo (9) en (10) se obtiene

$$-R T \ln K_L = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Despejando $\ln K_L$ se obtiene la ecuación de Van't Hoff, la cual permite obtener de manera gráfica los valores de ΔH° y ΔS° .

$$\ln K_L = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

La ecuación anterior corresponde a una recta con $\ln K_L$ en el eje de las ordenadas y $\frac{1}{T}$ en el eje de las abscisas, el intercepto equivale a $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ y la pendiente es igual a $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$. El valor de K_L se toma del ajuste al modelo de Langmuir de acuerdo a Ngwabebhoh *et al.*, 2016 y Zhou *et al.*, 2014.

1.7 Técnicas de caracterización

Cuando una investigación se basa en el uso de un nuevo material es necesario caracterizarlo para conocer sus características físicas y químicas que permitirán determinar sus ventajas y limitaciones, a lo largo de un proceso específico. A continuación, se mencionan las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar un material.

Porcentaje de humedad

El contenido de agua en equilibrio es una característica fundamental en los hidrogeles que controla gran número de sus propiedades tales como la permeabilidad, las propiedades mecánicas y superficiales o biocompatibilidad. El grado de entrecruzamiento y la composición química del hidrogel afectan el contenido de agua en el equilibrio. La determinación del contenido de humedad de materiales poliméricos como los hidrogeles permite clasificarlos según éste criterio, pudiéndose encontrar dentro de las siguientes categorías: el hidrogel de hinchamiento bajo comprende del 20 al 50%, el de hinchamiento medio del 50 al 90%, el de hinchamiento alto del 90 al 99.5% o el superabsorbente mayor al 99.5% (Katime *et al.*, 2004). El porcentaje de humedad se determina mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (13)$$

Donde

m_i = Masa inicial en base húmeda del hidrogel (g).

m_f = Masa final del hidrogel en base seca (g).

Diámetro de partícula

El diámetro de las partículas de hidrogel que se emplean en aplicaciones higiénicas y ambientales oscilan entre 1 y 3 mm y pueden aplicarse en forma seca o hinchados (Katime *et al.*, 2004).

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarrojo (IR) también es conocida como espectroscopia vibracional, y recibe este nombre porque los tipos de perturbaciones que provocan en las moléculas por la incidencia de la energía de un haz infrarrojo son vibraciones intramoleculares, que representan un cambio rítmico del momento dipolar (de un dipolo permanente o inducido) de la molécula que interaccionan con un campo electromagnético. Un espectrómetro infrarrojo mide las frecuencias de la luz infrarroja que absorbe un compuesto. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlace y grupos funcionales presentes en dicha muestra. La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio (MIR 4000-400 cm^{-1}), que corresponde a energías desde 1.1-11 kcal (4.6-46 kJ) por mol; y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa (Batista, Otoni, & Espitia, 2019).

Para las adquisiciones de datos habituales con un espectrómetro FTIR, se mide el interferograma y luego se debe convertir en un espectro mediante una transformación de Fourier. Esta transformación implica una cierta cantidad de manipulación matemática (usando métodos numéricos), la transformada está constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación, de modo que el rendimiento energético es mucho mayor que para los instrumentos dispersivos. Este método hoy en día se ha extendido a aparatos que permiten barrer toda la región IR y, en particular, el IR medio que es la de mayor interés (García & Bausá, 2005).

Microscopía electrónica de barrido acoplada a un dispersor de energía de rayos X

La microscopia electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es una técnica que consiste esencialmente en hacer incidir en la muestra (iluminar la muestra con) un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con los detectores, proporcionan una imagen de la superficie de la muestra y su morfología (Batista *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. Esta

técnica funciona siempre integrada en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y no puede operar de manera independiente.

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.

Área específica

El área específica de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. 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 (Albanese, Baronti, Liguori, & Meneguzzo, 2019).

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}). La determinación de este parámetro permite 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 (Fiol & Villaescusa, 2009).

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico en el que la masa de una muestra se mide a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura. Esta medición proporciona información sobre fenómenos físicos, como transiciones de fase, absorción y desorción; así como fenómenos químicos que incluyen: descomposición térmica y reacciones de gases sólidos (oxidación o reducción). Es una técnica especialmente útil para el estudio de materiales poliméricos, incluidos termoplásticos, termoestables, elastómeros, materiales compuestos, películas plásticas, fibras, recubrimientos, pinturas y combustibles. El TGA se puede usar para evaluar la estabilidad térmica de un material y estudios de descomposición (Safdar, Gnanasundaram, Iyyasami, Appusamy, & Papadimitriou, 2019).

1.8 Técnica de cuantificación para soluciones acuosas coloreadas

La espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis), es una técnica de cuantificación que se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de compuestos orgánicos; los disolventes son a menudo el agua y el etanol para compuestos orgánicos.

Las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. A través de esta interacción las moléculas pueden pasar de un estado energético, a otro estado energético distinto, absorbiendo una cantidad de energía radiante igual a la diferencia energética existente entre los dos niveles. Para conseguir esto, las moléculas absorben fotones de una radiación. Debido a la existencia de diferentes tipos de energía: de los electrones mismos, de los movimientos vibracionales y rotacionales de las moléculas, etc., las moléculas pueden interactuar con radiaciones electromagnéticas de un rango muy amplio de longitudes de onda, dando lugar a distintos tipos de espectroscopias según las diferentes regiones. La espectrofotometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis, utiliza las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas, midiendo transiciones desde el estado basal al estado excitado (Pérez, 2014).

2. METODOLOGÍA

El proceso de experimentación se muestra a continuación esquemáticamente en la figura 2.1.

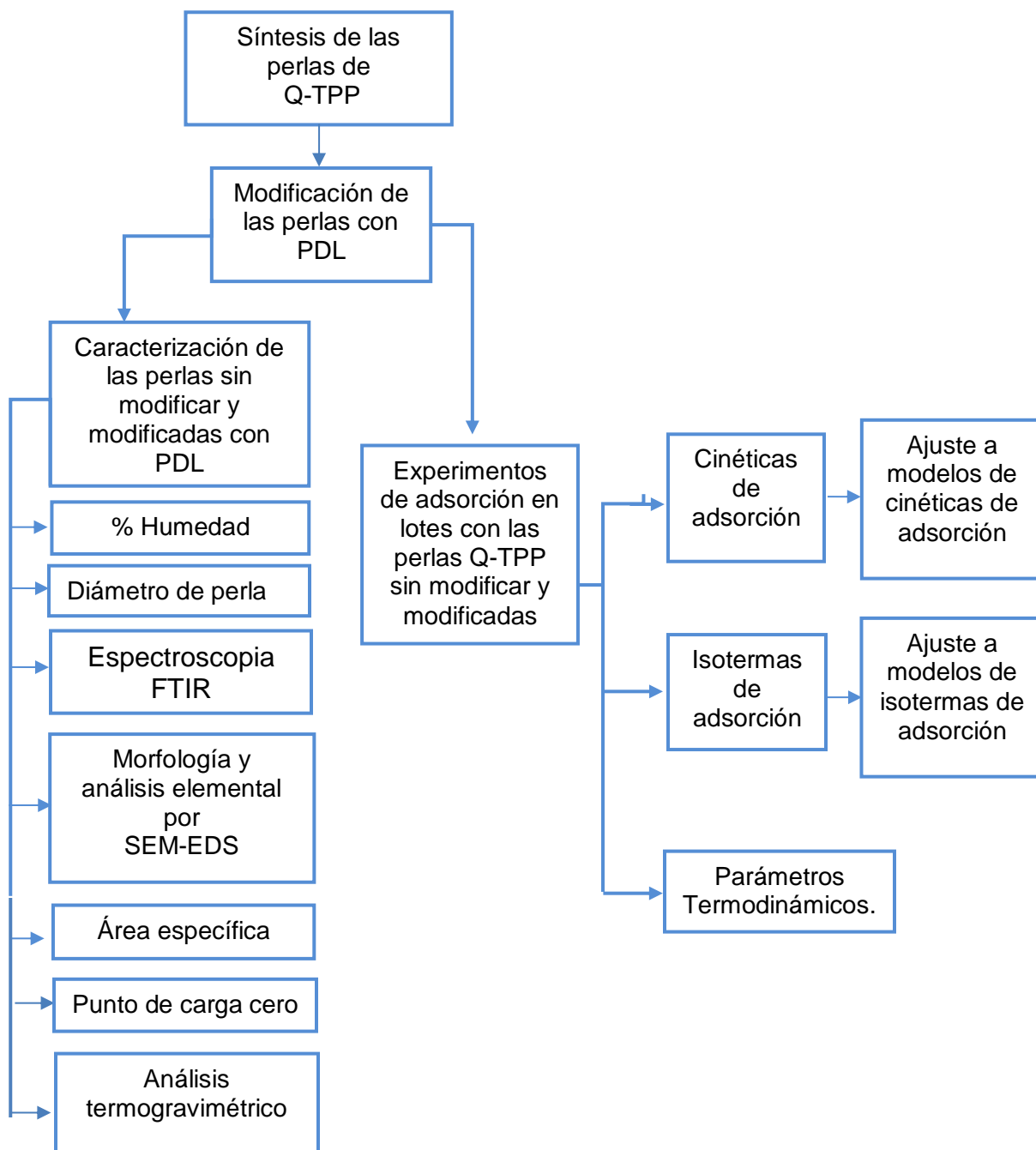


Figura 2.1 Esquema general del método.

2.1 Reactivos

- Ácido acético glacial con 100% de pureza; marca Fermont y lote 215361.
- Quitosano (Q) de alta densidad, grado industrial; marca América Alimentos, lote K1202029, grado de desacetilación de 84.54% y peso molecular de 82 683 g/mol.
- Ácido clorhídrico, pureza de 37%, marca J.T.Baker y lote 34152.
- Hidróxido de sodio en perlas, pureza de 99% marca Macron, lote 0000075808
- Tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$), pureza $\geq 98\%$, marca Sigma Aldrich, lote BCBR7262V.
- Colorante amarillo no. 5, pureza de 89.6%, Sensient Colors grado, lote 93000/214-90
- Agua desionizada (DI)
- Agua destilada.

2.2 Cuantificación del colorante amarillo no.5

Para determinar la capacidad de adsorción del colorante amarillo no.5 en medio acuoso mediante el hidrogel Q-TPP sin y con modificación mediante PDL fue necesario determinar la concentración de dicho colorante, lo cual fue realizado mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (Uv-Vis). El equipo empleado fue un espectrofotómetro Uv-Vis Termoscintific, modelo Genesys 10 Uv-Vis. Primero se procedió a determinar la longitud de onda a la cual se obtiene la máxima absorbancia del colorante amarillo no. 5 en solución, para lo que se hizo un barrido entre 190 y 600 nm de soluciones del colorante con concentraciones de 30, 50 y 70 mg/L, empleando para ello agua destilada en todos los casos. Posteriormente se construyó la curva de calibración leyendo las absorbancias (a la longitud de onda previamente determinada) de soluciones de diferentes concentraciones (entre 10 y 70 mg/L) preparadas a partir de una solución patrón de 1000 mg/L de colorante en agua destilada.

2.3 Síntesis del hidrogel Q-TPP

Para la síntesis del hidrogel se retomaron las técnicas empleadas por Józwiak *et al.* (2017) y Sánchez-Duarte (2012).

1.- La metodología reportada por Józwiak *et al.* (2017) consiste en la preparación de una solución de quitosano disuelto en ácido acético al 1% en peso que posteriormente se gotea en una solución de NaOH 2.5 M para la formación de las perlas, las cuales se dejaron entrecruzar

por 24 h en dicha solución, transcurrido este tiempo se lavaron con agua destilada hasta llegar a un pH cercano al agua, finalmente se llevaron a una solución de TPP durante 24 h para su entrecruzamiento y se procedió a un lavado hasta ajustar el pH más cercano al agua; en esta investigación se determinó que la relación óptima en masa de entrecruzamiento de TPP/Q es 0.138:1 y también se reportó que el mejor pH para dicho entrecruzamiento es de 4 (Jóźwiak, Filipkowska, Szymczyk, Rodziewicz, & Mielcarek, 2017).

2.- La metodología de Sánchez-Duarte *et al.* (2012) propone disolver 2 g de Q en 100 mL de una solución acuosa de ácido acético al 1.5 % (v/v), dicha solución es goteada directamente en otra solución de TPP al 1% (m/v) para formar las perlas, una vez formadas se dejan 12 h para el proceso de entrecruzamiento y posteriormente se lavan con agua destilada hasta obtener el pH más cercano al agua para así ser almacenadas.

Para fines de comparación entre ambos métodos, se realizaron pruebas de adsorción utilizando soluciones de colorante amarillo no. 5 a una concentración inicial de 255 mg/L y se ajustaron a valores de pH de 2 a 8 con soluciones de HCl y NaOH. Se colocaron 30 mg de perlas de cada tipo de hidrogel en viales de vidrio, a los cuales se les agregaron 10 mL de la solución de colorante y se agitaron mecánicamente a 200 rpm utilizando un agitador de orbital marca Heidolph modelo Unimax 1010 a una temperatura de 30°C durante 48 h, las pruebas se hicieron por triplicado. Al final del intervalo de tiempo predeterminado, se separaron las perlas de hidrogel del sobrenadante por decantación. La concentración de colorante se determinó utilizando un espectrofotómetro marca Termoscintific, modelo Genesys 10 Uv-Vis a la longitud de onda a la cual se obtuvo la máxima absorbancia del colorante. Después de medir la adsorción del colorante, se utilizaron los datos obtenidos de las pruebas para calcular la capacidad de adsorción (q), mediante la ecuación 1).

La metodología que se eligió para realizar experimentos posteriores fue la reportada por Sánchez-Duarte *et al.* (2012). En base a esta metodología y algunas modificaciones que se le hicieron, las perlas de Q se prepararon usando como agente entrecruzante el TPP. Se prepararon dos soluciones, una al 1% (m/v) de TPP en agua DI a temperatura ambiente y una segunda solución de Q al 4% (m/v) en ácido acético 0.4 M, para ésta última se dejó hidratar el Q por 24 h, posteriormente se puso en agitación constante a temperatura ambiente durante 1.5 h hasta disolución completa (figura 2.2). Se midió la viscosidad de la solución del quitosano

a 25°C, con un viscosímetro marca: Brookfield, modelo: LVDVE, evitando la formación de espuma.



Figura 2.2 Soluciones de Q y TPP.

Posteriormente se procedió a gotear la solución de Q en la solución de TPP a temperatura ambiente. El goteo se realizó usando una bomba peristáltica y una manguera calibre 16, obteniéndose tres tamaños de perlas Q-TPP. Una vez que se terminó el goteo, las perlas formadas se dejaron en agitación constante a temperatura ambiente durante 12 horas, a continuación, las perlas de hidrogel Q-TPP se lavaron con agua DI hasta que el pH del agua de lavado fue el mismo valor que el del agua DI. Las perlas lavadas se almacenaron en agua DI y se conservaron en refrigeración (Sánchez-Duarte, Sánchez-Machado, López-Cervantes, & Correa-Murrieta, 2012).

2.4 Determinación del mejor tamaño de perla para la adsorción del colorante amarillo no. 5

Para conocer el mejor tamaño de perla de hidrogel Q-TPP en base al cálculo de la capacidad de adsorción del colorante amarillo no. 5, se sintetizaron tres tamaños diferentes de perlas de hidrogel Q-TPP (chico, mediano y grande). Se colocaron 30 mg de perlas de cada tamaño de perla en viales de vidrio, a los cuales se les agregaron 10 mL de la solución de colorante a una concentración inicial de 255 mg/L y se ajustaron a valores de pH de 2 a 8 con soluciones de HCl y NaOH. Se agitaron mecánicamente a 200 rpm a 30°C durante 48 h, la prueba se realizó por triplicado utilizando un agitador de orbital marca Heidolph modelo Unimax 1010. Una vez transcurrido el tiempo de contacto se separaron las fases y se determinó la concentración del

colorante en solución por medio de espectroscopía UV-Vis. Posteriormente se determinó la capacidad de adsorción (q) mediante la ecuación 1.

2.5 Determinación de la relación de concentración de colorante-masa de hidrogel

Para conocer la relación de concentración de colorante-masa de hidrogel en base al cálculo de la capacidad de adsorción del colorante amarillo no. 5, se fijaron concentraciones iniciales del colorante a tres niveles experimentales (150, 255 y 350 mg/L) y se ajustaron a un pH de 6, se añadieron tres masas diferentes (30, 60 y 90 mg) de hidrogel Q-TPP y de hidrogel tratado con PDL (Q-TPP-PDL) de diámetro chico y se colocaron en viales de vidrio. Las condiciones de tratamiento con PDL fueron 20 V, 30 min y 2 g/L de Na_2SO_4 . Se añadieron 10 mL de la cada solución de colorante y se agitaron mecánicamente a 200 rpm a 30°C durante 48 h, la prueba se realizó por triplicado. Al finalizar el tiempo de contacto se procedió de la misma forma que en el apartado 2.4 para cuantificar la capacidad de adsorción del colorante.

2.6 Modificación del hidrogel Q-TPP mediante PDL y pruebas preliminares

Las perlas de Q-TPP chicas se sometieron a un tratamiento con PDL a diferentes condiciones (concentración de sulfato de sodio, voltaje y tiempo de exposición) en medio acuoso, lo cual se realizó por triplicado. Durante el procedimiento de modificación las perlas de Q-TPP se suspendieron en 125 mL de una solución de sulfato de sodio (concentración de 2 g/L con conductividad de 2832 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ó 4g/L con conductividad de 5270 $\mu\text{S}/\text{cm}$, según fuera el caso) en presencia de aire como gas, la descarga se dio mediante una corriente pulsada, con frecuencia de 5.32 kHz, un voltaje de 20 ó 35 V, según la condición experimental y una corriente de 270 mA, los tiempos de exposición del hidrogel que se experimentaron fueron 20, 30 y 45 min. Al finalizar este tratamiento las perlas se retiraron del reactor empleado, se enjuagaron con agua destilada y se almacenaron en refrigeración para su posterior uso. Las diferentes condiciones experimentales de las pruebas preliminares de modificación por PDL se reportan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de modificación por PDL.

Material	Voltaje (V)	Tiempo de exposición (min)	Concentración de Na ₂ SO ₄ (g/L)
1	35	30	2
2	20	30	2
3	20	20	2
4	20	45	2
5	20	30	4

Posteriormente se hicieron pruebas preliminares de adsorción a los diferentes materiales modificados y sin modificar, bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el apartado 2.4.

2.7 Caracterización del hidrogel

Se realizó la caracterización de las perlas de hidrogel Q-TPP obtenidas sin modificar y modificadas con PDL mediante el porcentaje de humedad, diámetro de las perlas, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido, área específica, punto de carga cero y análisis termogravimétrico. A continuación, se describen cada una de ellas.

2.7.1 Determinación del porcentaje de humedad

Para determinar el porcentaje de humedad (%H) se colocaron por triplicado una cantidad perlas de hidrogel sin modificar y modificadas, las cuales fueron secadas hasta peso constante. Para llevar a cabo el proceso de secado se colocaron las muestras en la estufa a cierta temperatura hasta obtener un peso constante y después se pasaron a un desecador al vacío. Finalmente se determinó el porcentaje de humedad (%H) aplicando la ecuación 13.

2.7.2 Determinación del diámetro de las perlas de hidrogel

Antes y después de la modificación de las perlas de hidrogel con PDL se les determinó el diámetro, tomando veinte muestras. Para lo cual se utilizó un microscopio óptico marca Krüss Optronic, modelo MBL2000-T, complementando con el software Image meter.

2.7.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La caracterización mediante FTIR se realizó para las muestras de hidrogel sin modificar y modificado, posteriormente se obtuvo el espectro, para lo cual se empleó un espectroscopio marca Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrum One. El análisis se realizó con pastillas de KBr analizadas en un intervalo de frecuencia de 4000 a 500 cm^{-1} , con 40 barridos y resolución de 4 cm^{-1} . Las pastillas se prepararon mezclando la muestra liofilizada y pulverizada con KBr, tanto las muestras como el KBr fueron secados previamente a 85°C durante 24 h en estufa de vacío. A los espectros obtenidos se les corrigió la línea base y se normalizaron. Esto con la finalidad de comparar los grupos funcionales presentes. En la tabla 2.1 se muestra la asignación de bandas de absorción de infrarrojo para el quitosano reportadas por Jin y Bai (2002).

Tabla 2.2 Bandas de absorción de infrarrojo (Jin y Bai, 2002).

Longitud de onda (cm^{-1})	Intensidad	Asignación
3600-3750	Aguda	Extensión O-H
3400-3550	Media	Extensión O-H
3100-3500	Fuerte	Extensión N-H
2500-3400	Débil	Extensión O-H
2700-2950	Variable	Extensión C-H
1400-1660	Variable	Flexión N-H
1280-1430	Variable	Flexión C-H
1160-1420	Variable	Flexión O-H
900-1350	Variable	Extensión C-N
900-1380	Variable	Extensión C-O
800-880	Media	Balanceo N-H y C-H

2.7.4 Microscopia electrónica de barrido

Las muestras del hidrogel Q-TPP se analizaron en un microscopio electrónico de barrido acoplado a un dispersor de energía de rayos X (SEM-EDS) marca JEOL, modelo JMS-6390LV, con alta resolución al alto vacío con un voltaje del acelerador de 15 a 20 KV (figura 2.3). Se realizó un análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) que proporcionó un análisis semicuantitativo de la composición elemental del hidrogel, este análisis se le hizo a la superficie externa de las perlas. Las perlas de hidrogel sin modificar y modificadas con

PDL fueron liofilizadas y recubiertas con oro antes de observarlas al microscopio electrónico de barrido, preservando la estructura porosa del hidrogel; para su análisis fueron analizadas completas y con cortes a través de su diámetro.

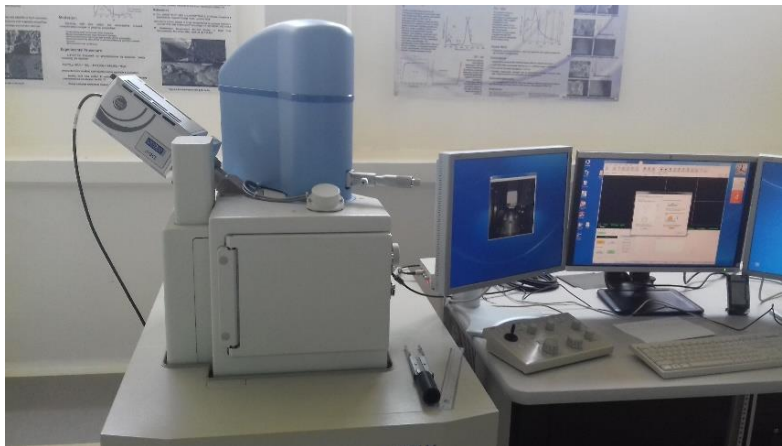


Figura 2.3 Microscopio electrónico de barrido.

2.7.5 Área específica

El área específica y el volumen de poro fueron determinados mediante un equipo marca Bel, modelo Sorp Max. La desgasificación de las muestras de los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL, que se liofilizaron previamente, se realizó con N_2 gaseoso a $80^\circ C$ durante 2 h. La isoterma de adsorción-desorción fue ajustada al método BET obteniéndose así el valor numérico del área superficial del hidrogel.



Figura 2.4 Medidor de área superficial y volumen de poro.

2.7.6 Punto de carga cero

El punto de carga cero se determinó utilizando el método de adición de sólidos, el cual consistió en colocar una cantidad de perlas de hidrogel húmedas en recipientes de polietileno de alta densidad (PEAD), a las cuales se le agregó un volumen de solución de NaCl a pH ajustado con soluciones de NaOH y HCl y se mantuvieron en agitación constante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de agitación se separó el sobrenadante y se midió el pH para calcular el ΔpH . Con los valores que se obtuvieron se graficó pH_i contra ΔpH .

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i \quad 15)$$

donde:

pH_f = pH final

pH_i = pH inicial

2.7.7 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando un analizador térmico marca TA Instrument, modelo Discovery en un rango de temperatura de 50 a 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C /min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se liofilizaron y pulverizaron previamente a su análisis.

2.8 Cinéticas de adsorción

El estudio de las cinéticas de adsorción se realizó con el hidrogel Q-TPP sin modificar y modificado con PDL por 30 min, 20 V y 4 g/L de Na_2SO_4 para determinar la diferencia que hay entre el hidrogel modificado y sin modificar por PDL. Las condiciones de operación fueron las siguientes; 16 diferentes tiempos de contacto que van desde 0 hasta 72 h, 30 mg de hidrogel, 10 mL de concentración inicial de 255 mg/L de colorante amarillo no. 5 a pH 6, tres temperaturas (10°C, 30°C, 50°C) y 200 rpm, esto se realizó por triplicado para cada tiempo de contacto. Finalizado el tiempo de contacto se procedió de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.4 para obtener la capacidad de adsorción del colorante. Para evaluar los datos de las cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo-primero orden (Lagergren), de pseudo-segundo orden (Ho-McKay) y Elovich. La bondad del ajuste fue estimada en términos

del coeficiente de determinación R^2 . Los ajustes de los modelos se realizaron con el software Origin V 9.1.

2.9 Isotermas de adsorción

El estudio de equilibrio de adsorción del colorante amarillo no. 5 se llevó a cabo con el hidrogel Q-TPP sin modificar y modificado con PDL, mediante la obtención de las isotermas de adsorción a 10, 30 y 50°C, para ello se emplearon 10 mL de soluciones a diferentes concentraciones iniciales (50, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 y 600 mg/L) de colorante las cuales fueron ajustadas a pH de 6; tales soluciones se pusieron en contacto con 30 mg de hidrogel a 200 rpm y 48 h (cada experimento se realizó por triplicado). Una vez concluido el tiempo de contacto las muestras fueron tratadas de igual forma que la descrita en las cinéticas de adsorción. Los datos que se obtuvieron en el estudio de equilibrio de adsorción fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. La bondad del ajuste fue estimada en términos del coeficiente de determinación R^2 . Los ajustes de los modelos se realizaron con el software Origin V 9.1.

2.10 Determinación de los parámetros termodinámicos

Fueron determinados los parámetros termodinámicos ΔH° , ΔS° y ΔG° del proceso de adsorción del colorante amarillo no. 5 en las perlas de hidrogel Q-TPP y Q-TPP-PDL mediante la ecuación de Van't Hoff (ecuación 12) y la ecuación 9 descritas en el apartado 1.6.4.

2.11 Ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos

Para evaluar los datos de las cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo-primer orden (Lagergren), de pseudo-segundo orden (Ho-McKay) y Elovich. Con respecto a los datos que se obtuvieron en el estudio de equilibrio de adsorción, éstos fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. La bondad del ajuste fue estimada en términos del coeficiente de determinación R^2 . Los ajustes a los modelos se realizaron con el software Origin V 9.1.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cuantificación del colorante

En la figura 3.1 se presentan las curvas de absorbancia obtenidos en los barridos realizados a las soluciones de concentraciones 30, 50 y 70 mg/L, en la cual puede verse que la máxima absorbancia en los tres casos se presenta a 425 nm.

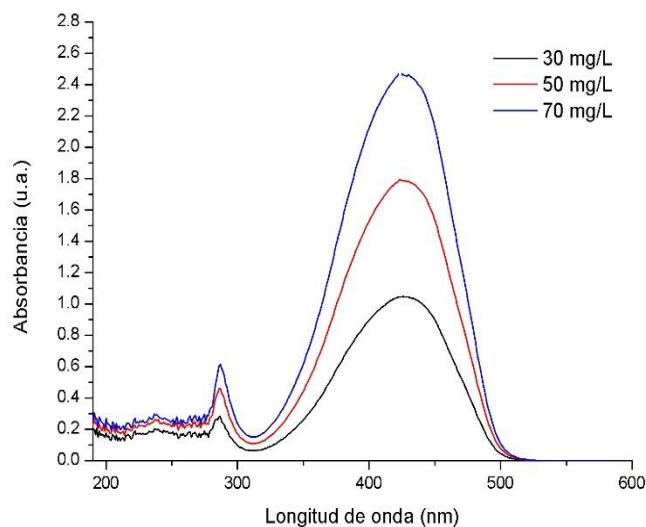


Figura 3.1 Curvas de absorbancia de los barridos entre 190 a 600 nm.

En la figura 3.2 se presenta la curva de calibración obtenida a partir de las absorbancias registradas a 425 nm de cada una de las soluciones acuosas de colorante. Esta curva fue empleada para determinar las concentraciones de colorante en todos los experimentos de adsorción.

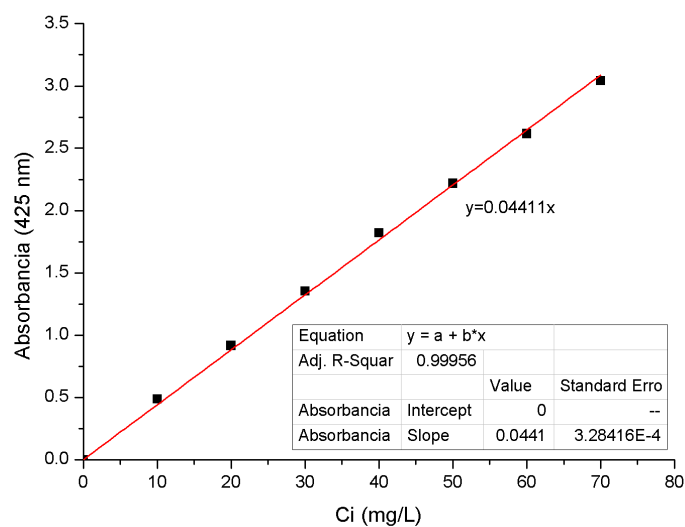


Figura 3.2 Curva de calibración del colorante.

3.2 Síntesis del hidrogel Q-TPP

En base a la metodología de Józwiak *et al* se obtuvieron hidrogeles con buena resistencia al tacto, sin embargo, al ponerlos en contacto con la solución de colorante amarillo no. 5 ajustada a un rango de pH de 2 a 8 se pudo observar que a pH de 2 los hidrogeles se fragmentaron. En base a las modificaciones que se le hicieron a la metodología de Sánchez-Duarte, se obtuvieron hidrogeles Q-TPP de forma esférica, color blanco (figura 3.3), resistentes al tacto, a la agitación (hasta 200 rpm) y a la temperatura de 50°C.



Figura 3.3 Hidrogel Q-TPP sintetizado.

Por otra parte, con respecto a las capacidades de adsorción de ambos hidrogeles de diámetro 1.4 mm a diferentes valores de pH (figura 3.4) se observó que el hidrogel obtenido mediante

las modificaciones realizadas a la metodología de Sánchez-Duarte expuso mayores capacidades de adsorción que los hidrogeles obtenidos por el método de Józwiak, por lo que se eligió el método de Sánchez-Duarte con las modificaciones que se le hicieron para los posteriores experimentos.

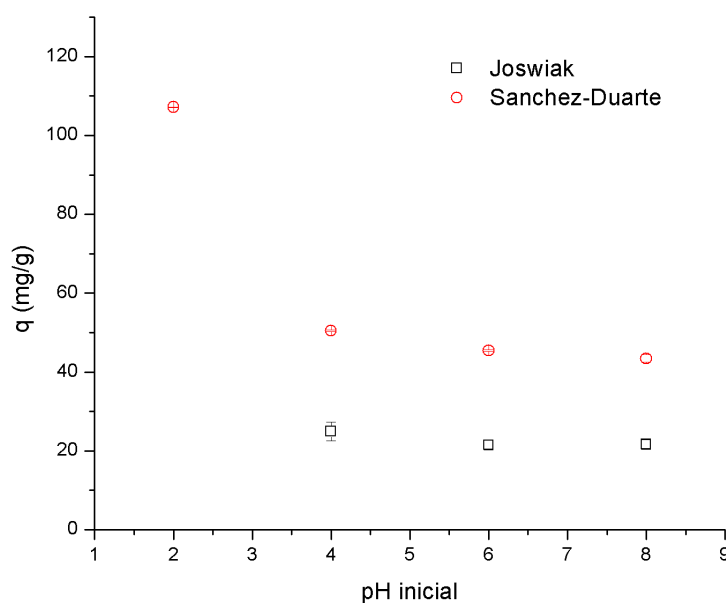


Figura 3.4 Comparación de metodologías de Józwiak y Sánchez-Duarte.

3.3 Determinación del mejor tamaño de perla para la adsorción del colorante amarillo no. 5

En la figura 3.5 se puede observar el comportamiento de la capacidad de adsorción de las perlas de hidrogel Q-TPP de diámetro chico, mediano y grande, con respecto al pH inicial. Se observa que para los tres tamaños de perlas la capacidad de adsorción para la misma masa de material adsorbente se incrementa a medida que disminuye su tamaño, también en los tres casos a una misma concentración inicial de colorante la capacidad de adsorción disminuye al aumentar el pH inicial. Adicionalmente a lo anterior es destacable que las perlas de hidrogel chicas tienen una capacidad de adsorción del colorante mayor que aquellas que las perlas medianas y grandes. Para todos los subsecuentes experimentos de adsorción se emplearon 30 mg de perlas de diámetro chico húmedas y 10 mL de solución de colorante con concentración de 255 mg/L.

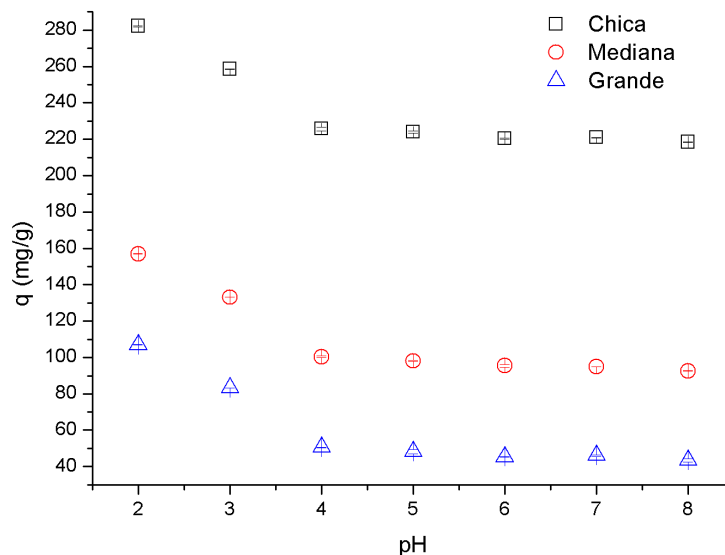


Figura 3.5 Capacidad de adsorción de las perlas de hidrogel Q-TPP; a) chico, b) mediano y c) grande.

3.4 Determinación de la relación de concentración de colorante-masa de hidrogel

En las figuras 3.6 a) y b) se puede apreciar el comportamiento de la capacidad de adsorción del hidrogel Q-TPP y Q-TPP-PDL, respectivamente con respecto a la concentración inicial de colorante. Se observa que para ambos hidrogeles la capacidad de adsorción para la misma masa de material adsorbente se incrementa a medida que la concentración inicial aumenta, también en todos los casos a una misma concentración inicial la capacidad de adsorción se incrementa al disminuir la masa de material adsorbente. Adicionalmente a lo anterior es destacable que bajo las mismas condiciones experimentales en todos los casos las perlas expuestas al PDL tienen una capacidad de adsorción del colorante mayor que aquellas que no fueron modificadas.

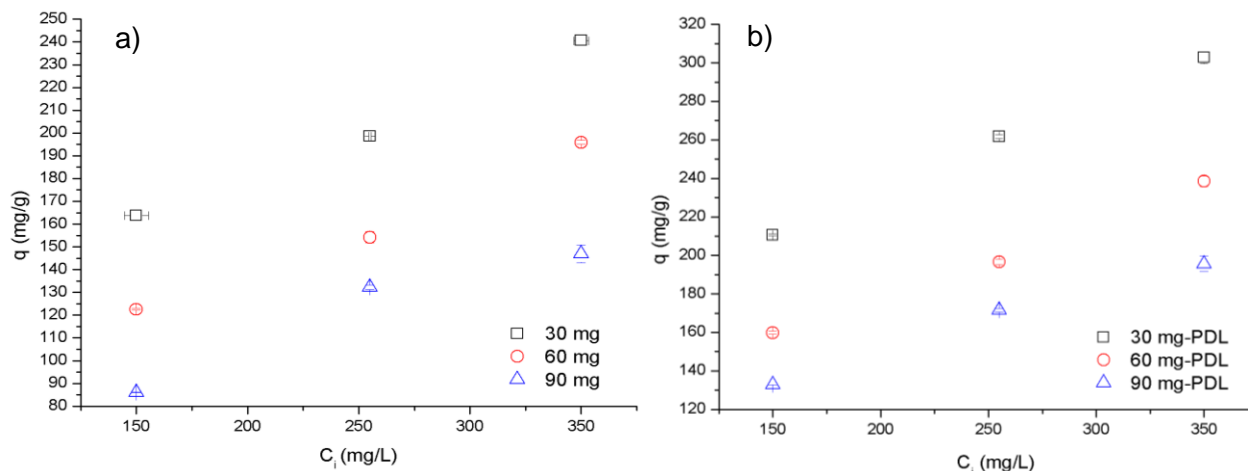


Figura 3.6 Concentración de colorante-masa de hidrogel; a) Q-TPP y b) Q-TPP-PDL.

3.5 Modificación del hidrogel Q-TPP mediante PDL y pruebas preliminares

3.5.1 Efecto del voltaje de exposición al PDL

Se compararon tanto los materiales 1 y 2 modificados por PDL a 35 V y 20 V durante 30 min con una solución de Na_2SO_4 de 2 g/L, como el material sin modificar.

A continuación, se muestra en la figura 3.7 la gran diferencia visual observada en los sobrenadantes obtenidos después del tiempo de contacto con el hidrogel Q-TPP y con las perlas modificadas a 20 V y durante 30 min, a cada uno de los diferentes pH's iniciales, según lo descrito en el apartado 2.6.

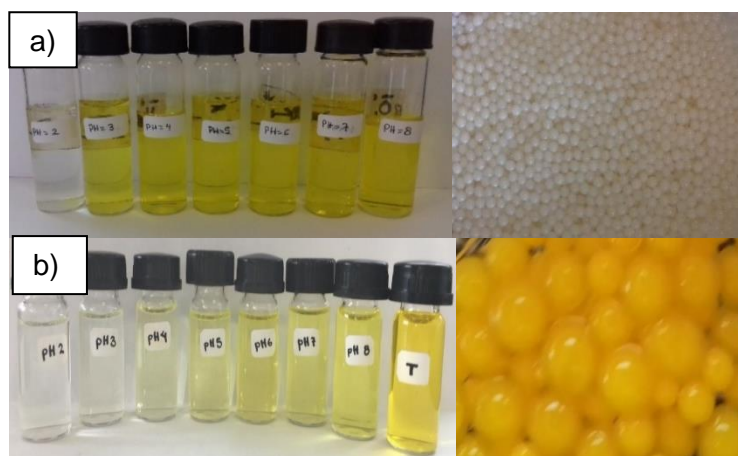


Figura 3.7 Adsorción de colorante amarillo no. 5 a diferentes pH's: a) hidrogel Q-TPP y b) hidrogel Q-TPP-PDL a 20 V.

En la figura 3.8 se presentan las capacidades de adsorción obtenidas a los diferentes pH's iniciales tanto de las perlas modificadas, como del adsorbente no modificado. En la gráfica se puede observar que a pH's entre 3 y 8 la capacidad de adsorción mejoró con la exposición al PDL. Para el voltaje de 35 V la capacidad de adsorción fue mayor, sin embargo, la consistencia del material era frágil. Dados los resultados obtenidos para la experimentación subsecuente se fijó el voltaje de exposición al PDL de 20 V, en base a que la capacidad de adsorción obtenida era semejante a la adquirida con 35 V y de que este material presentó mejor consistencia que el modificado a 35 V.

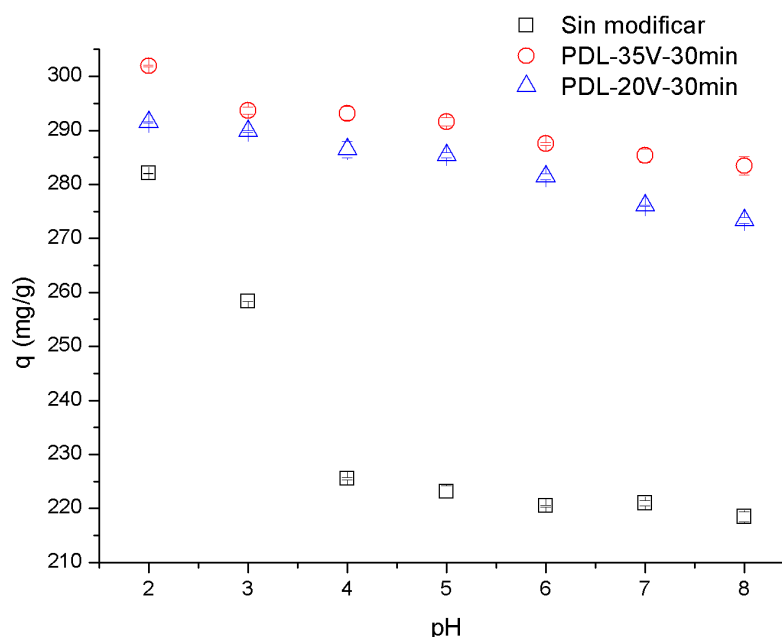


Figura 3.8 Efecto del pH y voltaje de exposición al plasma de descarga luminiscente en la capacidad de adsorción.

3.5.2 Efecto del tiempo de exposición al PDL

Para el análisis del efecto del tiempo de exposición al PDL se compararon tanto los materiales 2, 3 y 4 modificados por PDL a 20 V durante 20, 30 y 45 min con una solución de Na_2SO_4 de 2 g/L, como el material sin modificar.

En la figura 3.9 se presentan las capacidades de adsorción obtenidas a los diferentes pH's iniciales tanto de las perlas modificadas como del adsorbente no modificado. En la gráfica se puede observar que a pH's entre 3 y 8 la capacidad de adsorción mejoró con la exposición al PDL. Para los tiempos de exposición de 30 y 45 min la capacidad de adsorción fue semejante

y mayor al tiempo de 20 min. Dados los resultados experimentales obtenidos se fijó 30 min como el tiempo de exposición al PDL, en base a la capacidad de adsorción obtenida y de que el hidrogel presentó mejor consistencia que el modificado a un tiempo de 45 min.

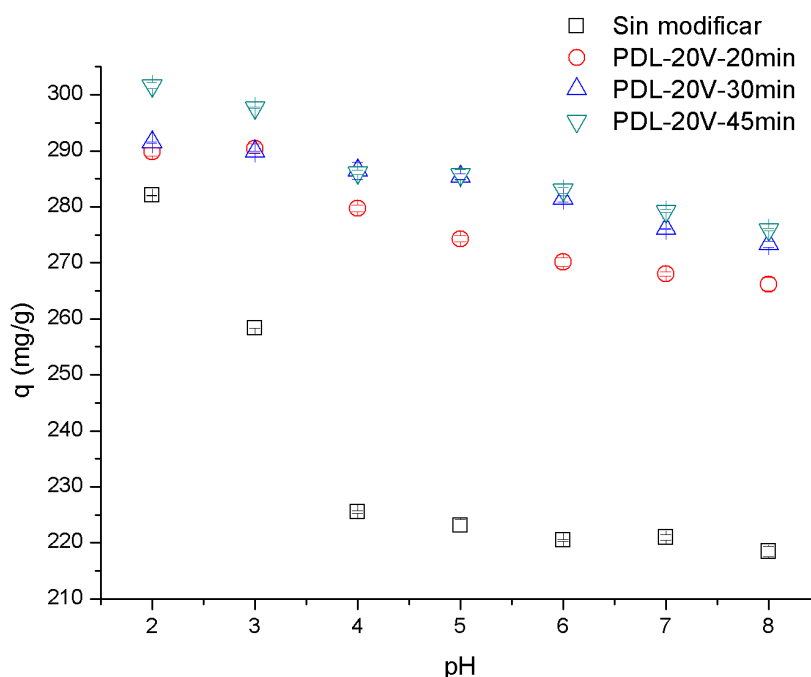


Figura 3.9 Efecto del pH y tiempo de exposición al plasma de descarga luminiscente en la capacidad de adsorción.

3.5.3 Efecto de la concentración de la solución de Na_2SO_4

El efecto de la concentración de la solución de Na_2SO_4 fue realizado mediante la comparación de los materiales 2 y 5 modificados por PDL a 20 V durante 30 min con soluciones de Na_2SO_4 de 2 g/L y 4 g/L, respectivamente, así como con el material sin modificar.

En la figura 3.10 se puede observar que a las condiciones de modificación a 20 V durante 30 min y concentraciones de 2 y 4 g/L de solución de Na_2SO_4 , la capacidad de adsorción fue mayor a la concentración de 4 g/L de solución de Na_2SO_4 , por lo que se fijó ésta como la mejor concentración de modificación.

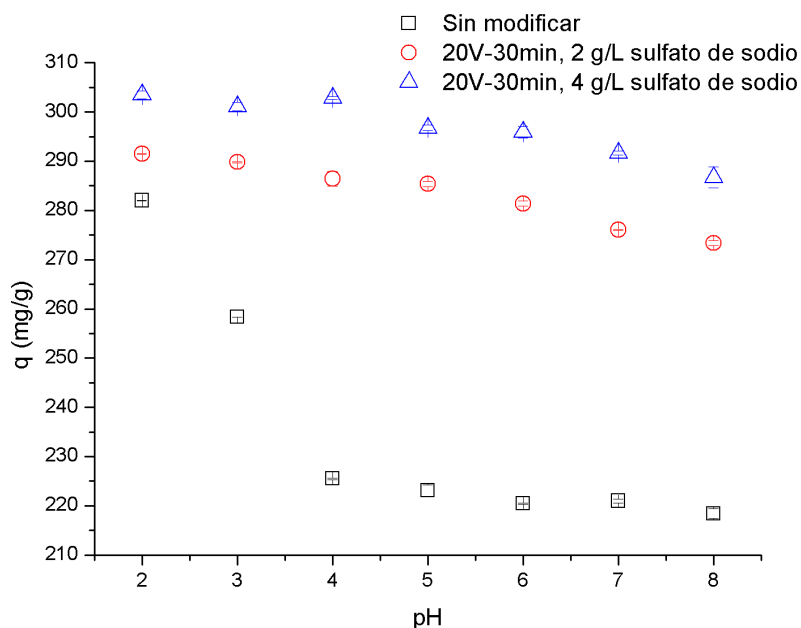


Figura 3.10 Efecto del pH y concentración de sulfato de sodio en la capacidad de adsorción.

De acuerdo con los resultados preliminares de la modificación por PDL obtenidos, se fijaron 20 V, 30 min y una concentración de 4 g/L de Na_2SO_4 como las condiciones óptimas de modificación por PDL de las perlas de hidrogel Q-TPP (figura 3.11). A simple vista el hidrogel expuesto al PDL no presenta cambio físico alguno con respecto a las perlas sin modificar.



Figura 3.11 Hidrogel Q-TPP modificado por PDL.

3.6 Caracterización del hidrogel

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las determinaciones del porcentaje de humedad, diámetro, FTIR, SEM-EDS, área específica, punto de carga cero y análisis termogravimétrico.

3.6.1 Porcentaje de humedad

La determinación de humedad (% H) se realizó mediante la ecuación 13. A continuación se muestran en la tabla 3.1 los resultados obtenidos del % H de los tres diferentes tamaños de perlas.

Tabla 3.1 Porcentaje de humedad de las perlas.

Tamaño de perla	No. muestra	Masa de muestra húmeda (g)	Masa de muestra seca (g)	Porcentaje de humedad	Porcentaje de humedad promedio
Chica Q-TPP	1	0.5289	0.0381	92.80	93.16 ± 0.32
	2	0.5009	0.0331	93.39	
	3	0.5019	0.0336	93.31	
Mediana Q-TPP	1	0.5024	0.0352	92.99	93.19 ± 0.18
	2	0.5025	0.0335	93.33	
	3	0.5008	0.0338	93.25	
Grande Q-TPP	1	0.5100	0.0338	93.37	93.19 ± 0.25
	2	0.5063	0.0339	93.30	
	3	0.5075	0.0360	92.91	
Chica Q-TPP-PDL	1	0.4998	0.0384	92.32	92.34 ± 0.10
	2	0.4997	0.0377	92.46	
	3	0.4958	0.0384	92.25	

Dada la alta cantidad de agua que los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL contienen se pueden clasificar como hidrogeles de hinchamiento alto, ya que en esta categoría se encuentran los hidrogeles con una capacidad de absorción de 90 a 99.5 % de agua (Katime *et al.*, 2004). Es notorio que el % H de los tres hidrogeles sin modificar prácticamente es el mismo y que el modificado presenta un % H ligeramente menor.

3.6.2 Diámetro de las perlas de hidrogel

En la tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos de la determinación del tamaño de los hidrogeles sintetizados sin modificar y modificados a 20 V, 30 min a una concentración de 4 g/L de Na_2SO_4 .

Tabla 3.2 Diámetro de las perlas.

Tamaño de perla	Diámetro (mm)	
	Q-TPP	Q-TPP-PDL
Chica	1.37 ± 0.01	1.42 ± 0.06
Mediana	2.14 ± 0.02	2.16 ± 0.01
Grande	3.15 ± 0.02	3.18 ± 0.03

En la figura 3.12 se muestran los diferentes tamaños observados a través de un microscopio óptico.

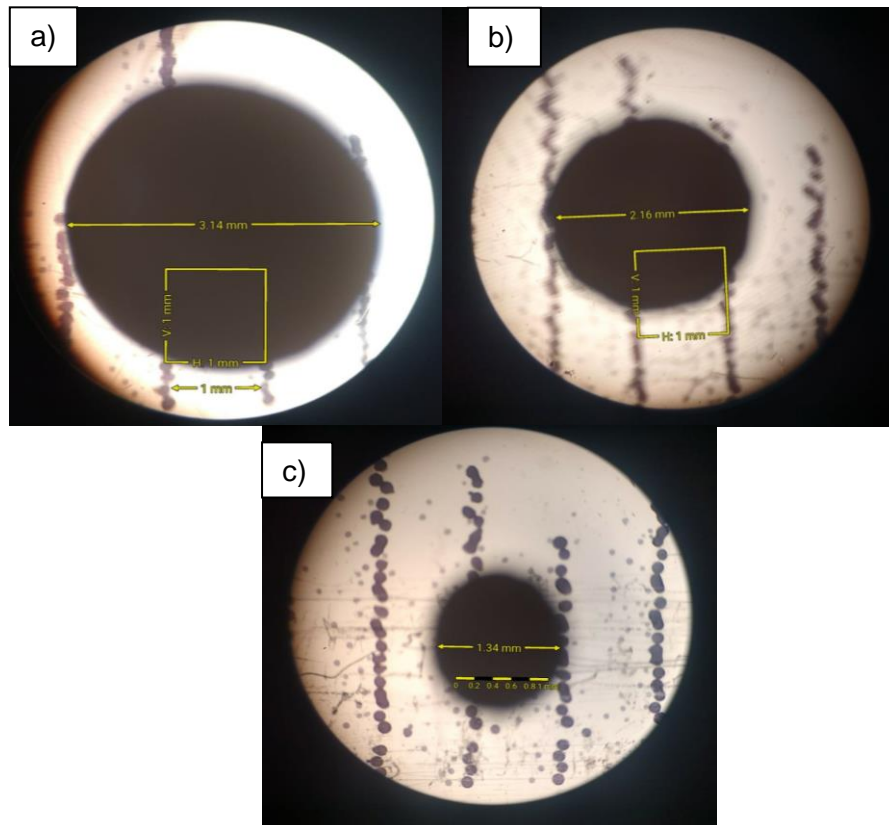


Figura 3.12 Diámetro del hidrogel Q-TPP: a) grande, b) mediano y c) chico.

3.6.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Quitosano

En el espectro FTIR del Q (figura 3.13) se observa en el rango de 3500-3200 cm^{-1} la banda ancha y fuerte correspondiente al solapamiento de la vibración de estiramiento de O-H (3360 cm^{-1}) con la vibración de extensión de N-H (3420 cm^{-1}) (Jin & Bai, 2002). Se observan picos en 2936 cm^{-1} y 2881 cm^{-1} que corresponden a la vibración de estiramiento C-H de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ respectivamente (Coates, 2006). Las bandas en 1650 y a 1580 cm^{-1} se atribuye a las aminas primarias ($-\text{NH}_2$) (Wen *et al.*, 2012). A los 1419, 1374 y 1320 cm^{-1} están presentes las señales debidas al estiramiento del grupo C-N (Li & Bai, 2005). Las bandas a 1257 cm^{-1} corresponde a la vibración de torsión de $-\text{OH}$; mientras que a 1062 y 1027 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-O-C respectivamente (Coates, 2006). Las bandas a 1155 cm^{-1} y 897 cm^{-1} se puede atribuir a los grupos característicos del enlace β (1-4) glucosídico (Wen *et al.*, 2012).

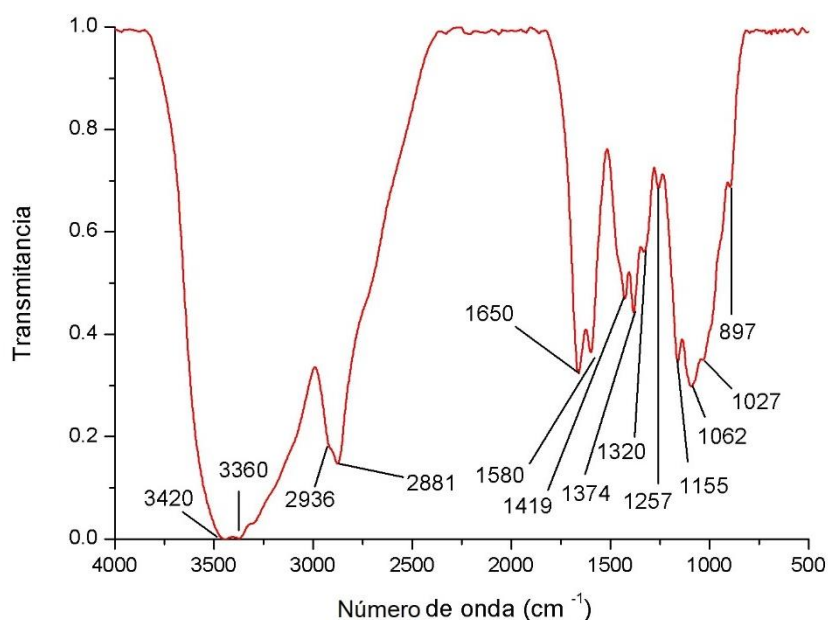


Figura 3.13 Espectro infrarrojo del Q.

Tripolifosfato de sodio (TPP)

En la figura 3.14 se presenta el espectro del TPP, el cual muestra una banda de absorción en 1210 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del grupo $\text{P}=\text{O}$, también se confirma el grupo $\text{O}-\text{P}=\text{O}$ en 1130 cm^{-1} que se asigna a las vibraciones de estiramiento simétricas y

asimétricas. La banda a 1090 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del grupo PO_3 y el pico a 898 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo P-O-P (Loutfy, El-din, & Elberry, 2016).

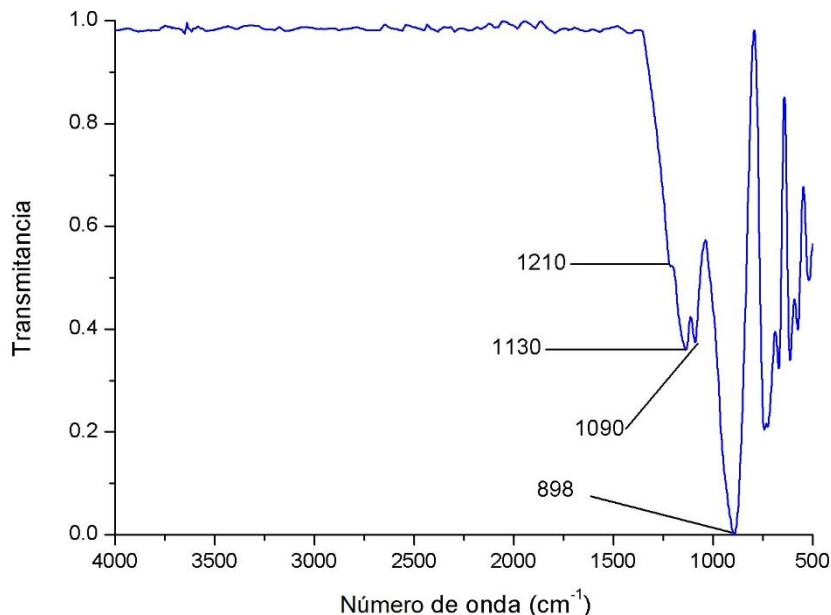


Figura 3.14 Espectro infrarrojo del TPP.

Hidrogel Q-TPP

El espectro del hidrogel Q-TPP corresponde a las perlas chicas el cual se muestra en la figura 3.15 se observa que el pico de absorción del hidrogel de Q-TPP a 3360 cm^{-1} corresponde a la banda ancha de la vibración de estiramiento de O-H con la vibración de extensión de N-H (3420 cm^{-1}). El pico de 1580 cm^{-1} de la vibración de flexión -NH se desplaza a 1560 cm^{-1} , el pico de 1650 cm^{-1} de la vibración de flexión de NH_2 se desplaza a 1640 cm^{-1} y éste pico se hizo más grande que el del Q debido a la interacción electrostática entre los grupos fosfóricos en el TPP y los grupos amino del quitosano, el pico de TPP a 1130 cm^{-1} desapareció después de la reticulación de Q y TPP debido a las interacciones intermoleculares de Q y TPP, la banda a 1210 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del grupo $\text{P}=\text{O}$, los picos a 1090 cm^{-1} y 898 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo PO_3 y P-OP respectivamente. Esto indica que los aniones TPP se entrecruzaron con los grupos amino del Q para formar Q-TPP (Loutfy *et al.*, 2016).

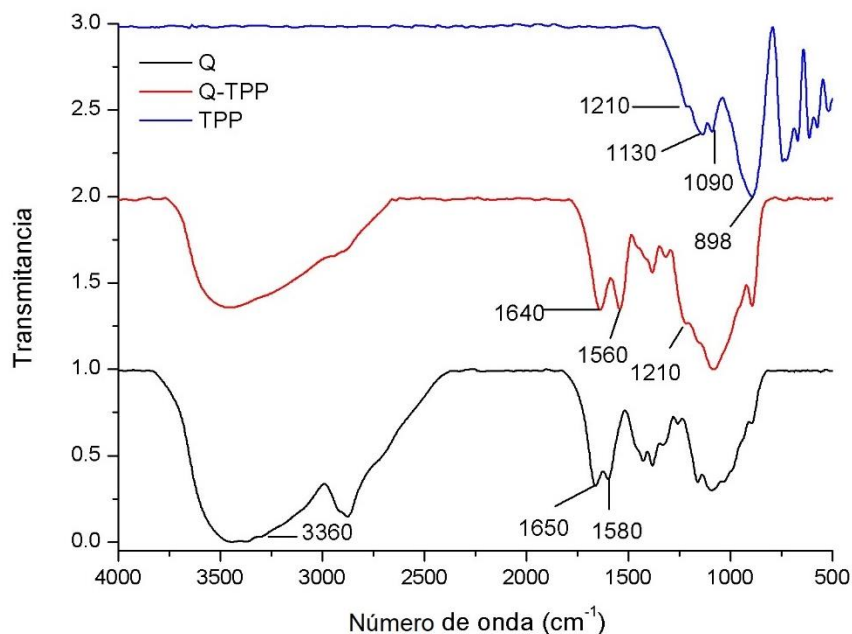


Figura 3.15 Espectro infrarrojo de Q-TPP.

Hidrogel Q-TPP adsorbido con colorante amarillo no. 5

La figura 3.16 muestran los espectros del Q, Q-TPP y Q-TPP-AM5, este último correspondiente al material adsorbido, donde se observa en el rango de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ la banda ancha y fuerte correspondiente al solapamiento de la vibración de estiramiento de O-H (3360 cm^{-1}) con la vibración de extensión de N-H (3420 cm^{-1}). En el espectro del Q-TPP se observa un pico a 1640 cm^{-1} que corresponde a la amina primaria ($-\text{NH}_2$), este pico se desplazó a 1635 cm^{-1} después de la adsorción del colorante amarillo no. 5, lo que sugiere la participación de grupos amina en la unión de las moléculas del colorante.

Por otra parte, la banda en 1478 cm^{-1} corresponde a los grupos $-\text{SO}_3$ (Wan Ngah *et al.*, 2010) y en 1338 cm^{-1} se encuentra la señal del enlace S=O, que son característicos del amarillo no. 5, por lo que se confirma la presencia del colorante en las perlas Q-TPP (Coates, 2006).

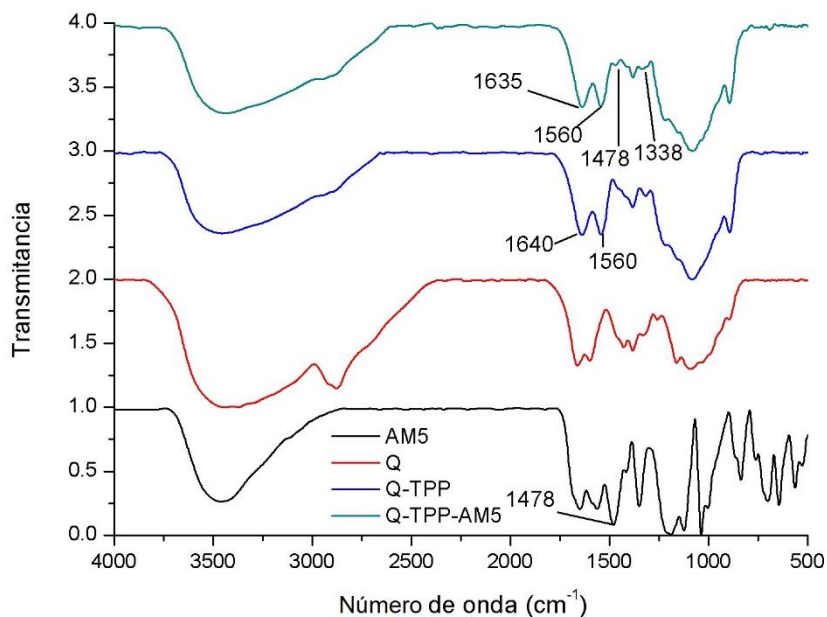


Figura 3.16 Espectro infrarrojo del hidrogel Q-TPP antes y después de la adsorción del colorante amarillo no. 5

Hidrogel Q-TPP modificado y adsorbido con colorante amarillo no. 5 sometido a plasma de descarga luminiscente (PDL)

La figura 3.17 muestra el espectro de las perlas de hidrogel de Q-TPP, Q-TPP-PDL y Q-TPP-PDL-AM5, donde se observa en el rango de 3500-3200 cm⁻¹ la banda ancha y fuerte correspondiente al solapamiento de la vibración de estiramiento de O-H (3360 cm⁻¹) con la vibración de extensión de N-H (3420 cm⁻¹), en el espectro del Q-TPP-PDL se observan picos en 2936 cm⁻¹ y 2881 cm⁻¹ que corresponden a la vibración de estiramiento C-H de los grupos -CH₂ y -CH₃ respectivamente y se ven un poco más agudos que en el espectro del Q-TPP lo cual puede indicar un cambio en la estructura local del Q-TPP al ser modificado con PDL, las bandas en 1640 y 1560 cm⁻¹ se atribuye a las aminas primarias (-NH₂). Los picos alrededor de 1380 cm⁻¹ y 1430 cm⁻¹, están relacionados con los grupos -CH₂ y -CH₃, parecieron ser más agudos después de la modificación con PDL, lo que sugiere la presencia de un mayor número de grupos -CH₂ y -CH₃ en el quitosano modificado, lo que parecería indicar que de alguna forma la exposición al plasma provocó que se generaran o quedaran más expuestos los grupos amina primaria (Wen *et al.*, 2012).

Por otra parte, la banda en 1478 cm⁻¹ corresponde a los grupos -SO₃ (Wan Ngah *et al.*, 2010) y en 1338 cm⁻¹ se encuentra la señal del enlace S=O, que son característicos del amarillo no. 5, por lo que se confirma la presencia del colorante en las perlas Q-TPP (Coates, 2006).

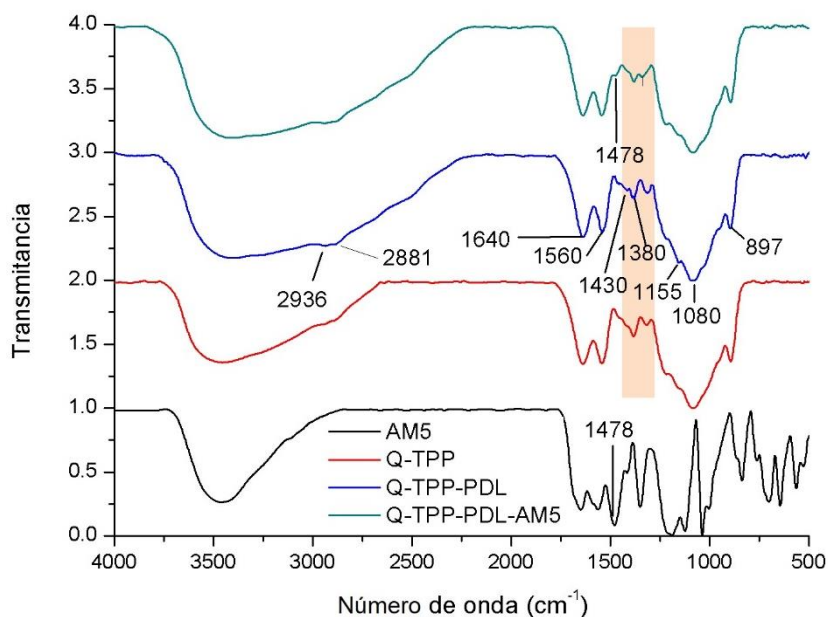
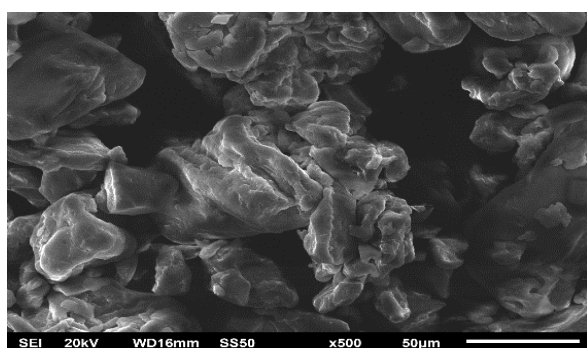


Figura 3.17 Espectro infrarrojo del hidrogel Q-TPP-PDL antes y después de la adsorción del colorante amarillo no. 5

3.6.4 Microscopía electrónica de barrido

Quitosano

El estado de la superficie y la existencia de carbono, oxígeno y nitrógeno en quitosano fueron confirmados con el análisis SEM-EDS como se muestra en la figura 3.18. La superficie del quitosano en polvo presenta una morfología irregular con crestas y valles.



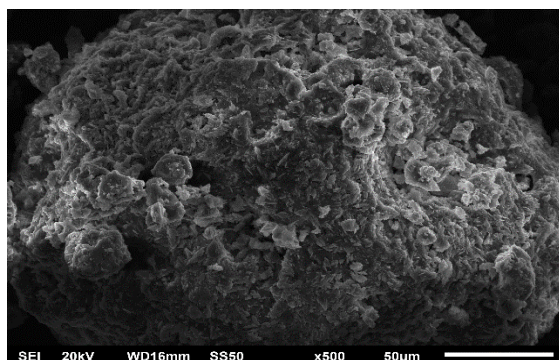
Elemento	% Peso
C	51.48
N	13.60
O	34.91
Total	100.00

Figura 3.18 Micrografía del Q y su análisis semicuantitativo.

Tripolifosfato de sodio

El estado de la superficie y la existencia de oxígeno, sodio y fósforo fueron confirmados con el análisis SEM-EDS como se muestra en la figura 3.19. La morfología del TPP también es

irregular compuestas de crestas y valles considerablemente más pequeñas que las presentadas en el Q.



Elemento	% Peso
O	58.16
Na	23.71
P	18.13
Total	100.00

Figura 3.19 Micrografía del TPP y su análisis semicuantitativo.

Hidrogel Q-TPP

En la figura 3.20 se muestran las micrografías de cada perla (chica, mediana y grande). En la micrografía 3.20 a) puede verse una forma prácticamente esférica del hidrogel Q-TPP chico con una superficie externa uniforme. Con la micrografía 3.20 b) es claro que el entrecruzamiento con TPP se lleva a cabo preferentemente en la superficie externa del hidrogel (lo cual tiene sentido ya que la síntesis de éste es la superficie externa la que está en contacto directo con la solución de TPP), pues es visible la diferencia morfológica que presenta la superficie externa con respecto a la superficie interna.

En la micrografía puede apreciarse que la parte interna del material presenta una superficie porosa, también se observaron ciertas irregularidades las cuales pueden deberse al proceso de liofilización al cual fue sometida la muestra previamente.

En las micrografías 3.20 c), d) y e) se puede constatar la porosidad irregular de la superficie interna de las perlas del hidrogel Q-TPP independientemente del tamaño de éste (chico, mediano y grande). Con la micrografía 3.20 f) se constata la presencia de poros presentes en la superficie interna del material, en los cuales se aloja el agua que da origen al 93.2 % de esta determinada mediante gravimetría. En la micrografía 3.20 g) se aprecia que la superficie externa del hidrogel es lisa. Otros trabajos realizados como el de Pokharkar *et al.* (2006) y Pati *et al.* (2011) observaron una superficie externa lisa usando tripolifosfato como entrecruzante.

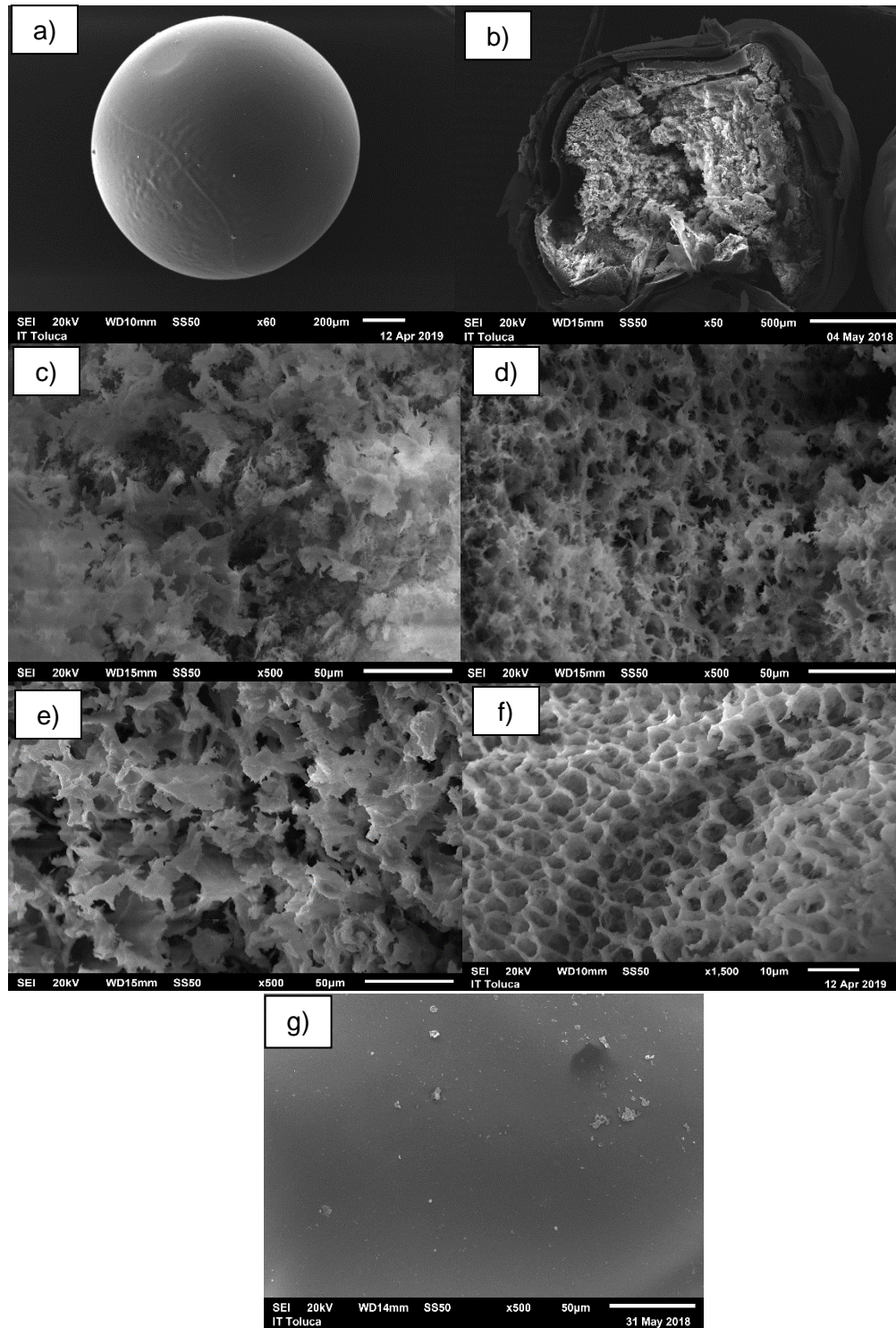
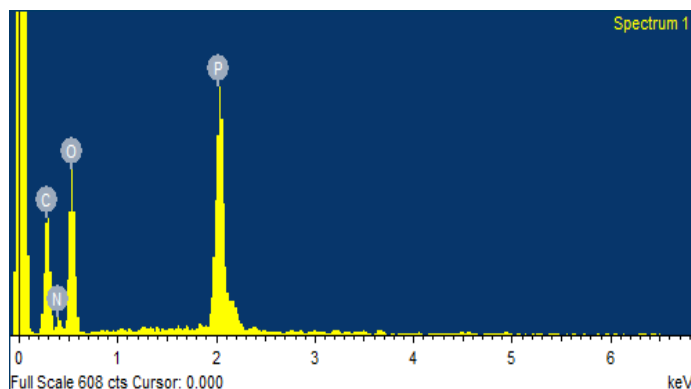


Figura 3.20 Micrografías del hidrogel Q-TPP a) superficie externa 60x, b) perla seccionada 60x, c) parte interna de perla grande 500x, d) parte interna de perla mediana 500x, e) parte interna de perla chica 500x, f) parte interna de perla chica 1,500x y g) superficie externa de perla chica 500x.

El análisis semicuantitativo se le realizó a la parte externa de la perla de hidrogel Q-TPP chica. La existencia de carbono, oxígeno, nitrógeno y fósforo en el hidrogel Q-TPP fueron confirmados con el análisis semicuantitativo EDS como se muestra en la figura 3.21. El elemento sodio no aparece, debido a que éste se disoció al disolverse el TPP en agua antes del proceso de entrecruzamiento.



Elemento	% Peso
C	34.07
N	12.00
O	44.14
P	9.79
Total	100.00

Figura 3.21 Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP

Hidrogel Q-TPP sometido a PDL

En la figura 3.22 se muestran las micrografías de las perlas de hidrogel de Q-TPP chicas expuestas a PDL a 20 volts por 30 min con una solución de Na_2SO_4 a 4g/L (Q-TPP-PDL), que presentaron buenas condiciones mecánicas, en la figura 3.22 a) se observa una superficie externa lisa, en la figura 3.22 b) se muestra la parte interna porosa del hidrogel. Wen *et al* (2012) observaron una superficie más lisa en el polvo de quitosano después de la modificación con plasma.

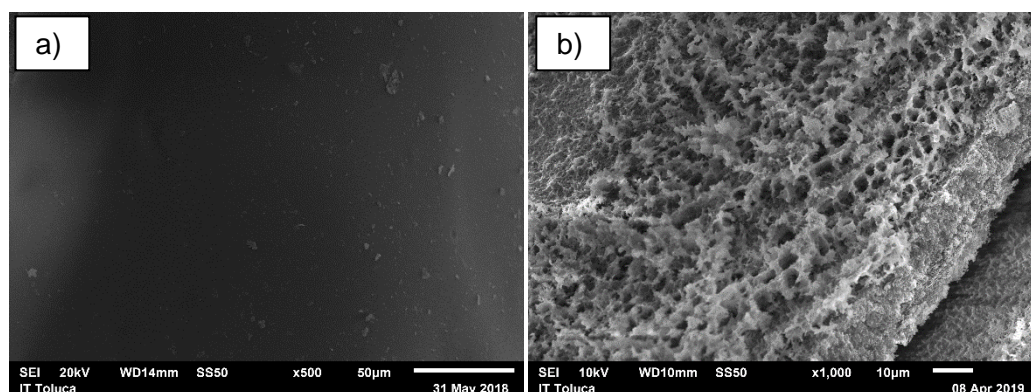
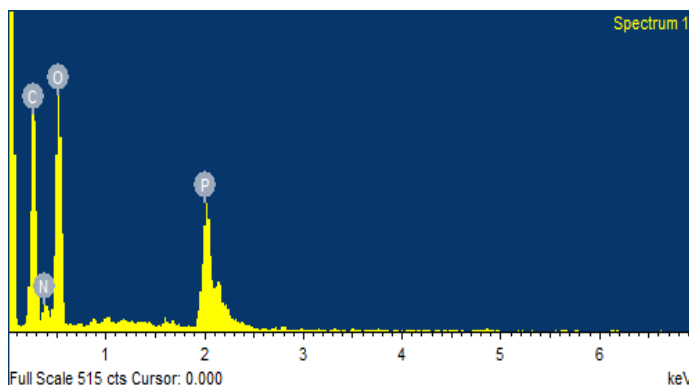


Figura 3.22 Micrografías del hidrogel Q-TPP-PDL; a) superficie externa 500x y b) parte interna 1000x.

La existencia de carbono, oxígeno, nitrógeno y fósforo en el hidrogel Q-TPP modificado por PDL fueron confirmados con el análisis semicuantitativo EDS como se muestra en la figura 3.23. El elemento sodio no aparece, debido a que éste se disoció al disolverse el TPP en agua antes del proceso de entrecruzamiento.



Elemento	% Peso
C	37.73
N	9.58
O	41.50
P	11.19
Total	100.00

Figura 3.23 Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP modificado por PDL.

Los porcentajes en peso obtenidos por los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL son muy semejantes.

Hidrogel Q-TPP adsorbido con colorante amarillo no. 5

Las imágenes obtenidas por SEM se muestran en la figura 3.24. En la micrografía 3.24 a) se observa claramente menor porosidad en la parte interna, debido a la adsorción del colorante. Lo observado en la imagen presentada en la figura 3.24 b) coincide con la mostrada en la figura 3.20 b).

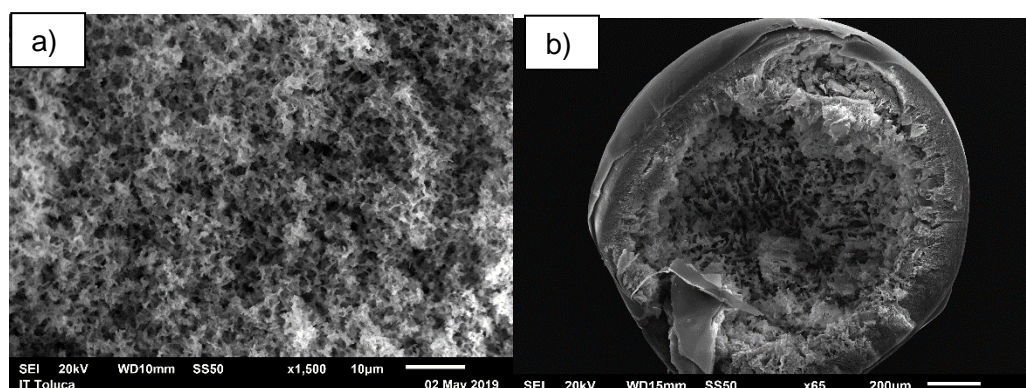
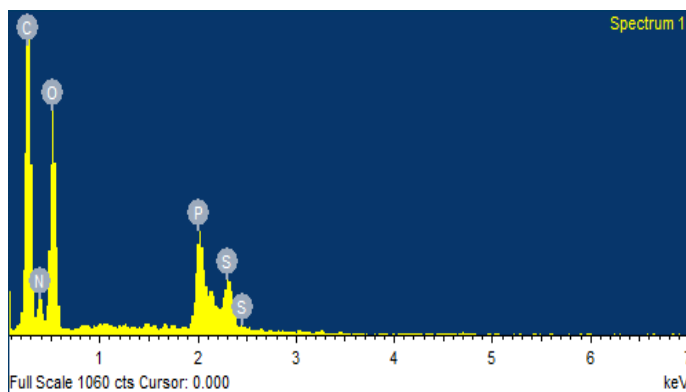


Figura 3.24 Micrografías del hidrogel Q-TPP adsorbido con colorante amarillo no. 5: a) parte interna a 1,500x y b) perla seccionada a 65x.

Mediante el análisis semicuantitativo EDS del hidrogel Q-TPP sometido al proceso de adsorción del colorante amarillo no. 5 que se presenta en la figura 3.25 puede corroborarse la presencia del adsorbato con la identificación del azufre, el cual no fue detectado en las perlas Q-TPP (figura 3.21).



Elemento	% Peso
C	40.40
N	13.82
O	42.31
P	2.26
S	1.21
Total	100.00

Figura 3.25 Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP adsorbido con colorante amarillo no.5.

Hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido con colorante amarillo no. 5

Las imágenes obtenidas por SEM del hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido con colorante amarillo no. 5 se muestran en la figura 3.26. Nuevamente es clara la diferencia morfológica entre la superficie externa y la parte interna del hidrogel. También es destacable que el cambio gradual de la morfología de la superficie externa a la observada en la parte interna con baja porosidad del hidrogel Q-TPP adsorbido (figura 3.24 b) no se presenta en este caso, ya que es evidente la diferencia morfológica de las zonas, inclusive puede verse una separación entre dichas zonas (figura 3.26 b). La baja porosidad de la parte interna del hidrogel puede observarse en la micrografía mostrada en la figura 3.26 a).

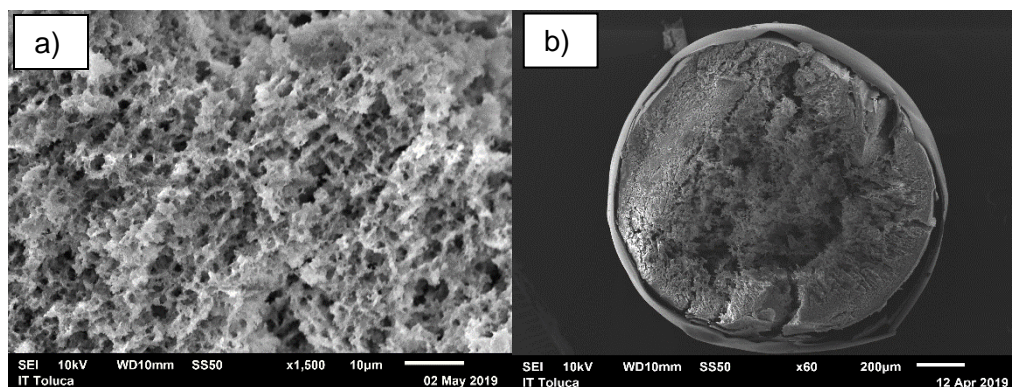
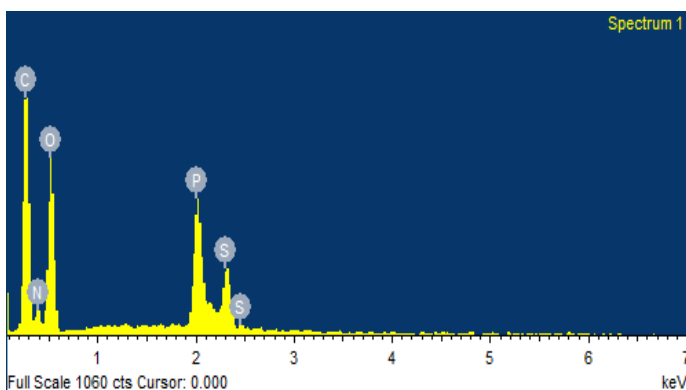


Figura 3.26 Micrografía del hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido con colorante amarillo no. 5: a) parte interna a 1,500x y b) perla seccionada a 60x.

Como era de esperarse el análisis semicuantitativo EDS del hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido se reporta la presencia de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre (figura 3.27) al igual que en análisis EDS hecho al hidrogel Q-TPP adsorbido. Sin embargo, cabe hacer notar que el porcentaje de azufre es mayor para el hidrogel sometido al PDL, lo cual concuerda con los estudios de adsorción realizados.



Elemento	% Peso
C	44.57
N	8.85
O	40.42
P	4.18
S	1.98
Total	100.00

Figura 3.27 Análisis EDS semicuantitativo del hidrogel Q-TPP-PDL adsorbido con colorante amarillo no. 5.

3.6.5 Área específica

El área específica del quitosano (Q) y del hidrogel Q-TPP se determinó ajustando la curva de la isoterma de adsorción/desorción obtenida al método BET, en la tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos. Otros trabajos realizados como el de Naseeruteen *et al.* (2018), obtuvieron un valor de área específica de 2.45 m²/g y 8.01 m²/g para el quitosano y perlas a base de quitosano respectivamente.

Tabla 3.3 Resultados BET obtenidos para el Q, hidrogel Q-TPP y Q-TPP-PDL.

Material	Área específica	Diámetro de poro	Volumen de poro
Quitosano	1.5325 m ² /g	6.3183 nm	0.0024 cm ³ /g
Hidrogel Q-TPP	74.411 m ² /g	8.1916 nm	0.1524 cm ³ /g
Hidrogel Q-TPP-PDL	85.044 m ² /g	8.7178 nm	0.1854 cm ³ /g

Como era de esperarse tanto el área específica como el volumen de poro del hidrogel Q-TPP-PDL son considerablemente mayor que los del Q y Q-TPP, lo cual contribuye a que el hidrogel modificado tenga una mayor capacidad de adsorción dado que se dispone de una mayor área para promover la adsorción.

3.6.6 Punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero, se realizó determinando la diferencia de pH iniciales y finales (ΔpH), de acuerdo con la metodología descrita. En la figura 3.28 se muestran las gráficas que representan el punto de carga cero, en las cuales se observa que el punto de carga cero corresponde a un pH de 5.2 independientemente del tamaño de la perla.

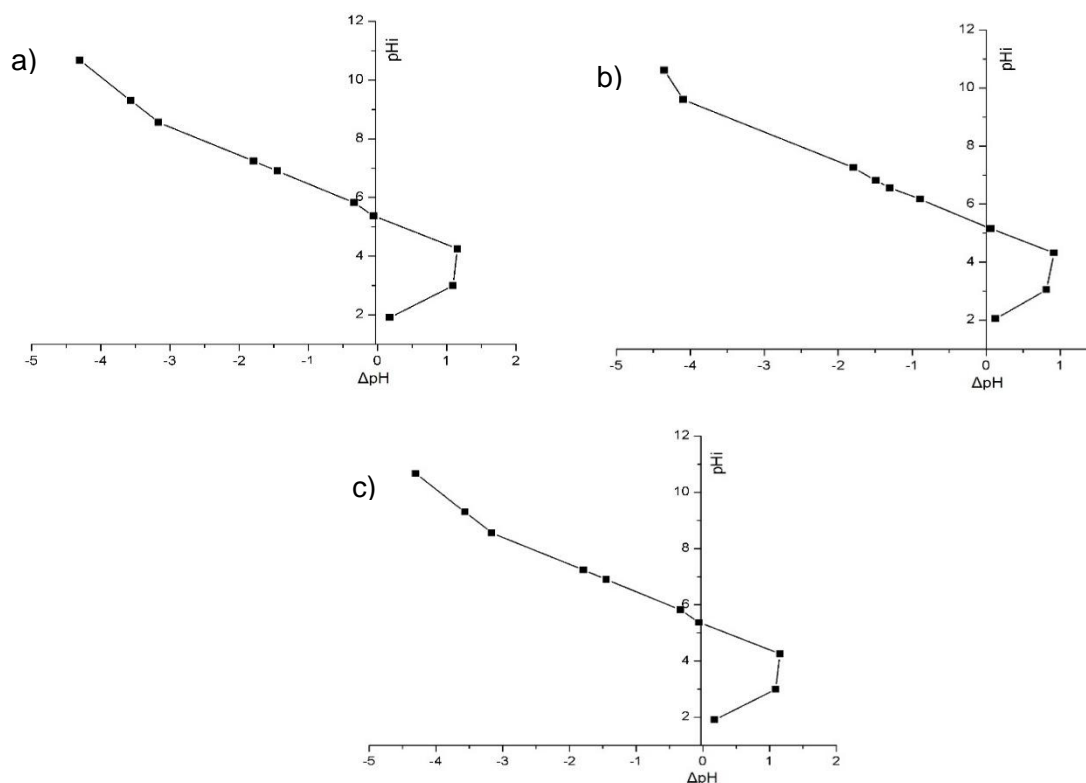


Figura 3.28 Diagrama de punto de carga cero del hidrogel Q-TPP: a) chica, b) mediana y c) grande.

El promedio de la carga superficial en las perlas de hidrogel Q-TPP (chica, mediana y grande), es positiva para valores de pH menores a 5.2 y negativa para valores de pH mayores al punto de carga cero.

Por otro lado, para el hidrogel Q-TPP expuesto al plasma de descarga luminiscente (Q-TPP-PDL) a 20 V, 30 min y 4 g/L de Na_2SO_4 , el punto de carga cero se modifica a 4.4 como se muestra en la figura 3.29, por lo que el hidrogel presenta una carga superficial promedio positiva cuando se encuentra en un medio cuyo pH varía de 2 a 4.4 y negativa para un valor de pH superior a 4.4.

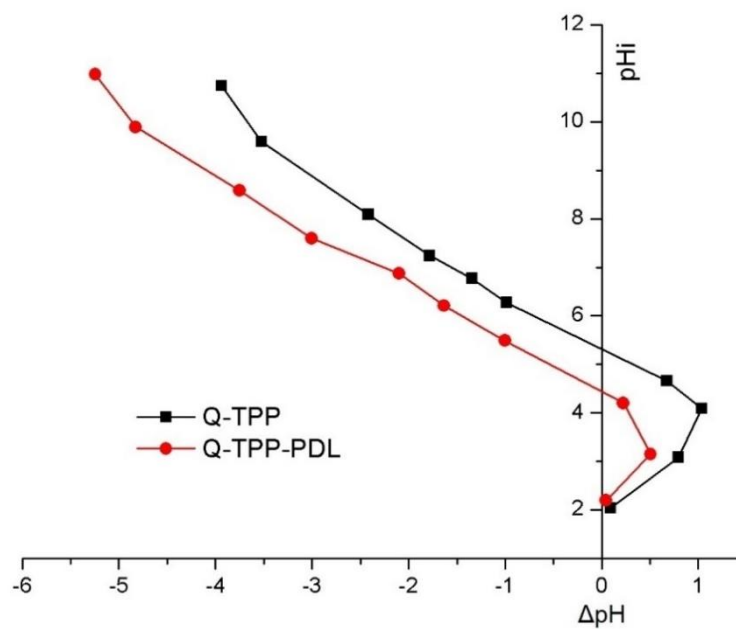


Figura 3.29 Punto de carga cero del hidrogel Q-TPP con y sin tratamiento con PDL.

3.6.7 Análisis termogravimétrico

En el termograma del TPP mostrado en la figura 3.30 se observó que en el rango de 50-105°C hay una pérdida de masa del 2% debido a la evaporación del agua y después de este rango no se observó degradación y su masa se mantuvo constante. En el termograma del quitosano se observó que en el rango de 50-91 °C hay una pérdida de masa del 5% debido a la evaporación del agua, la temperatura de degradación fue de 300°C en el rango de 200-330 °C con una pérdida de masa significativa del 32% que se atribuye a la descomposición de las unidades acetiladas y desacetiladas del quitosano, seguido de una pérdida adicional del 20% entre 300-600 °C debido a la degradación gradual (Paulino, Simionato, Garcia, & Nozaki,

2006),. Mientras que en los termogramas del Q-TPP, Q-TPP-PDL y Q-TPP-PDL-AM5 se observó que en el rango de 50-91°C hay una pérdida del 3.6% en masa, la temperatura de degradación fue de 247°C con una pérdida de masa del 23%, seguido de una pérdida del 15% entre 300-600°C. La temperatura de degradación de las perlas de hidrogel sin modificar y modificadas con PDL es inferior a la del quitosano puro lo que indica que el adsorbente es menos estable térmicamente que el quitosano y puede atribuirse a la interacción iónica entre los grupos NH_3^+ del quitosano y los grupos cargados negativamente del TPP, así como a la reducción de las interacciones intramoleculares e intermoleculares que involucran los enlaces de hidrógeno presentes en el quitosano, ya que las moléculas de TPP ocupan un espacio considerable entre las cadenas de polímero. Por otra parte, se observa que la pérdida de masa es menor en los hidrogeles sin modificar y modificados que la del quitosano puro, lo que significaría que las perlas de hidrogel se hacen rígidas debido a la adición del TPP, ya que en éste se mantiene su masa después de los 105°C (Laus & Fávere, 2011).

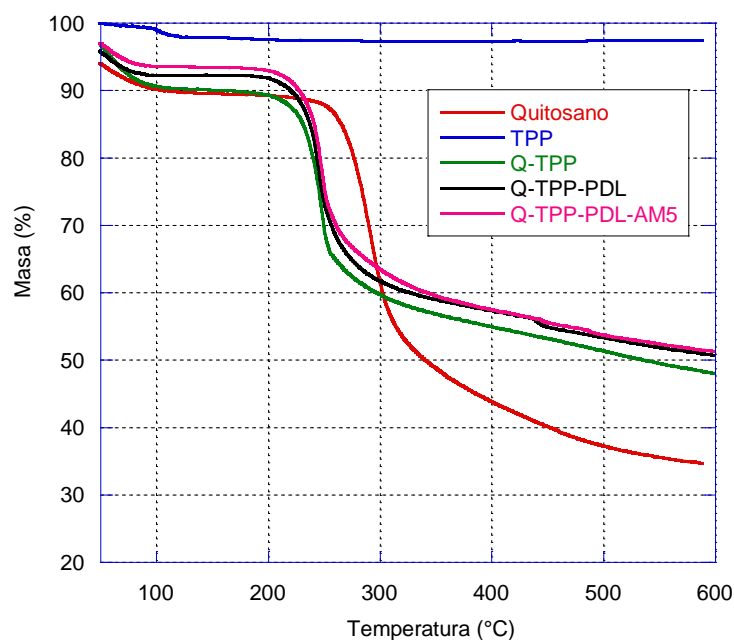


Figura 3.30 Termogramas del Q, TPP, Q-TPP, Q-TPP-PDL y Q-TPP-PDL-AM5.

En la figura 3.31 se muestra el mecanismo propuesto de las interacciones entre el Q-TPP y el colorante amarillo no. 5, durante el proceso de adsorción tomando como referencia los trabajos reportados por Pereira *et al*; (Pereira, Sousa, & Cavalcanti, 2017).

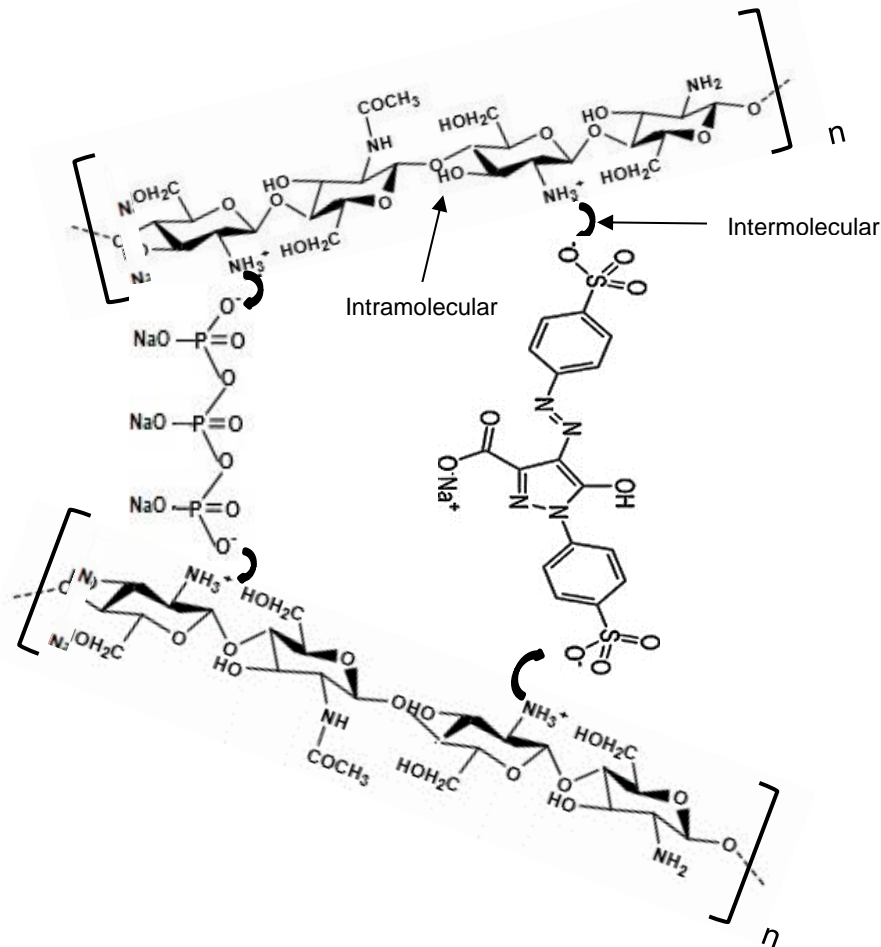


Figura 3.31 Mecanismo de adsorción del colorante amarillo no. 5 en el hidrogel Q-TPP.

3.7 Cinéticas de adsorción

Los resultados de las cinéticas de adsorción a 10, 30 y 50 °C realizadas según lo descrito en el apartado 2.8 se presentan en las figuras 3.32, 3.33 y 3.34. Como puede observarse en las tres cinéticas de adsorción, el hidrogel Q-TPP llega al equilibrio a las 48 h con una capacidad de adsorción de 228 mg/g, mientras que para el hidrogel modificado Q-TPP-PDL llega al equilibrio a las 24 h con una capacidad de adsorción de aproximadamente 280, 290 y 290 mg/g a 10, 30 y 50°C respectivamente, por lo que a partir de estos tiempos la capacidad de adsorción se mantiene prácticamente constante. En estas gráficas se aprecia una gran

diferencia en la capacidad de adsorción del colorante amarillo no. 5, siendo visiblemente mejor para el hidrogel que se modifica con PDL.

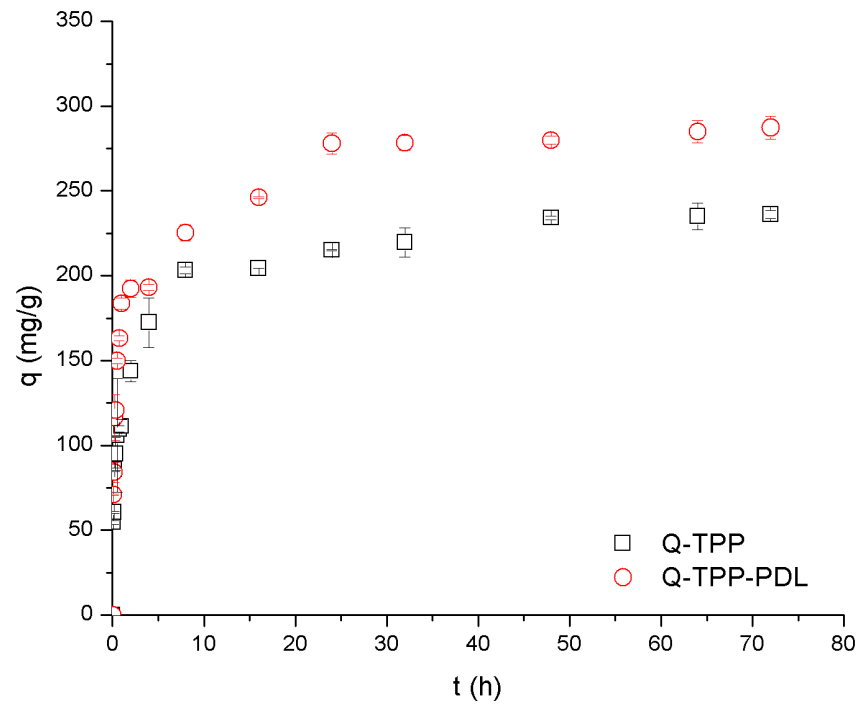


Figura 3.32 Estudio cinético realizado a 10°C.

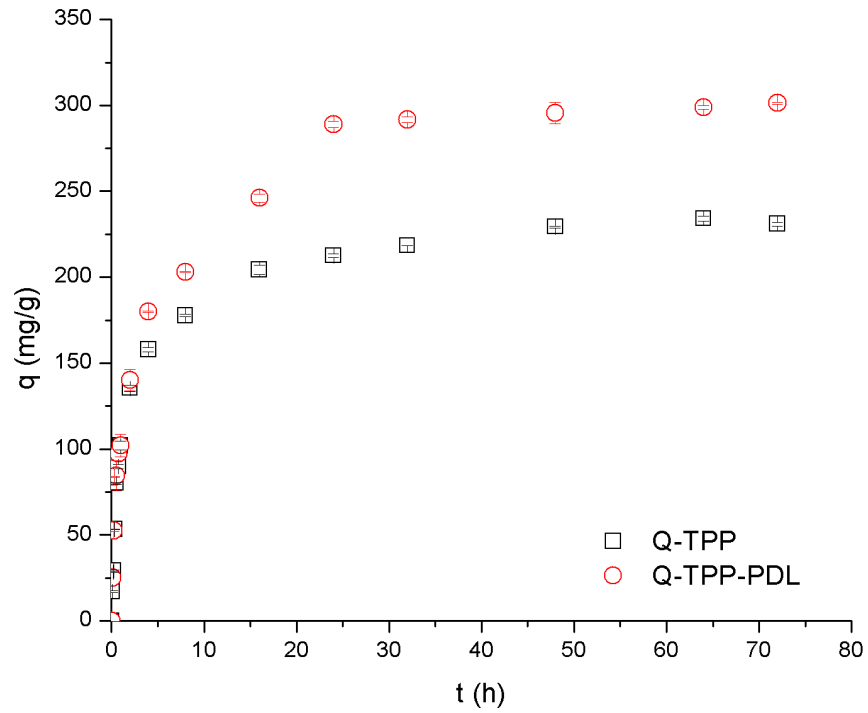


Figura 3.33 Estudio cinético realizado a 30°C.

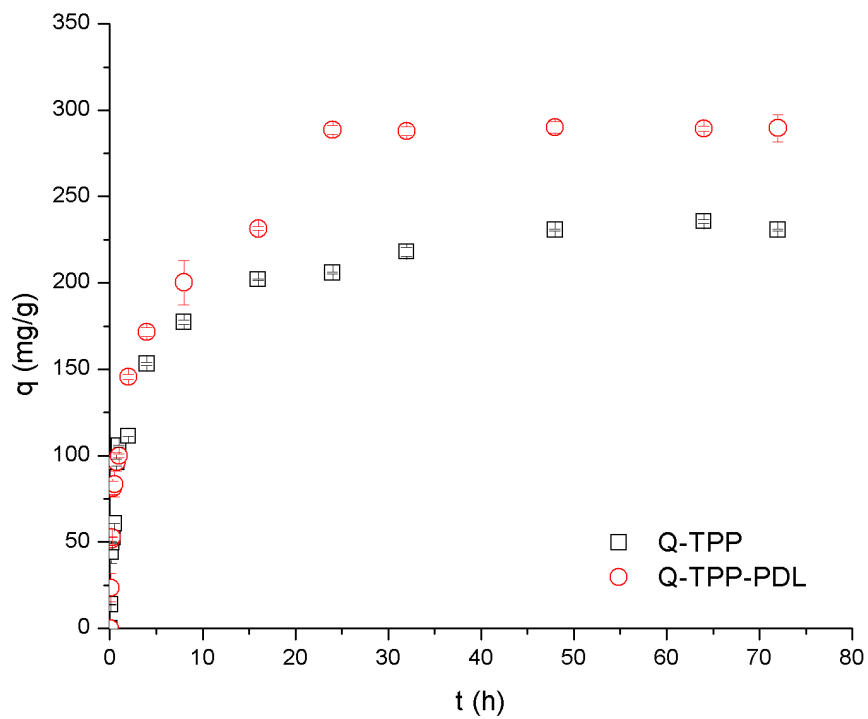


Figura 3.34 Estudio cinético realizado a 50°C.

Los datos experimentales mostrados en las figuras 3.32, 3.33 y 3.34 se ajustaron a los modelos cinéticos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich (Figuras 3.35 a 3.40).

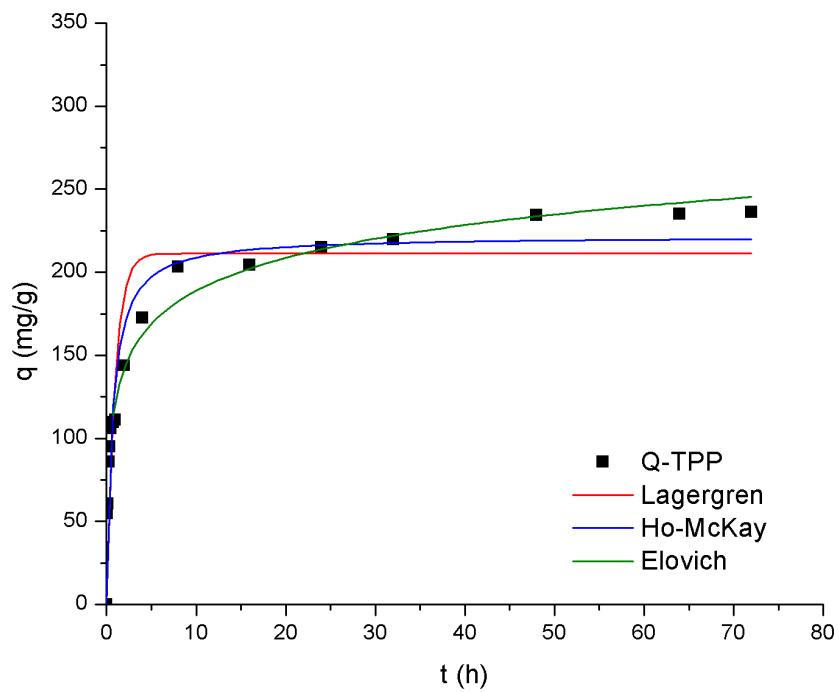


Figura 3.35 Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP a 10°C.

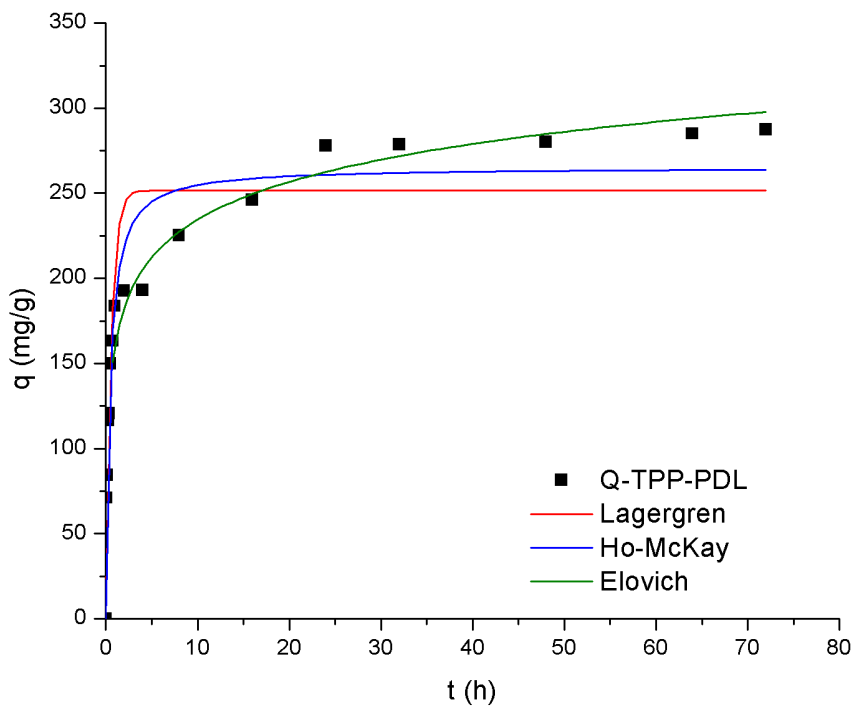


Figura 3.36 Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP-PDL a 10°C.

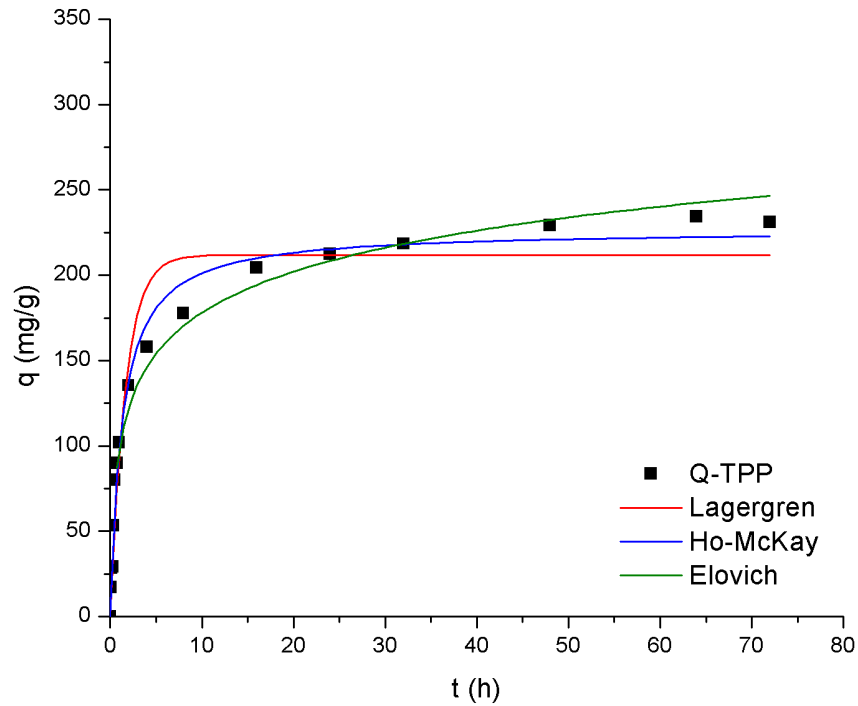


Figura 3.37 Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP a 30°C.

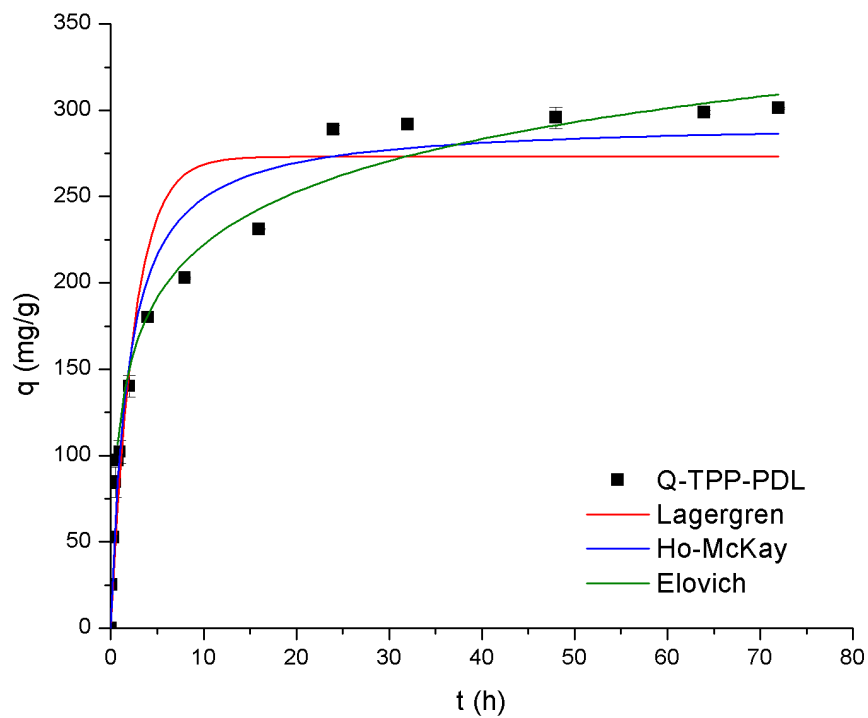


Figura 3.38 Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP-PDL a 30°C.

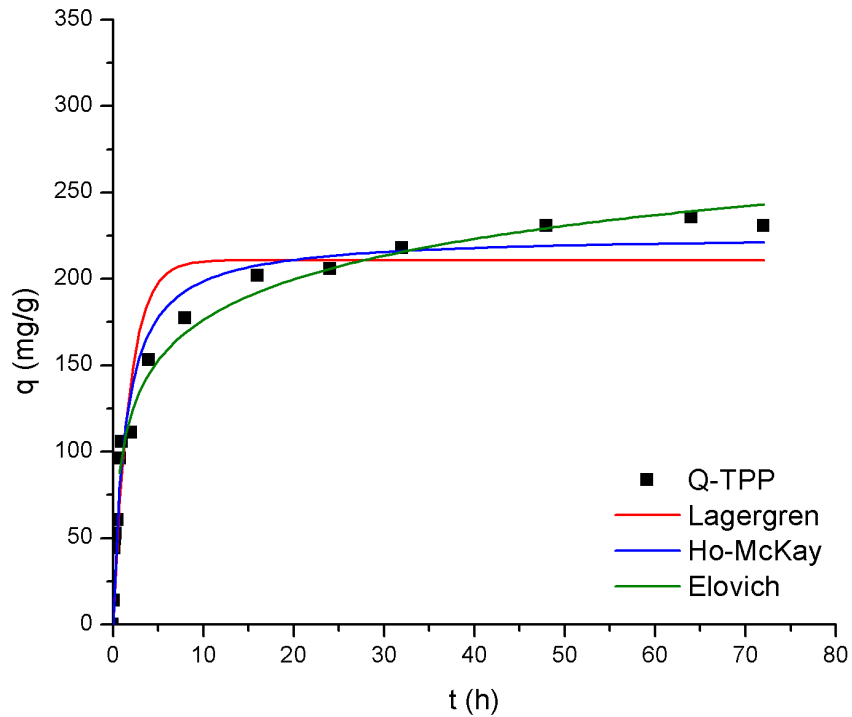


Figura 3.39 Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP a 50°C.

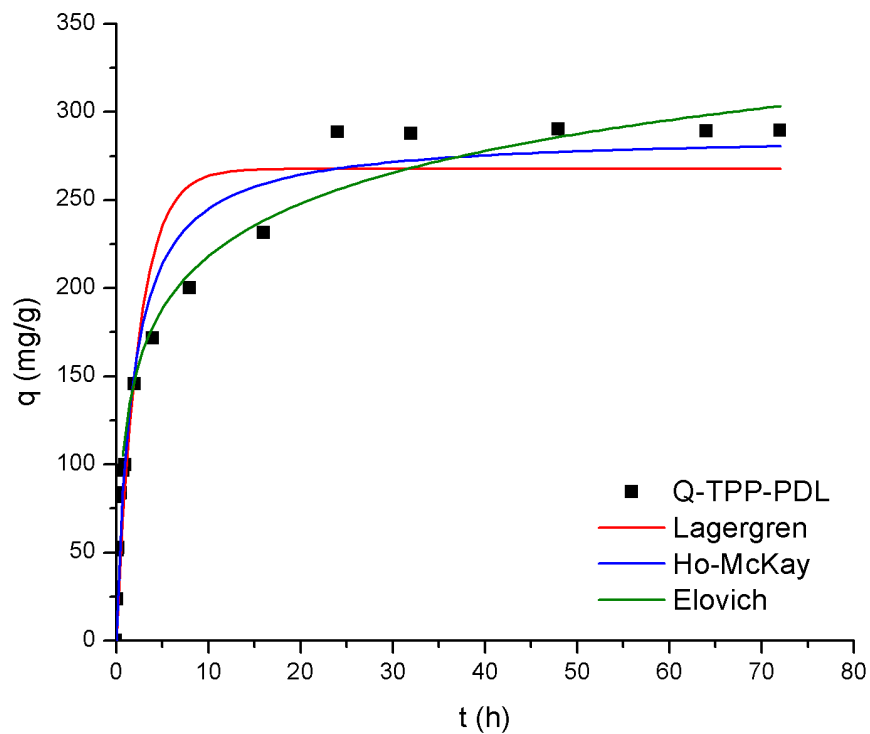


Figura 3.40 Ajuste a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich para la adsorción con hidrogel Q-TPP-PDL a 50°C.

En las tablas 3.4 y 3.5 se muestran los parámetros obtenidos en cada uno de los ajustes realizados en las cinéticas de los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL a 10, 30 y 50°C, en estos resultados se puede observar que no hay mucha diferencia en los ajustes considerando el coeficiente de correlación (R^2), lo que nos indica que se están llevando a cabo, tanto una adsorción física (fisorción), como una adsorción química (quimisorción), al tener un mejor ajuste con la ecuación de Elovich. Otros trabajos como el de Esquerdo *et al.* (2015) y Sahnoun *et al.* (2018) que usaron quitosano para la adsorción del colorante amarillo no. 5 obtuvieron un mejor ajuste al modelo de Ho-McKay.

Tabla 3.4 Parámetros de ajustes a modelos cinéticos de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP a diferentes temperaturas.

Modelo	Parámetros	10°C	30°C	50°C
Lagergren	q_e	211.28	211.86	210.85
	K_1	1.1029	0.6114	0.5569
	R^2	0.8743	0.9549	0.9320
Ho-McKay	q_e	221.87	226.27	225.12
	K_2	0.0072	0.0034	0.0033
	R^2	0.9462	0.9847	0.9754
Elovich	α	2110.37	587.76	614.70
	β	0.0349	0.0288	0.0295
	R^2	0.9880	0.9870	0.9908

Tabla 3.5 Parámetros de ajustes a modelos cinéticos de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP-PDL a diferentes temperaturas.

Modelo	Parámetros	10°C	30°C	50°C
Lagergren	q_e	251.54	273.12	267.66
	K_1	1.7594	0.4097	0.4212
	R^2	0.8668	0.9073	0.9097
Ho-McKay	q_e	265.33	293.59	287.23
	K_2	0.0090	0.0019	0.0020
	R^2	0.9389	0.9577	0.9594
Elovich	α	4865.82	677.86	676.48
	β	0.0312	0.0226	0.0231
	R^2	0.9820	0.9851	0.9832

Además, el experimento de la cinética de adsorción consideró que el hidrogel que presenta mejores resultados a pH 6 es el que se modifica por PDL.

3.8 Isotermas de adsorción

El estudio del equilibrio de adsorción se presenta en las figuras 3.41 a 3.43 para los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL a 10, 30 y 50°C. En estas gráficas se aprecia la saturación a 350 mg/L para el Q-TPP y 330 mg/L para el Q-TPP-PDL del colorante en el equilibrio, indicando con ello que el Q-TPP-PDL tiene mayor capacidad de adsorción.

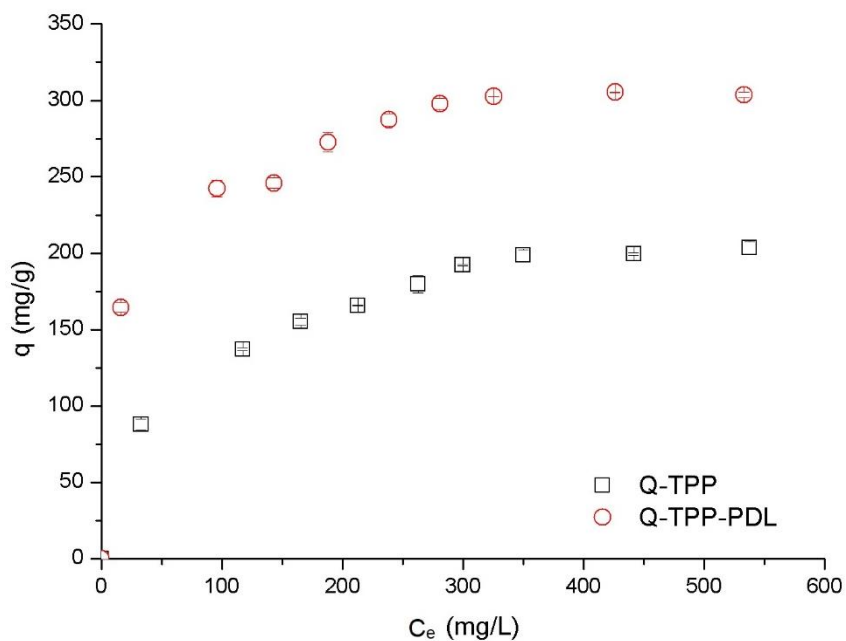


Figura 3.41 Isotherma de adsorción realizado a 10°C.

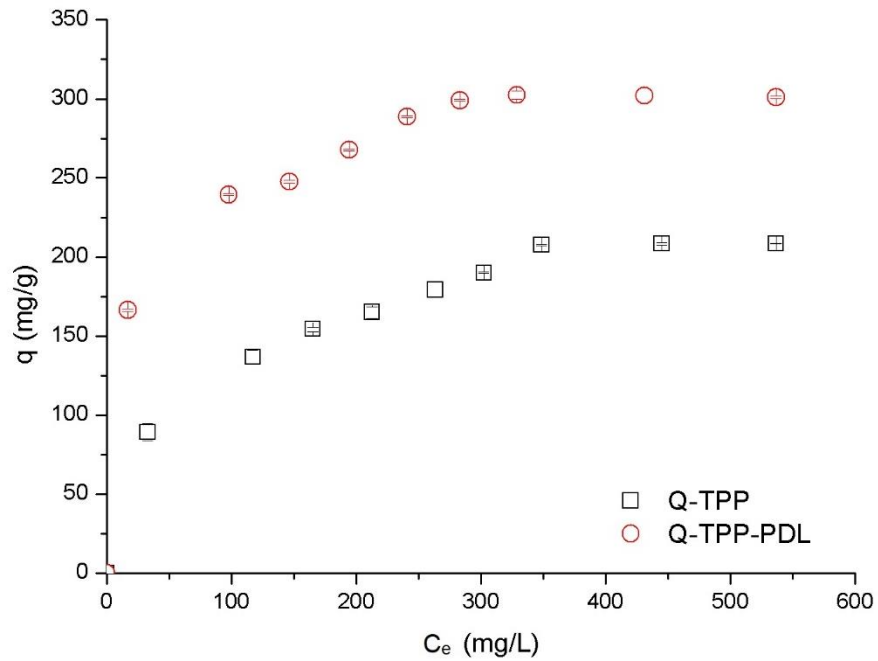


Figura 3.42 Isotherma de adsorción realizado a 30°C.

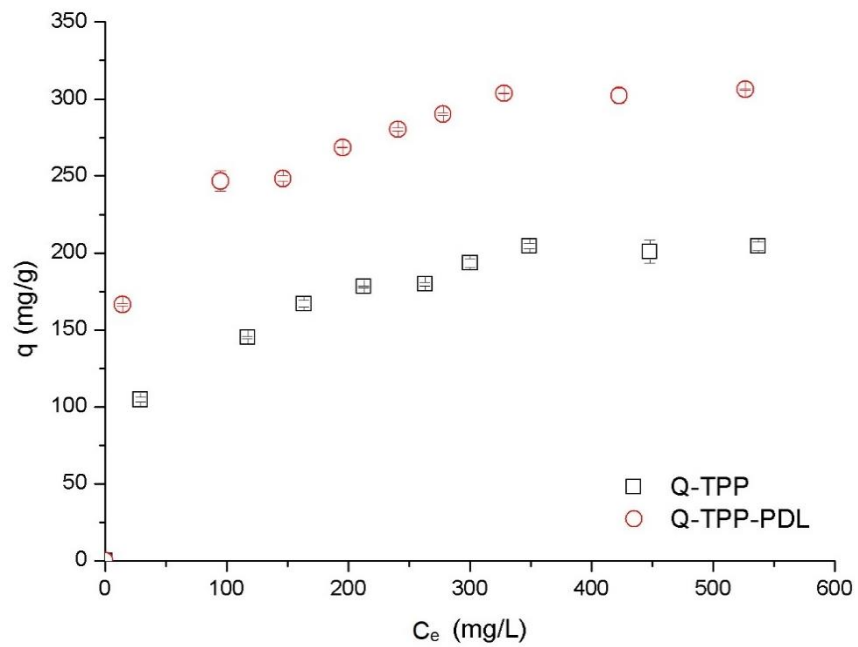


Figura 3.43 Isotherma de adsorción realizado a 50°C.

Los datos experimentales mostrados en las figuras 3.41 a 3.43 se ajustaron a los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Sips (Figuras 3.44 a 3.49).

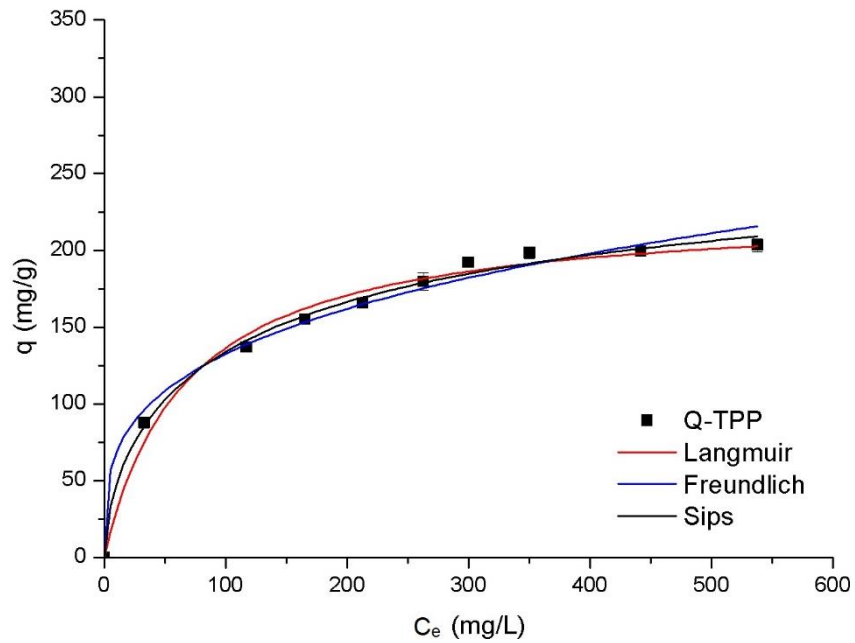


Figura 3.44 Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP a 10°C.

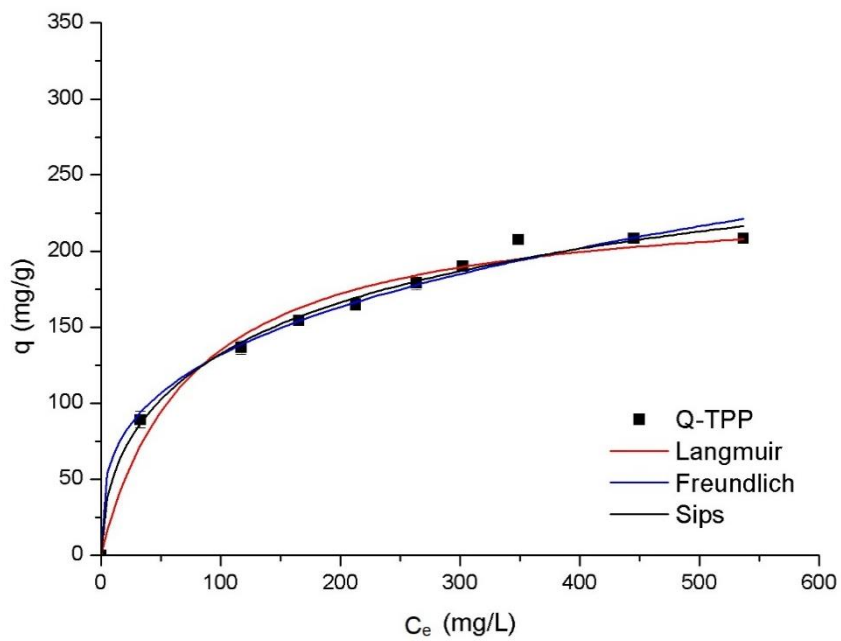


Figura 3.45 Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP a 30°C.

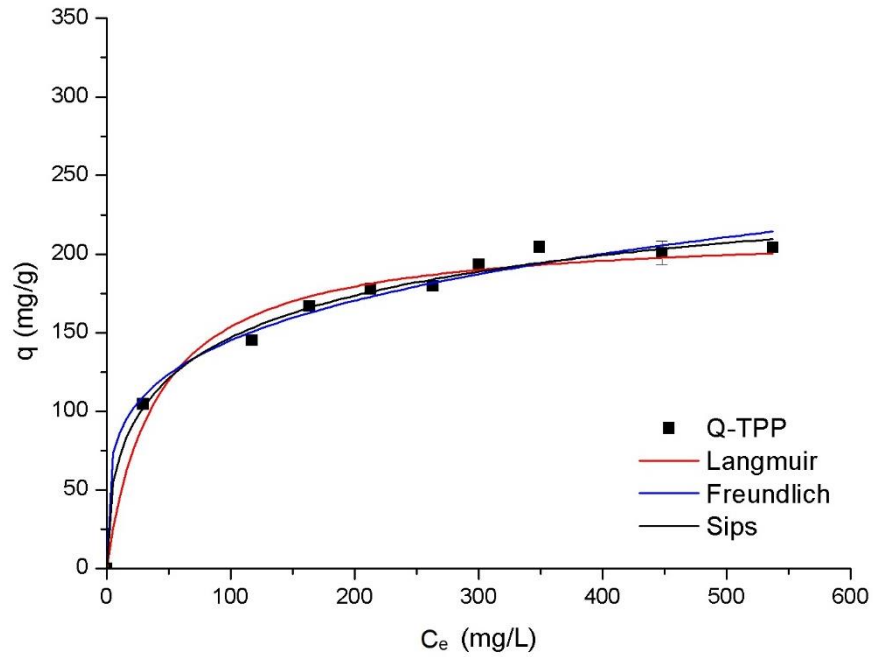


Figura 3.46 Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP a 50°C.

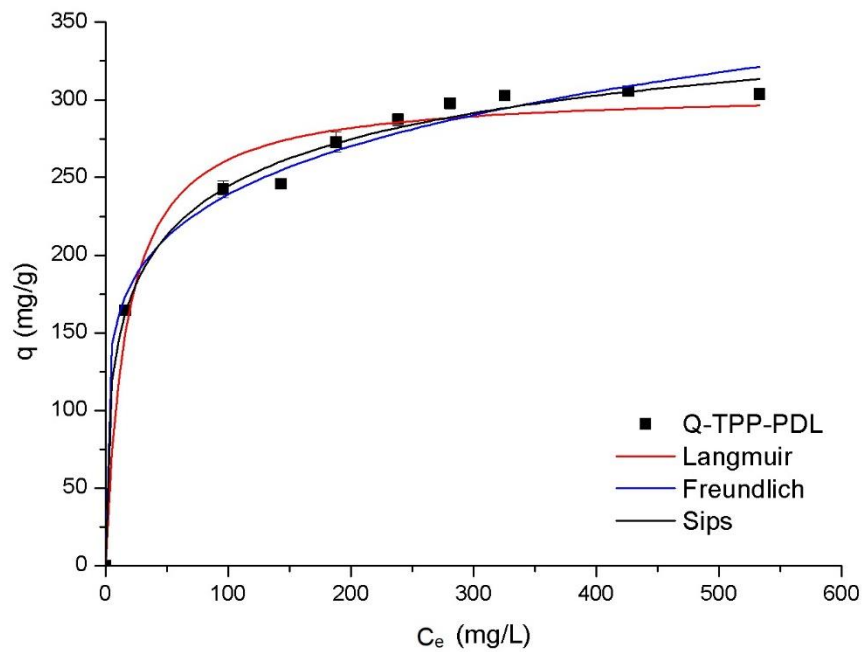


Figura 3.47 Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP-PDL a 10°C.

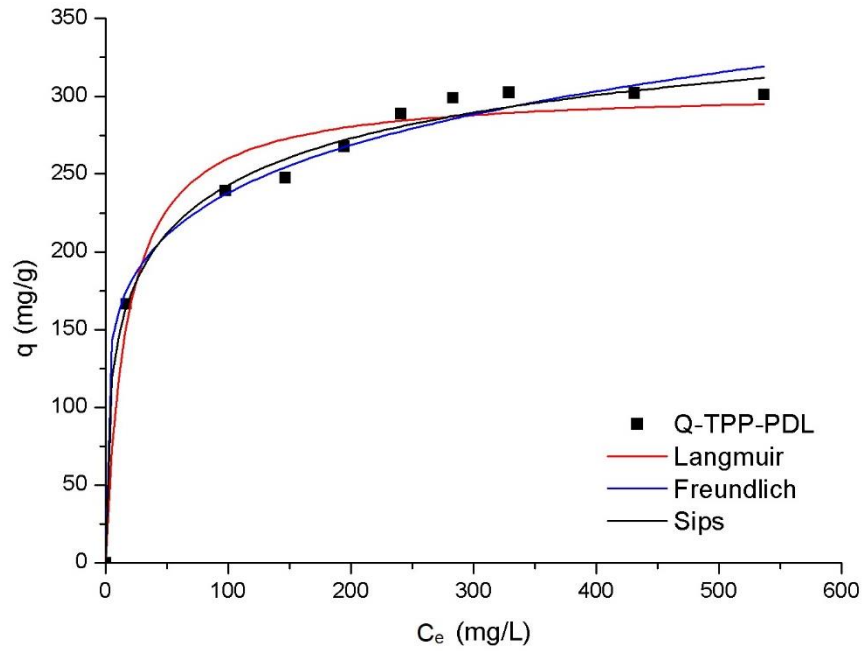


Figura 3.48 Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP-PDL a 30°C.

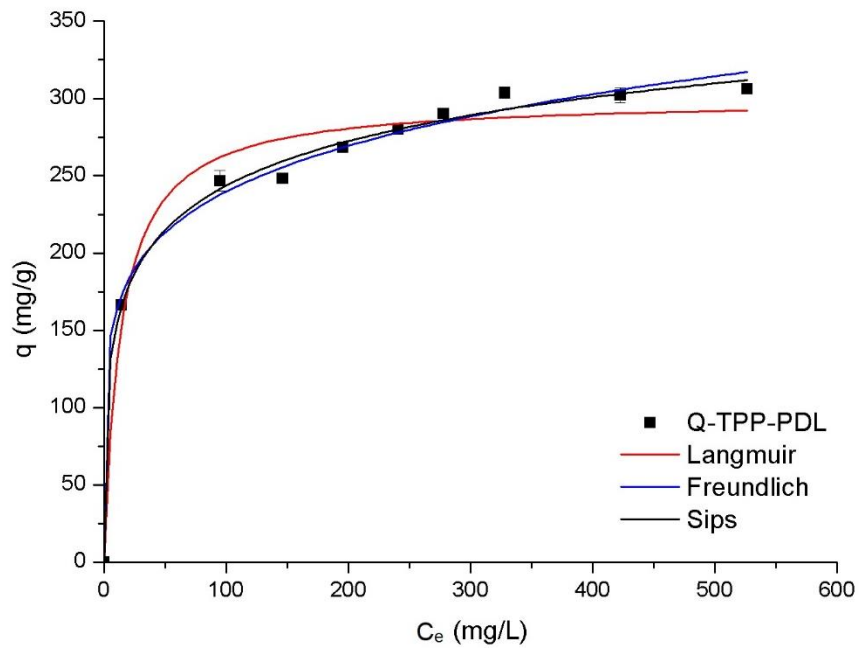


Figura 3.49 Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips para la adsorción del amarillo no. 5 con hidrogel Q-TPP-PDL a 50°C.

En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los parámetros obtenidos en cada uno de los ajustes realizados a las isothermas de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL a 10, 30 y 50°C, en estos resultados se puede observar que no hay mucha diferencia en los ajustes considerando el coeficiente de correlación (R^2), sin embargo, el modelo al cual se ajustó mejor a las tres temperaturas fue el de Sips lo cual quiere decir que hay formación de multicapas y la adsorción se lleva cabo en una superficie heterogénea. Otros trabajos realizados basados en el uso de quitosano como el de Zhou *et al.* (2014) y Sahnoun *et al.* (2018) obtuvieron un mejor ajuste al modelo de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

Tabla 3.6 Parámetros de ajustes a modelos de equilibrio de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP.

Modelo	Parámetros	10°C	30°C	50°C
Langmuir	q_m	227.970	237.255	215.424
	K_L	0.014	0.013	0.024
	R^2	0.9871	0.9789	0.9790
Freundlich	K_F	34.866	31.969	49.815
	n	3.450	3.250	4.309
	R^2	0.9868	0.9883	0.9884
Sips	q_m	293.467	379.270	313.705
	K_S	0.007	0.003	0.007
	n_S	0.643	0.539	0.491
	R^2	0.9936	0.9906	0.9911

Tabla 3.7 Parámetros de ajustes a modelos de equilibrio de adsorción del colorante amarillo no. 5 mediante el hidrogel de Q-TPP-PDL.

Modelo	Parámetros	10°C	30°C	50°C
Langmuir	q_m	305.822	304.364	299.791
	K_L	0.058	0.058	0.072
	R^2	0.9759	0.9746	0.9746
Freundlich	K_F	105.918	106.241	110.108
	n	5.658	5.714	5.922
	R^2	0.9890	0.9877	0.9935
Sips	q_m	432.256	431.298	502.460
	K_S	0.018	0.018	0.008
	n_S	0.422	0.418	0.333
	R^2	0.9924	0.9907	0.9947

3.8.1 Determinación de los parámetros termodinámicos

Las ecuaciones de Van't Hoff obtenidas con las cuales se realizaron los cálculos de los parámetros termodinámicos para los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL se muestran en las figuras 3.50 y 3.51, respectivamente.

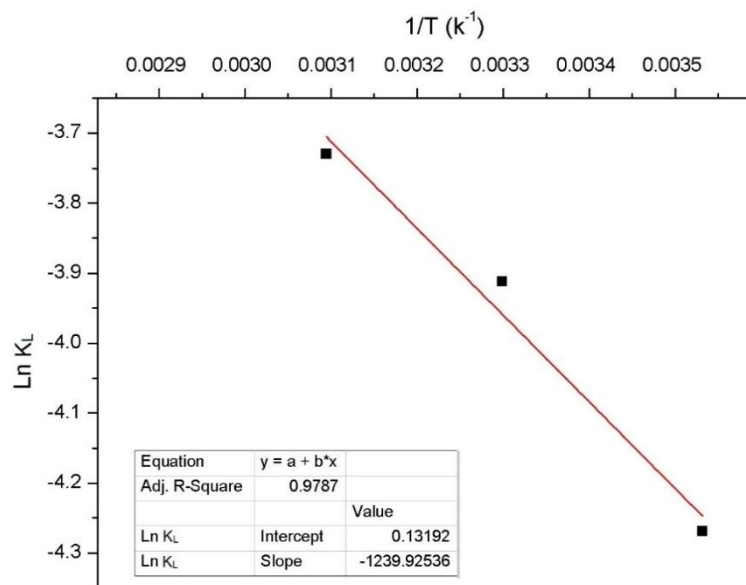


Figura 3.50 Diagrama de van't Hoff para obtener los parámetros termodinámicos de la adsorción del hidrogel Q-TPP.

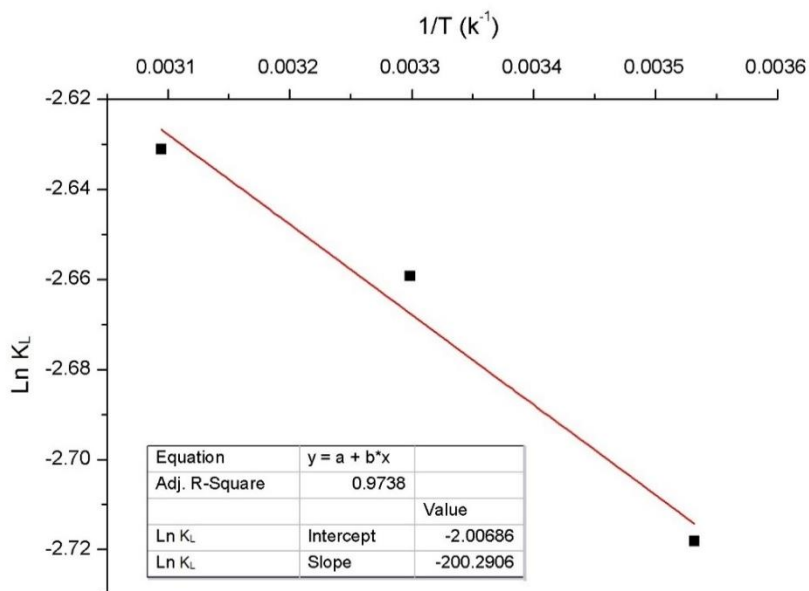


Figura 3.51 Diagrama de van't Hoff para obtener los parámetros termodinámicos de la adsorción del hidrogel Q-TPP-PDL.

Con los valores de la pendiente, el intercepto del gráfico y tomando en cuenta la constante de los gases ideales R, se determinó ΔH° de adsorción y ΔS° de adsorción, con la ecuación (10) se calcula ΔG° . En la tabla 3.8 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 3.8 Parámetros termodinámicos para la adsorción de amarillo no. 5 sobre hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL.

Hidrogel	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)		
			10°C	30°C	50°C
Q-TPP	-0.85	-4.32E-02	10.04	9.86	10.02
Q-TPP-PDL	-0.14	-3.38E-02	6.39	6.70	7.06

Como se puede observar en ambos hidrogeles los valores negativos del ΔS° sugieren una disminución del desorden en el sistema adsorbato / adsorbente por lo que se puede esperar una menor difusión durante la adsorción. Los valores negativos del ΔH° de ambos hidrogeles indican que se trata de sistemas exotérmicos, y al estar su valor por debajo de 50 KJ/mol existe una fisorción. Los valores positivos de ΔG° obtenidos para ambos hidrogeles, sugieren que el sistema es no espontáneo, por lo que es necesario aportar energía al sistema (Worch, 2012). Otros trabajos realizados basados en el uso de quitosano como el de Zhou *et al.* (2014) obtuvieron un ΔH° negativo (exotérmico), ΔG° negativo (espontáneo) y un ΔS° positivo (mayor difusión) y Sahnoun *et al.* (2018) obtuvieron un ΔH° positivo (endotérmico) ΔG° negativo (espontáneo) y un ΔS° positivo (mayor difusión).

4 CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de perlas de hidrogel de Q-TPP de tres tamaños diferentes, obteniéndose un buen hidrogel adsorbente desde el punto de vista mecánico, el cual es apropiado para adsorber el colorante amarillo no. 5. Cuando las perlas de hidrogel de Q-TPP se exponen al PDL disminuye ligeramente su resistencia y se vuelve frágil a medida que se aumenta el voltaje y el tiempo de exposición. Los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL presentan una mayor capacidad de adsorción a pH's ácidos, sin embargo, a pH's ácidos cercanos al neutro el hidrogel modificado con PDL tiene una capacidad de adsorción considerablemente mayor que el que no fue modificado. En base a la capacidad de adsorción y mejor apariencia mecánica se encontraron las mejores condiciones de modificación del hidrogel Q-TPP.

A través de la caracterización de los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL se determinó que en base al porcentaje de humedad obtenido son de alto hinchamiento, mediante espectroscopia infrarroja se identificaron los grupos funcionales característicos, así como el cambio en las energías de las bandas debido a la adsorción del colorante amarillo no. 5. Las micrografías para ambos hidrogeles mostraron una superficie externa uniforme y una superficie interna porosa en la cual se aloja el agua. Después de la adsorción del colorante las micrografías mostraron menor porosidad en la superficie interna manteniéndose la superficie externa uniforme. Con el análisis semicuantitativo EDS se cuantificaron los elementos que componen a los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL antes y después de ser sometidos al proceso de adsorción del colorante. El área específica obtenida en las perlas de hidrogel de Q-TPP-PDL fue mayor que el área del Q y Q-TPP, lo que contribuye a que el hidrogel modificado tenga una mayor capacidad de adsorción, de acuerdo con el diámetro promedio del poro de las perlas de hidrogel, entran en la clasificación de los mesoporos. El análisis de punto de carga cero de los hidrogeles indicó que presentan una carga superficial positiva a valores de pH's ácidos. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA), las perlas de hidrogel presentaron menor estabilidad térmica y mayor rigidez comparada con la del quitosano libre lo que indicó buenas propiedades mecánicas de las perlas de hidrogel.

El estudio cinético de adsorción de las perlas de hidrogel permitió conocer el tiempo al cual se alcanza el equilibrio de adsorción del colorante amarillo no. 5 y la capacidad máxima de adsorción a diferentes temperaturas, de acuerdo con los ajustes a modelos cinéticos de adsorción no hay mucha diferencia considerando el coeficiente de correlación (R^2), sin

embargo, el modelo al cual se ajustó mejor fue el de Elovich para los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL que nos indica que se están llevando a cabo, tanto una fisisorción, como una quimisorción. El estudio de equilibrio de adsorción permitió conocer la concentración del colorante en el equilibrio a la cual se alcanza la saturación para ambos hidrogeles a diferentes temperaturas, no hay mucha diferencia en los ajustes de las isothermas de adsorción para los hidrogeles Q-TPP y Q-TPP-PDL considerando el coeficiente de correlación (R^2), sin embargo, el modelo al cual se ajustó mejor fue el de Sips lo cual quiere decir que hay formación de multicapas y la adsorción se lleva cabo en una superficie heterogénea.

Los parámetros termodinámicos obtenidos de las perlas de hidrogel Q-TPP y Q-TPP-PDL se concluye que el proceso de adsorción sugiere una disminución del desorden en el sistema adsorbato / adsorbente por lo que se puede esperar una menor difusión durante la adsorción al obtener valores negativos del ΔS° , los valores negativos del ΔH° indican que es un proceso exotérmico y al estar su valor por debajo de 50 KJ/mol existe una fisisorción, el sistema es no espontáneo, por lo que es necesario aportar energía al sistema debido a que el ΔG° es positivo.

Los hidrogeles Q-TPP modificados por PDL tienen capacidades de adsorción mayores que los no modificados por lo que es un buen material que puede ser empleado para la remoción del colorante amarillo no. 5, además de que es un material no tóxico, biodegradable y amigable con el ambiente.

5 FUENTES CONSULTADAS

- Albanese, L., Baronti, S., Liguori, F., & Meneguzzo, F. (2019). Hydrodynamic cavitation as an energy efficient process to increase biochar surface area and porosity: A case study. *Journal of Cleaner Production*, 210, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.341>
- Bafana, A., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(NA), 350–371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
- Bafana, A., Devi, S. S., Krishnamurthi, K., & Chakrabarti, T. (2007). Kinetics of decolourisation and biotransformation of direct black 38 by *C. hominis* and *P. stutzeri*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74(5), 1145–1152. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0751-5>
- Batista, R. A., Otoni, C. G., & Espitia, P. J. P. (2019). Fundamentals of chitosan-based hydrogels: elaboration and characterization techniques. En *Materials for Biomedical Engineering* (Vol. 1, pp. 61–81). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816901-8.00003-1>
- Chiou, C., Ho, P. Y., & Li, H. Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 60(1), 69–84. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00140-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00140-2)
- Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Conagua. (2014). Estadísticas del Agua en México. En *Conagua* (p. 159). México: Conagua.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, 38–70.
- Duan, S., Liu, X., Wang, Y., Meng, Y., & Alsaedi, A. (2017). Plasma surface modification of materials and their entrapment of water contaminant: A review. *Plasma Processes and Polymers*, 1–21. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600218>
- Echeverri, C. E., Vallejo, C., & Londoño, M. E. (2009). Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para

- aplicaciones médicas. *Revista EIA*, (12), 59–66.
- Elzinga, E. J., Grinsven, J. J. M., & Swartjes, F. A. (1999). General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science*, 50(1), 139–149.
- Esquerdo, V. M., Quintana, T. M., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2015). 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>
- Fiol, & Villaescusa. (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environment Chemical Letters.*, 7, 79–84.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Freeman, H. M. (1998). Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal (pp. 2–21). USA: McGraw-Hill Book Company.
- Gaiiego, M. R. (2007). Sustitución de colorantes en alimentos. *Revista Lasallista de Investigación*, 4(1), 1–6.
- García, J., & Bausá, L. . (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy. En Wiley (Ed.) (p. 283). Madrid, Spain.
- García Cruz, D. M. (2008). Materiales macroporosos biodegradables basados en quitosano para la ingeniería tisular. (pp. 59–63).
- Garzón Jiménez, R. C. (2009). *Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana Webber var azul*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. Le, & McKay, G. (2007). Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation*

- and Purification Technology*, 38(1), 43–74.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>
- Gupta, V. K., Jain, R., Shrivastava, M., & Nayak, A. (2010). Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of the dye tartrazine onto waste “coconut husks” carbon and activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), 5083–5090.
- Gupta, Ali, & Saini. (2005). Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(10), 3655–3664.
- Gupta, Kumar, Nayak, Saleh, & Barakat. (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 193, 24–34. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>
- Herrera Barros, A. P., Acevedo Morantes, M. T., Castro Hoyos, M. I., & Marrugo Ospino, L. J. (2016). Preparación De Nanopartículas De Quitosano Modificadas Con Alginato De Sodio Con Potencial Para La Liberación Controlada De Medicamentos. *Preparation of Chitosan Nanoparticles Modified With Sodium Alginate With Potential for Controlled Drug Release.*, 12(3), 75–83. <https://doi.org/10.14508/reia.2016.12.e3.75-83>
- House, J. E. (2007). Principles of Chemical Kinetics (p. 147). USA: Elsevier Science.
- Jeon, C., & Höll, W. H. (2003). Chemical modification of chitosan and equilibrium study for Mercury ion removal. *Water Research*, 37(19), 4770–4780. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00431-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00431-7)
- Jin, L., & Bai, R. (2002). Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. *Langmuir*, 18(25), 9765–9770.
- Józwiak, 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>
- Katime, I., Trabanca, O. K., & Trabanca, D. K. (2004). Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares: síntesis, propiedades y aplicaciones, 21–281.
- Kumar, M., Tripathi, B. P., & Shahi, V. K. (2009). Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*,

172(2), 1041–1048. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.108>

Laus, R., & Fávere, V. T. De. (2011). Bioresource Technology Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin – triphosphate, *102*, 8769–8776. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.057>

Lazaridis, N. K., Kyzas, G. Z., Vassiliou, A. A., & Bikiaris, D. N. (2007). Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes Low-Swelling Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes, (8), 603–632.

Li, N., & Bai, R. (2005). A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *44*(17), 6692–6700. <https://doi.org/10.1021/ie050145k>

Loutfy, S. A., El-din, H. M. A., & Elberry, M. (2016). Synthesis , characterization and cytotoxic evaluation of chitosan nanoparticles : in vitro liver cancer model. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *0*. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/0/0/000000>

Lucio, E. O., Cruz, R. A., Gómez, J. C., & Mendoza, A. M. (2006). Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, *7*, 4.

Luo, T., Yu, X.-Y., Sun, B., Liu, J.-H., & Huang, X.-J. (2013). A facile template free solution approach for the synthesis of dypingite nanowires and subsequent decomposition to nanoporous MgO nanowires with excellent arsenate adsorption properties. *RSC Advances*, *3*(16), 5430–5437. <https://doi.org/10.1039/C3RA23340E>

Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., & Mishra, I. M.(2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *264*(1–3), 17–28.<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.03.027>

Mateos, M. M. (2012). Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Universidad Complutense de Madrid.

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (2007). Operaciones unitarias en la ingeniería química (p. 1168). España: McGraw-Hill.

- Meyers, R. A. (2002). *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press.
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(4), 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.02.001>
- Mozia, S., Tomaszewska, M., & Morawski, A. W. (2006). Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. *Desalination*, 198(1–3), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.024>
- Naseeruteen, F., Hamid, N. S. A., Suah, F. B. M., Ngah, W. S. W., & Mehamod, F. S. (2018). Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107(PartA), 1270–1277. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.111>
- Ngwabebhoh, F. A., Erdem, A., & Yildiz, U. (2016). Synergistic removal of Cu(II) and nitrazine yellow dye using an eco-friendly chitosan-montmorillonite hydrogel: Optimization by response surface methodology. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(29), 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.43664>
- NOM-127-SSA1-1994. (2000). *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. (D. O. de la Federación, Ed.). México.
- Noroozi, B., & Sorial, G. A. (2013). Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 25(3), 419–429. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60194-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60194-6)
- Pati, F., Adhikari, B., & Dhara, S. (2011). Development of chitosan-tripolyphosphate fibers through pH dependent ionotropic gelation. *Carbohydrate Research*, 346(16), 2582–2588. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.08.028>
- Paulino, A. T., Simionato, J. I., Garcia, J. C., & Nozaki, J. (2006). Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crasyalides. *Carbohydrate Polymers*, 64(1), 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.032>
- Pedley, G., & Tiguie, B. (1980). Hydrogels in biomedical applications. *The British Polymer Journal*, 12(September), 99–110. <https://doi.org/10.1002/pi.4980120306>

- Pereira, F. A. R., Sousa, K. S., & Cavalcanti, G. R. S. (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, P. (2014). Espectrometría ultravioleta-visible. Página web: http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible.
- Piña, M. (2007). Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio (p. 98).
- Pokharkar, D. R., & Bhumkar, V. (2006). Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: A technical note. *AAPS PharmSciTech*, 7(2), E138–E143. <https://doi.org/10.1208/pt070250>
- Sadat, F., Armaki, M., Amirhossein, S., & Armaki, M. (2017). Design and Fabrication of Plasma Array Antenna with Beam Forming, 5(1), 47–51. <https://doi.org/10.22061/JECEI.2017.686>
- Safdar, R., Gnanasundaram, N., Iyyasami, R., Appusamy, A., & Papadimitriou, S. (2019). Preparation, characterization and stability evaluation of ionic liquid blended chitosan tripolyphosphate microparticles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 50, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.01.027>
- Sahnoun, S., & Boutahala, M. (2018). Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114(2017), 1345–1353. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.146>
- Sánchez-Duarte, R. G., Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., & Correa-Murrieta, M. A. (2012). Adsorption of allura red dye by cross-linked chitosan from shrimp waste. *Water Science and Technology*, 65(4), 618–623. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.900>
- Sánchez-Duarte, & Correa-Murrieta. (2017). Cinética de adsorción del colorante rojo allura en solución con quitosano- tripolifostato (p. 170).
- Sánchez, N., Vásquez, M., & Torresi, R. (2010). Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro “zero-valente” a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín. *Revista de la Facultad de Ing. de la Universidad de Antioquia*, 55, 18–25.

- Smith, J. M. (1986). Ingeniería de la cinética química. En 1986 CECSA (Ed.) (4, reimpre ed., p. 774). México.
- Thilagan, J., Gopalakrishnan, S., & Kannadasan, T. (2013). Thermodynamic study on adsorption of Copper (II) ions in aqueous solution by Chitosan blended with Cellulose & cross linked by Formaldehyde, Chitosan immobilised on Red Soil, Chitosan reinforced by Banana stem fibre. *International Journal of Scientific Research Engineering & Technology*, 2(1), 28–36.
- Treybal, R. E., & Rodríguez, A. G. (1988). Operaciones de transferencia de masa (2a ed., p. 858). México: McGraw-Hill.
- Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun, R., & Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 71(1), 26–36.
- Van Riemsdijk, W. H., De Wit, J. C. M., Koopal, L. K., & Bolt, G. H. (1987). Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 116(2), 511–522. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90147-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90147-0)
- Vargas, A., Cazetta, A., Martins, A., & Moraes, J. (2012). Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.073>
- Vázquez, O. (2005). Síntesis por plasma y caracterización de compuestos derivados del poliacetileno. En *Ciencias Marinas* (Vol. 49 Suppl 1, p. 104). <https://doi.org/Tesis de Ingenieria Civil>
- Verduzco-Navarro, I. P., Ríos-Donato, N., Mendizabal, E., & Katime, I. (2016). Remoción de colorante Rojo 40 mediante de perlas de alginato-quitosana y alginato- sulfato de quitosana. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2(4), 33–43.
- Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206(1–4), 225–236. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0098-5>

- Wang, X., Zhou, M., & Jin, X.(2012).Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. *ElectrochimicaActa*,83,501-512.<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.131>
- Wen, Y., Shen, C., Ni, Y., Tong, S., & Yu, F. (2012). Glow discharge plasma in water: A green approach to enhancing ability of chitosan for dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.057>
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. En *Adsorption Technology in Water Treatment* (p. 332). Germany. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Wu, C. H. (2009). Response to comment on “Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameter” by Dr. Ho. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333(1), 413–414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.024>
- 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>