



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“ADSORCIÓN DE ROJO 2 CON HIDROGELES DE Q-TPP
MODIFICADOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE
GENERACIÓN DE PLASMA DE DESCARGA LUMINISCENTE”**

TESIS

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

**PRESENTA:
I.Q. JAQUELINE MUNGUÍA MARTÍN**

No. CONTROL: 1120M0912

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

**CO-DIRECTOR DE TESIS
DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2019



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

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

Metepec, Edo. de México, 04 / julio / 2019.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-792/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

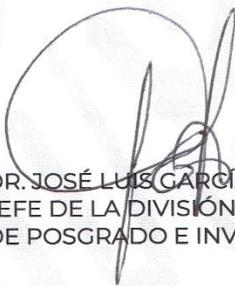
C. JAQUELINE MUNGUÍA MARTÍN
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

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 "Adsorción de rojo 2 con hidrogeles de Q-TPP modificado bajo diferentes condiciones de generación de plasma de descarga luminiscente" 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 ciencia'


ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
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





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

Metepec, Edo. de México., 04/julio/2019

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**
DEPI-395-741/2019

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

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "ADSORCIÓN DE ROJO 2 CON HIDROGELES DE Q-TPP MODIFICADOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE GENERACIÓN DE PLASMA DE DESCARGA LUMINISCENTE", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. JAQUELINE MUNGUIA MARTÍN**, con número de control **1120M0912** 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.

ATENCIÓN


DRA. ROSA EIVIRA ZAVALA ARCE
DIRECTORA DE TESIS


DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
CO DIRECTOR DE TESIS


DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
REVISORA


DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ BERRIEL
REVISORA


DRA. BEATRIZ EUGENIA MORENO MARTÍNEZ
REVISORA

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



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 otorgarme salud y amor en todo momento.

A mi madre y padre María G., quien ha dedicado su vida, amor y esfuerzo a mi persona y siempre alentarme a ser mejor en todos los aspectos de mi vida.

A mi hermano Marco Polo por su apoyo incondicional en cada paso que he dado.

A mi hermano Ulises que siempre me motiva buscar lo mejor en la vida.

A mi amiga y hermana Michelle Carrillo por estar presente en los buenos y malos momentos de mi vida y siempre lograr sacarme una sonrisa pese a todo.

A mis grandes amigos: Miguel Villanueva, Eduardo López, Miriam Alarcón, Donovan Ramírez, Verónica Rosendo, Paola Robles y Clara Gómez, que lograron atrapar mi corazón por todo el apoyo y cariño incondicional brindado.

A mis compañeros Beatriz Millán, Antonio Alvarado y Alfredo García por su apoyo incondicional en la parte técnica y las diversas recomendaciones dentro del posgrado.

Agradecimientos

A la Dra. Rosa Elvira Zavala Arce y al Dr. Celso Hernández Tenorio por permitirme ser tesista en su magnífico grupo de investigación.

A mi comité revisor conformado por: la Dra. Beatriz García Gaitán, la Dra. Beatriz Eugenia Moreno Martínez y la Dra. María Del Consuelo Hernández Berriel.

Al Mtro. Miguel Villanueva Castañeda por su ayuda y orientación en el uso del reactor de plasma de descarga luminiscente.

Al Mtro. Antonio Alvarado Bonifacio por su ayuda para la síntesis de los hidrogeles y las pruebas básicas implícitas.

A CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo y culminación de mis estudios de maestría (Número de CVU 859490) y así mismo la beca de movilidad para realizar estancia en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero en Tamaulipas.

A COMECYT por la beca de titulación otorgada (No. de folio 19BTM0092) y así mismo el apoyo económico otorgado para la asistencia al XVIII Congreso Internacional y XXIV Congreso Nacional de Ciencias Ambientales en Mazatlán, Sinaloa.

Al Tecnológico Nacional de México por brindarme el apoyo económico a través del “Programa 1000 Jóvenes en la Ciencia”.

Al Instituto Tecnológico de Toluca y al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental por proporcionar recursos e infraestructura necesaria para la ejecución del presente proyecto de investigación.

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles de quitosano (Q) entrecruzados con tripolifosfato de sodio (TPP), con el objetivo de remover colorante rojo No. 2 que es ampliamente usado en la industria textil, alimenticia, farmacéutica y cosmética, motivo por el cual es común encontrarlo en las aguas residuales de estas industrias. El material obtenido se expuso a plasma de descarga luminiscente (PDL) bajo diferentes condiciones con la finalidad de hallar aquellas que generaran la mayor capacidad de adsorción del colorante por el material, así como la estabilidad física del mismo a las condiciones a las que iba a ser sometido, las cuales se encontraron en 20 V, 30 minutos de exposición y [0.4%] de sulfato de sodio en la solución conductora.

Los hidrogeles sin modificar y modificados se caracterizaron determinando su punto de carga cero, el cual fue de 5.3 para el material sin modificar y 4.4 para el modificado, indicando que la adsorción se ve favorecida por debajo de este punto; el porcentaje de humedad (%H) para el hidrogel IRR fue de 92.35% mientras que el S-IRR fue de 93.20%; mediante la MEB se observó una superficie lisa, un interior poroso del hidrogel Q-TPP modificado y sin modificar, el análisis EDS confirmó la presencia de azufre (S) en las esferas sorbidas de ambos materiales; en FTIR se identificaron las bandas de la interacción del Q-TPP en 1523 cm^{-1} del grupo N-H, la comparación de los espectros del hidrogel IRR y S-IRR no presentan grandes cambios, solo un estiramiento a 2370 cm^{-1} que corresponde al grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) para el material IRR y ambos materiales que fueron sorbidos muestran a 1152 cm^{-1} el grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) típico del colorante indicando la incorporación del mismo en la superficie del hidrogel; El área específica del hidrogel fue de $91.20\text{ m}^2/\text{g}$ y el diámetro promedio del poro fue de 8.59 nm que corresponde a mesoporos. respecto a la clasificación de la IUPAC. Posteriormente se realizaron pruebas preliminares de adsorción como el efecto de pH en la capacidad de adsorción del colorante, cuyos resultados muestran que el material sin irradiar (S-IRR) tiene una mayor capacidad de adsorción ($q=106.9\text{ mg/g}$) a pH 2 pero con el aumento de pH, esta capacidad disminuyó hasta $q=88.8\text{ mg/g}$ a pH 8, mientras que para el material irradiado (IRR) con PDL su q se mantuvo prácticamente constante en los diferentes valores de pH (2-8), siendo casi constante a 110 mg/g ; la cantidad de adsorbente utilizado fue en las pruebas posteriores de 30 mg y la concentración inicial de las soluciones con colorante rojo No.2 fue de 255 mg/L : el pH de las soluciones seleccionado fue de 6 para todas las pruebas posteriores. En base a estas pruebas preliminares se determinó que las mejores condiciones de

exposición al plasma para los hidrogeles son 20V, 30 minutos de exposición y [0.4%] de sulfato de sodio en la solución conductora. Los estudios de cinética a las tres temperaturas (10,30 y 50°C) del hidrogel Q-TPP mostraron que la temperatura tiene influencia en la remoción del colorante, el hidrogel S-IRR alcanza el equilibrio en aproximadamente 32 horas para las tres temperaturas de estudio con valores de q_e de 353.06 mg/g para 10°C, 392.30 mg/g para 30°C y 375.6 mg/g para 50°C, el hidrogel IRR se ve más afectado por la temperatura, ya que el tiempo para alcanzar el equilibrio difiere, para 10°C el equilibrio se alcanza en un tiempo aproximado de 24 horas con una $q_e= 360.77$ mg/g, para 30°C el tiempo estimado es de 16 horas con una $q_e= 391.42$ mg/g y para 50°C dicho equilibrio se muestra a las 8 horas con una $q_e= 401.916$ mg/g, el modelo de Elovich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales para ambos materiales (S-IRR, IRR) sugiriendo un proceso de quimisorción con una superficie heterogénea; las isothermas de adsorción muestran una saturación del material S-IRR a partir de una concentración inicial de colorante de 400 mg/L para las temperaturas de 10 y 30 °C, para el material Q-TPP-IRR la saturación se aprecia en una concentración inicial de 500 mg/L para 10 y 30°C, mientras que para 50°C en ambos materiales el equilibrio posiblemente sea a una concentración inicial superior a 600 mg/L, ya que no se aprecia claramente el punto de equilibrio en las concentraciones contempladas y esto puede ser posible por la formación de multicapas en la superficie del material debido a la energía implícita. El modelo de Sips tiene el mayor ajuste a los datos experimentales, sin embargo, los modelos de Langmuir y Freudlich también se ajustan muy bien a los datos experimentales, indicando así un proceso de adsorción heterogéneo. Los parámetros termodinámicos obtenidos indican un proceso de adsorción no espontáneo, exotérmico e irreversible.

ABSTRACT

Chitosan (Q) hydrogels crosslinked with sodium tripolyphosphate (TPP) were synthesized, with the objective of removing red dye No. 2 that is widely used in the textile, food, pharmaceutical and cosmetic industry, reason why it is common to find it in wastewater from these industries. The material obtained was exposed to glow discharge plasma (GDP) under different conditions in order to find those that generated the greatest capacity of adsorption of the dye by the material, as well as the physical stability of the same to the conditions to which it was going to be submitted, which were found in 20 V, 30 minutes of exposure and [0.4%] of sodium sulfate in the conductive solution.

The unmodified and modified hydrogels were characterized by determining their zero charge point, which was 5.3 for the unmodified material and 4.4 for the modified one, indicating that adsorption is favored below this point; the percentage of humidity (% H) for the IRR hydrogel was 92.35% while the S-IRR was 93.20%; by MEB a smooth surface, a porous interior of the modified and unmodified Q-TPP hydrogel was observed, the EDS analysis confirmed the presence of sulfur (S) in the sorbed spheres of both materials; in FTIR, the interaction bands of the Q-TPP were identified in 1523 cm^{-1} of the N-H group, the comparison of the hydrogel spectra IRR and S-IRR did not show large changes, only a stretch at 2370 cm^{-1} corresponding to the protonated amino group ($-\text{NH}_3^+$) for the IRR material and both materials that were sorbed show at 1152 cm^{-1} the typical azo ($-\text{N}=\text{N}-$) group of the dye indicating the incorporation thereof on the surface of the hydrogel; the specific area of the hydrogel was $91.20\text{ m}^2/\text{g}$ and the average pore diameter was 8.59 nm corresponding to mesopores. regarding the IUPAC classification. Subsequently, preliminary adsorption tests were carried out as the effect of pH on the adsorption capacity of the dye, whose results show that the unirradiated material (S-IRR) has a higher adsorption capacity ($q = 106.9\text{ mg/g}$) at pH 2 but with the increase in pH, this capacity decreased until $q = 88.8\text{ mg/g}$ pH 8, while for the irradiated material (IRR) with PDL its q remained practically constant in the different pH values (2-8), being almost constant at 110 mg/g ; the amount of adsorbent used was in the subsequent tests of 30 mg and the initial concentration of the solutions with red dye No.2 was 255 mg/L: the pH of the solutions selected was 6 for all subsequent tests. Based on these preliminary tests, it was determined that the best plasma exposure conditions for hydrogels are 20V, 30 minutes exposure and [0.4%] sodium sulfate in the conductive solution. Kinetics studies at three

temperatures (10.30 and 50 ° C) of the Q-TPP hydrogel showed that the temperature influences the removal of the dye, the S-IRR hydrogel reaches equilibrium in approximately 32 hours for the three temperatures of study with q_e values of 353.06 mg/g for 10 ° C, 392.30 mg/g for 30 ° C and 375.6 mg/g for 50 ° C, the IRR hydrogel is more affected by temperature, since the time for to reach equilibrium differs, for 10 ° C the equilibrium is reached in an approximate time of 24 hours with a $q_e = 360.77$ mg/g, for 30 ° C the estimated time is 16 hours with a $q_e = 391.42$ mg/g and for 50 ° C said equilibrium is shown at 8 hours with a $q_e = 401.916$ mg/g, the Elovich model presents the best fit to the experimental data for both materials (S-IIR, IRR) suggesting a chemisorption process with a heterogeneous surface; the adsorption isotherms show a saturation of the S-IRR material from an initial dye concentration of 400 mg/L for the temperatures of 10 and 30 ° C, for the material Q-TPP-IRR the saturation is seen in a concentration initial level of 500 mg/L for 10 and 30 ° C, while for 50 ° C in both materials the equilibrium is likely to be at an initial concentration higher than 600 mg/L, as the equilibrium point in the concentrations is not clearly visible contemplated and this may be possible by the formation of multilayers on the surface of the material due to the implicit energy. The Sips model has the greatest adjustment to the experimental data, however, the Langmuir and Freudlich models also conform very well to the experimental data, thus indicating a heterogeneous adsorption process. The thermodynamic parameters obtained indicate a non-spontaneous, exothermic and irreversible adsorption process.

INDICE GENENRAL

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	VII
INTRODUCCIÓN	
INTRODUCCIÓN	1
FUNDAMENTOS	
1.1 Contaminación del agua	3
1.2 Colorantes	3
1.2.1 Clasificación de colorantes	4
1.2.2 Colorantes azoicos	5
1.2.3 Efectos ambientales de colorantes azoicos	6
1.2.4 Rojo No. 2	6
1.2.5 Cuantificación de los colorantes	8
1.2.6 Remoción de colorantes	9
1.3 Adsorción	10
1.3.1 Cinéticas de adsorción	12
1.3.2 Isotermas de adsorción	14
1.3.3 Parámetros termodinámicos	18
1.4 Hidrogeles	20
1.4.1 Síntesis de hidrogeles	21
1.4.2 Tripolifosfato de sodio como entrecruzante	22
1.4.3 Quitosano	23
1.4.4 Caracterización de hidrogeles	23
1.5 Plasma	25
1.5.1 Plasma de descarga luminiscente	25
1.5.2 Modificación de polímeros con plasma	26
METODOLOGÍA	
2.1 Síntesis del hidrogel	28
2.1.1 Entrecruzamiento	28
2.1.2 Modificación del hidrogel con plasma de descarga luminiscente	29
2.2 Caracterización del hidrogel	30

2.2.1	Caracterización con MEB	30
2.2.2	Caracterización con FTIR	31
2.2.3	Determinación del área superficial	31
2.2.4	Determinación del porcentaje de humedad	31
2.2.5	Determinación del punto de carga cero	32
2.3	Pruebas de adsorción del colorante	32
2.3.1	Pruebas preliminares de adsorción con hidrogeles modificados y sin modificar	33
2.3.2	Cinética de adsorción	33
2.3.3	Isoterma de adsorción	34

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Síntesis del hidrogel	35
3.2	Modificación de los hidrogeles con PDL	37
3.3	Caracterización del hidrogel modificado y sin modificar	38
3.3.1	Caracterización con MEB	38
3.3.2	Análisis EDS	40
3.3.3	Caracterización con FTIR	41
3.3.4	Determinación del área superficial	44
3.3.5	Determinación del porcentaje de humedad	45
3.3.6	Determinación del punto de carga cero	46
3.4	Pruebas de adsorción del colorante	46
3.4.1	Pruebas de adsorción con el hidrogel sin modificar	47
3.4.2	Pruebas de adsorción con el hidrogel modificado	50
3.4.3	Cinéticas de adsorción	55
3.4.4	Isotermas de adsorción	61
3.4.5	Parámetros termodinámicos	67

CONCLUSIONES	68
---------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	70
---------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA		Página
Figura 1.1	Estructura general de los colorantes azo	6
Figura 1.2	Molécula del colorante Rojo No. 2	7
Figura 1.3	Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución	16
Figura 1.4	Formación de una red del hidrogel	21
Figura 1.5	Reticulación iónica en membranas de quitosano modificadas con TPP	22
Figura 1.6	Estructura química del quitosano	23
Figura 2.1	Diagrama de flujo de la metodología	27
Figura 2.2	Reactor de PDL	30
Figura 3.1	Soluciones residuales (pH 2) del efecto de pH de los hidrogeles sintetizados	35
Figura 3.2	Comparación del efecto de pH en las capacidades de adsorción del colorante RJ2 utilizando los hidrogeles Q-TPP sintetizados por ambas metodologías	37
Figura 3.3	Reactor de PDL	38
Figura 3.4	Micrografías del hidrogel Q-TPP	39
Figura 3.5	Imagen del hidrogel Q-TPP seccionado, liofilizado y sorbido	41
Figura 3.6	Comparación de los espectros del Q, TPP e hidrogel Q-TPP	42
Figura 3.7	Comparación de los espectros del hidrogel Q-TPP-SIRR y Q-TPP-IRR	43
Figura 3.8	Comparación de los espectros del hidrogel sin modificar y modificado sorbido con el colorante RJ2	44
Figura 3.9	Comparación del punto de carga cero del hidrogel S-IRR e IRR	46
Figura 3.10	Curva de calibración del colorante rojo No.2	47
Figura 3.11	Gráfica del efecto de pH del hidrogel Q-TPP S-IRR	48
Figura 3.12	Soluciones residuales de la adsorción del colorante respecto al efecto de pH de la solución con el hidrogel Q-TPP S-IRR	48
Figura 3.13	Gráfica de la prueba de efecto de la masa del hidrogel S-IRR en la capacidad de adsorción del colorante RJ2	49
Figura 3.14	Gráfica del efecto de pH del hidrogel Q-TPP IRR a 35V	50
Figura 3.15	Soluciones residuales de la adsorción del colorante respecto al efecto de pH de la solución con el hidrogel Q-TPP IRR a 35V, 30 min	51
Figura 3.16	Gráfica del efecto de pH del hidrogel Q-TPP IRR a 20V	52

Figura 3.17	Soluciones residuales de la adsorción del colorante respecto al efecto de pH de la solución con el hidrogel Q-TPP IRR a 20V, 30 min	52
Figura 3.18	Gráfica del efecto de pH en la capacidad de adsorción del colorante usando hidrogeles de Q-TPP IRR a 20V, 30 min, variando la $[Na_2SO_4]$	53
Figura 3.19	Gráfica de la cinética de adsorción del colorante RJ2 mediante hidrogeles de Q-TPP IRR a 20V, 30 min variando la $[Na_2SO_4]$	54
Figura 3.20	Gráfica de la prueba de efecto de la masa del hidrogel IRR en la capacidad de adsorción del colorante RJ2	55
Figura 3.21	Gráfica de la cinética de adsorción del colorante RJ2 a 10, 30 y 50°C del hidrogel Q-TPP S-IRR	56
Figura 3.22	Gráfica de la cinética de adsorción del colorante RJ2 a 10, 30 y 50°C del hidrogel Q-TPP IRR	57
Figura 3.23	Ajuste a los datos experimentales de las cinéticas de adsorción del RJ2 con el hidrogel Q-TPP S-IRR a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich	59
Figura 3.24	Ajuste a los datos experimentales de las cinéticas de adsorción del RJ2 con el hidrogel Q-TPP IRR a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich	60
Figura 3.25	Gráfica de la isoterma de adsorción del colorante RJ2 a 10, 30 y 50°C del hidrogel Q-TPP S-IRR	61
Figura 3.26	Gráfica de la isoterma de adsorción del colorante RJ2 a 10, 30 y 50°C del hidrogel Q-TPP S-IRR	62
Figura 3.27	Ajuste a los datos experimentales de las isotermas de adsorción del RJ2 con el hidrogel Q-TPP S-IRR a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips	64
Figura 3.28	Ajuste a los datos experimentales de las isotermas de adsorción del RJ2 con el hidrogel Q-TPP S-IRR a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips	66

TABLA

Tabla 1.1	Grupos cromóforos y auxocromos de los colorantes	4
Tabla 1.2	Métodos usados para la remoción de rojo No. 2 en otras investigaciones	8
Tabla 1.3	Métodos de remoción de colorantes	9
Tabla 1.4	Adsorbentes usados para remover rojo No. 2 en otras investigaciones	12
Tabla 1.5	Tipos de isotermas de adsorción	15
Tabla 1.6	Parámetros termodinámicos obtenidos en otras investigaciones en la remoción de colorantes	20

Tabla 2.1	Pruebas para la modificación del material con PDL	29
Tabla 3.1	Condiciones de generación del PDL	37
Tabla 3.2	Análisis elemental superficial (% en peso) de las muestras en estudio.	41
Tabla 3.3	Análisis del área superficial	44
Tabla 3.4	Resultados del porcentaje de humedad	45
Tabla 3.5	Parámetros calculados de modelos cinéticos de la adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP S-IRR	58
Tabla 3.6	Parámetros calculados de modelos cinéticos de la adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP IRR	60
Tabla 3.7	Parámetros calculados de modelos de isotermas de adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP S-IRR	63
Tabla 3.8	Parámetros calculados de modelos de isotermas de adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP IRR	65
Tabla 3.9	Comparativo de capacidades de adsorción del colorante RJ2 en otras investigaciones	66
Tabla 3.10	Parámetros termodinámicos calculados para el hidrogel Q-TPP S-IRR e IRR	68

INTRODUCCIÓN

El notable crecimiento de la población en los últimos años ha sido proporcional al nacimiento de diversas industrias que satisfacen sus necesidades, dichas industrias tienen una gran demanda en el uso de agua en sus procesos que al término de los mismos se desechan a diversos cuerpos de agua contaminándolos; entre los contaminantes que se incorporan a estos cuerpos de agua destacan los colorantes que provienen principalmente de industrias de colorantes, alimentos, textiles y medicamentos.

Actualmente los colorantes que se utilizan en dichas industrias son en su mayoría de origen sintético, que se caracterizan por tener una solubilidad alta en el agua, además de ser altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables; ante estas características generan efectos adversos a los ecosistemas acuáticos.

Los principales efectos adversos son el impedimento del paso de los rayos del sol, propiciando que la fotosíntesis no pueda llevarse a cabo y esto conlleva la disminución del oxígeno disuelto afectando directamente la fauna acuática, la eutrofización y la formación de compuestos recalcitrantes y que también generan condiciones desfavorables en dicho ecosistema.

El rojo No. 2 es un colorante aniónico utilizado ampliamente en la industria de los alimentos para dar coloración a jamones, gelatinas, mermeladas, salsas de tomate, productos de pastelería y también es usado en la industria textil y se aplica a fibras naturales y sintéticas, cuero, papel, resinas de fenol- formaldehído. Sin embargo, el uso de este colorante ha sido restringido en 1976 en EUA y la Unión Europea dado que al ser sometidos a estudios en ratas se encontró que tiene efectos tóxicos y carcinogénicos.

Con la finalidad de contrarrestar la presencia de estos contaminantes se han estudiado diversos métodos de remoción de los colorantes, deduciendo que la adsorción es uno de los procesos más

rentables para dicho objetivo, dado que este proceso se puede realizar haciendo uso de materiales amigables con el medio ambiente, tales como lo son los biopolímeros.

Uno de los biopolímeros más estudiados es el quitosano, encontrando evidencia de sus magníficas propiedades como adsorbente de contaminantes, incluyendo los colorantes.

En la búsqueda para incrementar el potencial como adsorbente de este biopolímero, se ha explorado su modificación haciendo uso del plasma de descarga luminiscente (PDL), prueba de ello en 2015 Moreno et al. y Suárez et al. reportaron la modificación de quitosano con plasma de descarga luminiscente mostrando un incremento en su capacidad de adsorción de colorante rojo No.2 al ser sometidos a dicho plasma.

Este trabajo de investigación tiene como objetivo estudiar los hidrogeles de Q-TPP expuestos a diferentes condiciones de generación de PDL para la adsorción del colorante rojo No.2.

La distribución de este trabajo está de la siguiente manera. En el capítulo 1 se presenta el fundamento teórico de esta investigación para sustentar la misma; en el capítulo 2 se describe la parte experimental, resaltando cada una de las pruebas realizadas y finalmente en el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos y en la última parte se exponen las conclusiones.

FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

La contaminación de los cuerpos de agua con colores sintéticos, resultado de su utilización intensiva en numerosos campos industriales, es un problema latente en nuestra sociedad. La presencia de colorantes ocasiona deterioro estético del paisaje, sin embargo, la repercusión más drástica de su presencia se manifiesta en los procesos fotosintéticos, donde la penetración de la radiación solar disminuye la producción de oxígeno afectando a los organismos vivos en general.

1.2 Colorantes

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato (generalmente una fibra textil pero también a cuero, papel, plástico o alimento) le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo. Los colorantes en general son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. La producción mundial de colorantes es del orden de 90 millones de kg al año (Sanz, 2017).

Los colorantes son una combinación de estructuras no saturadas conteniendo ciertos grupos conocidos como cromóforos y auxocromos. Los cromóforos son átomos responsables de producir el color y los auxocromos complementan el cromóforo y hace que las moléculas sean solubles en agua y mejoran la afinidad del colorante hacia las fibras; están formados por un átomo donador de electrones causante de la intensidad del color (Aguilar et al., 2015). En la Tabla 1.1 se pueden observar algunos grupos cromóforos y auxocromos.

Tabla 1.1 Grupos cromóforos y auxocromos de los colorantes (Cervantes, 2008)

Grupos cromóforos	Estructura
Azo	-N=N-
Carbonilo	-C=O
Nitro	-NO ₂
Quinona	O=C-C=O
Grupos auxocromos	Estructura
Amino	-NH ₂
Carboxilo	-COOH
Sulfonato	-SO ₃ H
Hidroxilo	-OH

1.2.1 Clasificación de colorantes

Los colorantes se pueden clasificar por su estructura química, por su naturaleza o por su aplicación. La clasificación química se basa principalmente en la estructura del grupo cromóforo de la molécula de colorante. Los grupos cromóforos más importantes se mencionan a continuación:

Cromóforo azo: Los colorantes azoicos son por mucho la clase más importante de colorantes constituyendo más del 50% de los colorantes comerciales y habiéndose estudiado más que ninguna otra clase; estos colorantes poseen por lo menos un grupo azo (-N=N-) en su estructura, aunque pueden poseer dos o más de estos grupos (Moreno, 2015).

Cromóforo antraquinona: Los colorantes de antraquinona están basados en la 9,10-antraquinona, la cual es esencialmente incolora. Para producir colorantes comercialmente útiles se utilizan

radicales donadores de electrones como el amino o el hidroxilo, los cuales son introducidos en la molécula. La importancia de estos colorantes ha declinado debido a su mala relación costo-efectividad (Moreno, 2015).

Cromóforo indigoide: Los colorantes indigoides son uno de los grupos de colorantes más antiguos, usados desde hace 5000 años, aunque hoy en día sólo tiene un uso importante el colorante azul índigo el cual es el principal colorante usado para teñir artículos de vestir hechos de mezclilla (Hunger, 2003).

1.2.2 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos son colorantes sintéticos o artificiales que contienen un grupo “azo” como parte fundamental de su estructura. Muestran ser más estables que los colorantes naturales, ya que son resistentes al calor y no se decoloran ante la luz.

El sistema cromóforo de los colorantes azo consiste esencialmente en la presencia del grupo (-N=N-) esto hace referencia de su color y su conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos, mostrando que el compuesto absorbe radiación electromagnética en espectro de la región visible, por lo que el compuesto presenta coloración y además se intensifica su color (Algaba, 2005).

En la Figura 1.1 se muestra el radical R_1 el cual contiene grupos aceptantes de electrones (grupo nitro, ciano, etc.), mientras que el radical R_2 contiene grupos donantes de electrones (grupos hidroxilo y amino).

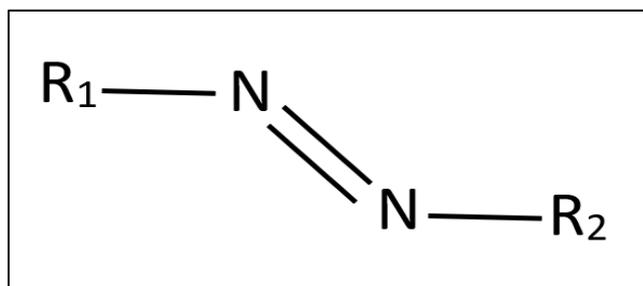


Figura 1.1 Estructura general de colorantes azo (Algaba,2005)

1.2.3 Efectos ambientales de los colorantes azoicos

Las principales preocupaciones de los efectos adversos de los colorantes azoicos en el medio ambiente, incluyen su acción inhibitoria de la fotosíntesis acuática, la capacidad de agotar el oxígeno disuelto y la toxicidad para la flora, la fauna y los seres humanos. Estos compuestos aromáticos complejos con diversidad estructural se han mejorado para proporcionar un alto grado de estabilidad química, estabilidad biológica, fotocatalítica y resistencia al paso del tiempo, la exposición a la luz solar, los microorganismos, agua y jabón, de manera que sean cada vez más resistentes a la degradación dando paso a la formación de compuestos recalcitrantes (Vacca et al. 2017).

El riesgo de mortalidad en humanos debido a la toxicidad de colorantes es muy bajo. Sin embargo, pueden ocurrir reacciones de sensibilidad especialmente por algunos colorantes dispersos que pueden ocasionar reacciones alérgicas, como dermatitis, además también puede causar graves daños a los seres humanos, tales como la disfunción del riñón, sistema reproductor, hígado, cerebro y sistema nervioso central (Mustafá et al., 2014).

1.2.4 Rojo No. 2

Amaranto, Rojo No. 2, E123, Red CI para la Alimentación 9, Acid Red 27, Azorrubina S o CI 16185, denominado comercialmente en Brasil como Amaranto Rojo, es un marrón oscuro a rojo que fue utilizado como colorante de alimentos y cosméticos de color, pero desde 1976 ha sido

prohibido por los EUA como una sustancia sospechosa de ser un carcinógeno. Generalmente se comercializa como una sal trisódica (ver Figura 1.2). Tiene la apariencia de un polvo de color marrón rojizo, rojo oscuro al soluble en agua, que se descompone a 120 ° C sin fusión púrpura. Su solución acuosa tiene máximos de absorción a aproximadamente 520 nm.

El amaranto es un colorante aniónico. Se puede aplicar a las fibras naturales y sintéticas, cuero, papel, y resinas de fenol- formaldehído, en la industria de los alimentos está restringido por sus efectos tóxicos y carcinogénicos, no obstante, se aplica para dar coloración a jamones, gelatinas, mermeladas, salsas de tomate y productos de pastelería. Por su alta solubilidad en agua, se encuentra en grandes concentraciones en las aguas residuales generadas en sus procesos de producción y uso. (Arango y Garcés, 2007).

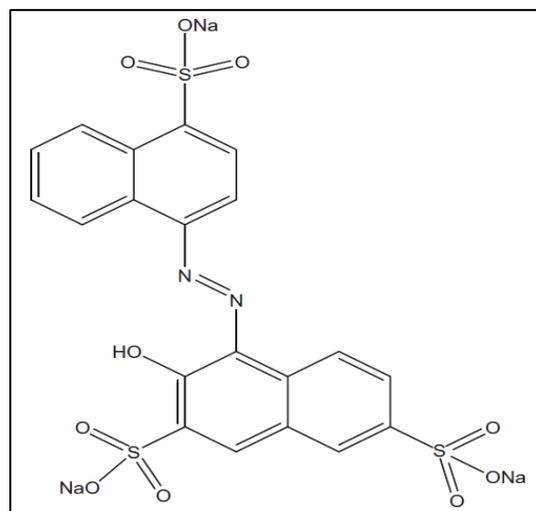


Figura 1.2 Molécula del colorante Rojo No. 2 (Wang, 2010)

En la tabla 1.2 se muestran diversas investigaciones que se han reportado para la eliminación del colorante rojo No. 2.

Tabla 1.2 Métodos usados para la remoción de rojo No.2 en otras investigaciones

Autor	Método	Observaciones
Barros et al. (2014)	Cavitación ultrasónica con oxidación electroquímica	95% de remoción
Anjaneya et al. (2013)	Biorreactor (bacterias)	100% de remoción
Steter et al. (2014)	Degradación electroquímica	92.1 % de remoción
	Degradación Sonoelectroquímico	95.1% de remoción
Gupta et al. (2012)	Degradación fotovoltaica con TiO ₂ /UV	64% de remoción
Barros et al. (2014)	Electro-Fenton	79.3% de remoción

1.2.5 Cuantificación de los colorantes

El método más común para cuantificar colorantes en soluciones acuosas es la espectrofotometría UV-Vis basada en la Ley de Lambert-Beer (Moreno, 2015). La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que, para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, dicha ley se muestra a continuación:

$$A = \epsilon b c \quad 1.1$$

Dónde:

c la concentración de la sustancia se expresa en mol/L

b es la longitud del camino óptico y se expresa en cm

ϵ es la absortividad molar, siendo sus unidades $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

1.2.6 Remoción de colorantes

En atención al deterioro ambiental, actualmente hay un gran interés en el problema del tratamiento de agua de efluentes generados en la industria textil. Los métodos comúnmente empleados (ver Tabla 1.3) para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, son procesos físicos, químicos y biológicos (Castañeda, 2010).

Tabla 1.3 Métodos de remoción de colorantes

Tratamientos físicos	Tratamientos químicos	Tratamientos biológicos
<p>Proceso de adsorción</p> <p>La adsorción implica la acumulación o la concentración de sustancias en una superficie o interfase.</p> <p>Mediante la adsorción se genera un efluente de alta calidad y puede ser un proceso económicamente factible (Castellanos et al., 2014). La adsorción con materiales de origen biológico es considerada efectiva y económica</p>	<p>Coagulación-Floculación</p> <p>Consiste en la adición de sulfato ferroso y cloruro férrico, mostrando una gran eficiencia en la remoción de colorantes directos presentes en efluentes acuosos (Rodríguez et al., 2013).</p>	<p>Biotratamiento de origen fúngico</p> <p>Las decoloraciones de efluentes mediada por hongos pueden ser clasificadas en dos tipos de acuerdo a su estado de vida; células vivas que biodegradan y absorben colorantes y las células muertas (biomasa fangal) que absorben colorantes (Can, 2003).</p>
<p>Ósmosis inversa y ultrafiltración</p> <p>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</p>	<p>Oxidación Avanzada</p> <p>El agente oxidante más comúnmente empleado es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La oxidación química da como resultado la ruptura de anillos aromáticos de las moléculas</p>	<p>Biodegradación por microorganismos</p> <p>Un gran número de bacterias reducen los enlaces azo de los colorantes textiles (Díaz et al., 2013), la decoloración puede llevarse a cabo de manera aerobia o anaeróbica, dependiendo del tipo de</p>

<p>disueltas en el agua residual. (Mozia et al., 2005).</p> <p>La saturación de membranas y el cambio de las mismas, es de alto costo. Este método de filtración es conveniente para el reciclado de agua que contenga baja concentración de colorantes (Xu, 2009)</p>	<p>del colorante (Raghavacharya, 2010).</p>	<p>bacteria que lo lleve a cabo, puede ser estimulada por la adición de inductores como el CaCl₂, o co-sustratos como la glucosa (Cortazar et al., 2012)</p>
	<p>Tratamiento con cloro</p> <p>Es uno de los métodos más utilizados para la eliminación de color por oxidación, además de que es eficiente para la degradación de colorantes solubles. La oxidación con cloro produce una coloración amarillenta o naranja, es aplicable para colorantes disperso.</p> <p>La utilización de cloro produce aminas aromáticas</p>	<p>Métodos enzimáticos</p> <p>Las células vivas se consideran como un reactor de decoloración en miniatura. Esta decoloración puede ser resultado de la retención física del colorante en la biomasa o de la transformación bioquímica del colorante a través del metabolismo (Cortazar et al., 2012).</p>
	<p>Reactivo de Fenton</p> <p>Uso de combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso para oxidar los contaminantes; Producción de flóculo no deseado (Moreno, 2015).</p>	

1.3 Adsorción

La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial (IUPAC, 1997). El compuesto que se concentra en la superficie se denomina adsorbato, mientras que la fase en la que se produce la acumulación se denomina adsorbente (García, 2014).

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de los coloides y superficies. Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que provocan la adsorción, se puede distinguir entre fisisorción y quimisorción, tal y como se define a continuación:

Fisisorción (adsorción física): Se debe principalmente a las fuerzas de van der Waals. Las moléculas no comparten ni transfieren electrones, es decir, tanto las moléculas de adsorbato como las de adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón la adsorción física es totalmente reversible, pudiendo producirse la desorción a la misma temperatura. Este tipo de adsorción no es específica, y por lo tanto las moléculas de adsorbato pueden llegar a cubrir toda la superficie del adsorbente.

Quimisorción (adsorción química): Al contrario que en la fisisorción, se producen verdaderos enlaces químicos y es un fenómeno específico. Tiene lugar sólo en determinadas zonas del sólido (los centros activos), siendo normalmente un proceso irreversible, dado que se producen enlaces químicos.

La capacidad de adsorción se expresa en función de la cantidad de adsorbato removido y en relación a una determinada cantidad de adsorbente, para este proyecto se utilizó la concentración residual de la solución para calcular dicha capacidad como se nota en la siguiente ecuación:

$$q = \frac{V (C_i - C_f)}{m} \quad 1.2$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg/g), C_i es la concentración inicial de sorbato en la solución (mg/L), C_f es la concentración de sorbato en la solución después del tiempo de contacto con el adsorbente (mg/L), V es el volumen de la solución que contiene al sorbato (L) y m la masa de adsorbente que estuvo en contacto con la solución (g) (Moreno, 2015).

La adsorción es el proceso para la remoción del colorante rojo No. 2 en esta investigación, en la tabla 1.4 se presentan otros adsorbentes empleados para remover el colorante en estudio.

Tabla 1.4 Adsorbentes usados para remover rojo No. 2 en otras investigaciones

Autor	Adsorbente	q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	m (g)	pH	T (°C)
Bai et al. (2016)	poli(N-isopropilacrilamida) / arcilla magnesio-silicato	1.2	50	0.0371	7	25
Liao et al. (2018)	Microesferas de CO_2O	2658	1000	0.01	7	20
Dotto et al. (2016)	Quitosano/bentonita	362.1	100	0.01	2	25
Gao et al. (2013)	1-aminoetil-3-vinylimidazolio / divinilbenceno	547.17	200	0.002	2	25
Salen et al. (2016)	Nanopartículas de Fe_3O_4/MgO	38	0.060	0.1	9	35

1.3.1 Cinéticas de adsorción

El estudio cinético es importante para el proceso de adsorción porque no solo describe la rapidez de adsorción del adsorbato, sino que también controla el tiempo residual de todo el proceso y es fundamental establecer la dependencia del tiempo de tales sistemas bajo diversas condiciones de proceso al diseñar sistemas de absorción de lotes (Ho-McKay, 1998).

La determinación de los parámetros de adsorción de los modelos permite optimizar las vías del mecanismo de adsorción, para expresar la dependencia de las propiedades de la superficie del adsorbente a los resultados de sorción, para determinar las capacidades de adsorción (Ho et al., 1996; Thompson et al., 2001); en la bibliografía existen numerosos modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de adsorción, algunos de estos modelos se

destacan por su sencillez en la aplicación y su fácil interpretación, estos se describen a continuación.

Modelo de Lagergren

El modelo matemático de la cinética de Lagergren o pseudo-primer orden fue desarrollado en 1898 por Lagergren y supone que la adsorción solo ocurre en sitios localizados e implica la no interacción entre los iones adsorbidos (Largitte-Pasquier, 2016), la ecuación de velocidad de cinética expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 1.3$$

Donde:

k_1 Constante cinética de adsorción de pseudo-primer orden (min^{-1})

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

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

Modelo de Ho-McKay

Este modelo de Ho-McKay o pseudo-segundo orden fue desarrollado por Ho y McKay en 1996, el cual describe la velocidad de adsorción y que esta depende de los sitios energicamente heterogéneos sobre el adsorbente, por lo cual se considera un modelo de quimisorción (Ho, 2006) y se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 1.4$$

Donde:

k_2 Constante cinética de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg min)

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

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

Modelo de Elovich

Este modelo fue desarrollado por Elovich y Larinov en 1962; supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación y tiene una aplicación general para procesos de quimisorción (Wu et al., 2009; Pérez-Calderón, 2018). La siguiente expresión matemática representa el modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{\beta q_t} \quad 1.5$$

Donde:

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

α Velocidad inicial de adsorción (mg/g min)

β Constante de desorción (mg/g)

1.3.2 Isotermas de adsorción

Cuando la concentración del soluto (adsorbato) permanece constante como resultado de la transferencia neta del soluto adsorbido y desorbido en la superficie del adsorbente, se logra una condición de equilibrio. Estas asociaciones entre la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase sólida y líquida a temperatura constante están definidas por las isotermas de la adsorción de equilibrio. (Anastopoulos- Kyzas, 2016). Esas isotermas, que son un nombre común en las relaciones de equilibrio, son esenciales para la optimización de las vías del mecanismo de adsorción, la expresión de las propiedades de la superficie y las capacidades de los adsorbentes, y el diseño productivo de los sistemas de adsorción, ya que explican cómo los contaminantes se interrelacionan con los materiales adsorbentes (Pérez-Calderón, 2018)

La clasificación más aceptada de las isotermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y Smith, que las divide en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final como se muestra en la Figura 1.3. La

forma de las isothermas es la primera herramienta experimental para diagnosticar la naturaleza de una adsorción específica (Harrache, 2019). Los tipos de isothermas se describen en la Tabla 1.5

Tabla 1.5 Tipos de isothermas de adsorción (Giles-Smith, 1973)

Tipo de isoterma	Descripción
Isotermas tipo S	Son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida. Este tipo de isothermas en la práctica se da cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos
Isotermas tipo L (o tipo Langmuir)	Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente (son las más comunes). Este tipo de isothermas se presentan cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato.
Isotermas tipo H (o de alta afinidad)	Son un caso especial de las de tipo L; el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución. La parte inicial de la isoterma es vertical, y se presenta en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se trata de iones simples que intercambian con otros de mucha menor afinidad por el adsorbente.
Isotermas tipo C (o de partición constante)	Presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto penetra en zonas inaccesibles al disolvente.

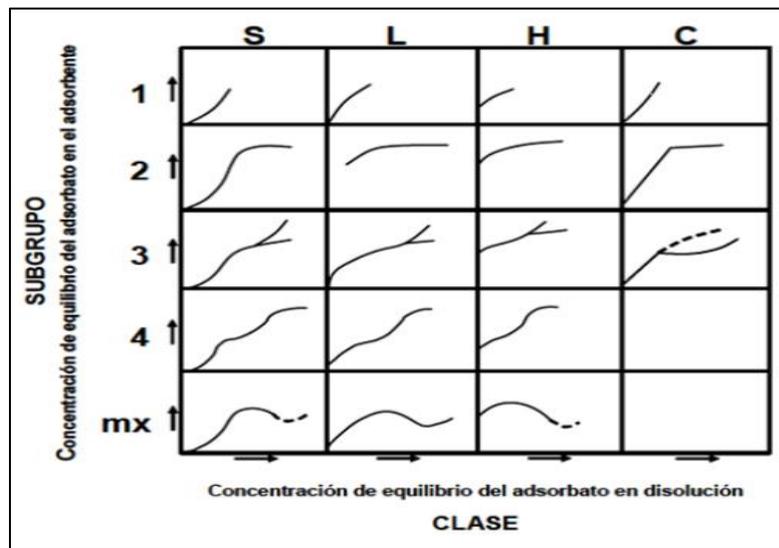


Figura 1.3 Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución (Giles-Smith, 1973)

Isoterma de Langmuir

Originalmente se desarrolló para describir la adsorción en fase sólido-gas en carbón activado y había sido utilizada para cuantificar y contrastar la representación de diferentes bio-adsorbentes. Este modelo asume una adsorción en la monocapa (la capa adsorbida es una molécula de espesor) y que puede solo ocurrir en un finito (fijo) de sitios localizados definidos, que son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral y obstáculo estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes. Desde este punto de vista, el isoterma de Langmuir se refiere a una adsorción homogénea que cada molécula posee entalpías constantes y energía de activación de la sorción (todos los sitios poseen igual afinidad por el adsorbato), sin transmigración del adsorbato en el plano de la superficie (Foo-Hameed, 2010).

La ecuación que representa este modelo es:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + b C_e} \quad 1.6$$

Dónde:

Q_0 Capacidad máxima de adsorción en la monocapa (mg/g)

K_L Constante del isoterma de Langmuir (dm^3/mg)

C_e Concentración en el equilibrio (mg/L)

Isoterma de Freundlich

Se trata de una ecuación empírica que se desarrolló originalmente para tener en cuenta el hecho de que la superficie no fuera homogénea como suponía la ecuación de Langmuir. Supone que la energía libre de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato (García, 2014). En la actualidad, el isoterma de Freundlich se aplica ampliamente en sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o especies interactivas de alto contenido en carbono activado y tamices moleculares. Los rangos logísticos entre 0 y 1 son una medida de la intensidad de adsorción o de la heterogeneidad de la superficie, volviéndose más heterogéneos a medida que su valor se acerca a cero (Foo-Hameed, 2010).

La ecuación de Freundlich (Freundlich, 1906), se describe a continuación:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad 1.7$$

Dónde:

q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

C_e es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L).

k_F y n son constantes empíricas relacionadas con la capacidad de sorción (mg/g) (dm^3/g)ⁿ

Isoterma de Sips

Es una forma combinada de las expresiones de Langmuir y Freundlich derivada para predecir sistemas de adsorción heterogéneos y eludir la limitación del incremento de la concentración del adsorbato asociado al modelo de la isoterma de Freundlich.

A bajas concentraciones del adsorbato, se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones se predice la capacidad adsorción en la monocapa característica de la isoterma de Langmuir. Como regla general, los parámetros de la ecuación se rigen principalmente por las condiciones de operación tales como la alteración de pH, temperatura y concentración. (Foo-Hameed, 2010)

$$q_e = \frac{K_s C_e^\beta S}{1 + a_s C_e^\beta S} \quad 1.8$$

Dónde:

q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

$C_e^\beta S$ Saturación de la concentración en la monocapa del adsorbente (mg/L).

K_s Constante de la isoterma de Sips (L/g)

a_s Constante de la isoterma de Sips (L/mg)

1.3.3 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos proporcionan información en profundidad de los cambios energéticos inherentes asociados con la adsorción; por lo tanto, estos parámetros deben ser evaluados con precisión. Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) y entropía (ΔS°) son calculados para elucidar el proceso de adsorción (Kuo et al., 2008).

Energía libre de Gibbs (ΔG°): Valores negativos indican una reacción espontánea y termodinámicamente favorable, de lo contrario la reacción es no espontánea y por lo tanto es necesario agregar energía al sistema (Kuo, et al, 2008).

Entalpia (ΔH°): Un valor positivo de la entalpia ΔH° indica un proceso de adsorción de naturaleza endotérmico y un valor negativo indicaría un proceso exotérmico (Gupta, et al., 2003).

Entropía (ΔS°): Es definida como el grado de desorden del sistema. Los valores negativos de ΔS° refieren un proceso irreversible, si se obtiene un valor positivo sugiere un proceso reversible y algunos cambios estructurales posiblemente ocurridos en el adsorbente (He, et al., 2010).

La isoterma de Langmuir puede ser aplicada para calcular los parámetros termodinámicos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad 1.9$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K_L) \quad 1.10$$

Donde:

R= Constante universal de los gases (8.31434 KJ/mol K)

T= Temperatura en K

K_L = Constante del isoterma de Langmuir (L/mol)

Sustituyendo la ecuación 1.6 en 1.7 se obtiene:

$$-RT\ln(K_L) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad 1.11$$

Despejando a $\ln(K_L)$ se llega a la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln(K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad 1.12$$

Los valores de ΔH° y ΔS° se obtienen al graficar $\ln(K_L)$ contra $1/T$.

A continuación, en la tabla 1.6 se presentan los parámetros termodinámicos obtenidos en otras investigaciones en la remoción de colorantes.

Tabla 1.6 Parámetros termodinámicos obtenidos en otras investigaciones en la remoción de colorantes

Autor	Adsorbente	Colorante	T (°K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
Liao (2018)	Microesferas de Co ₂ O	Rojo No. 2	293	-5.09	-0.24	16.6
			303	-5.29		
			313	-5.42		
Guerrero- Coronilla (2015)	Hojas de jacinto de agua	Rojo No.2	291	61.588	32.258	-0.1007
			301	62.595		
			323	64.812		
Pérez- Calderón et al. (2018)	Partículas coacervadas de quitosano	Rojo reactivo 195	298	-10.04	20.7	0.10
			308	-10.55		
			318	-12.10		
Barka et al. (2013)	Cactus (<i>Opuntia ficus indica</i>)	Negro eriocromo T	303	1.53096	-10.25	-38.44
			313	1.7090		
			323	2.18348		

1.4 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales de alto peso molecular y carácter hidrófilo, capaces de absorber grandes cantidades de agua o fluidos biológicos. Estas redes son insolubles debido a la presencia de entrecruzamientos químicos o entrecruzamientos físicos, los cuales proveen a la red de una estructura definida (ver Figura 1.4) y de integridad física (Santoni-Matos, 2008). Actualmente, los hidrogeles tienen numerosas aplicaciones en la industria médica y farmacológica, ya que asemejan los tejidos vivos naturales más que ninguna otra clase de materiales.

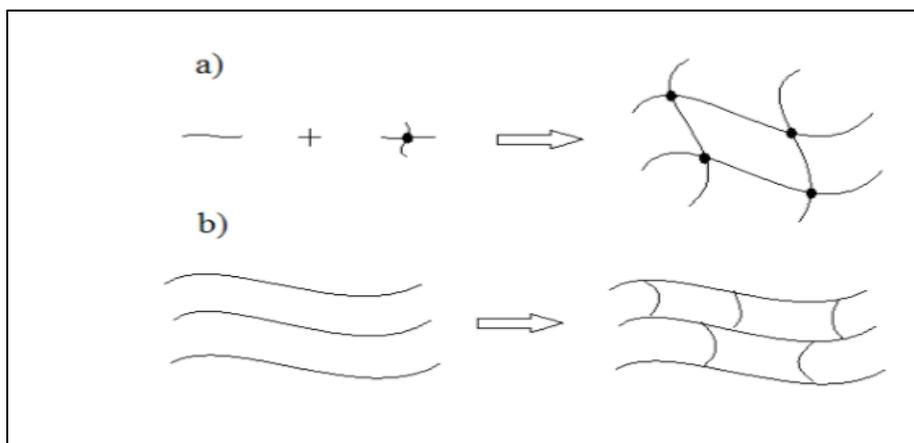


Figura 1.4 Formación de una red del hidrogel; a) Entrecruzamiento a partir de la polimerización de un monómero, b) Entrecruzamiento del polímero. (Real et al., 2008)

Las propiedades de los hidrogeles dependen principalmente de la densidad o grado de entrecruzamiento, denominado como la relación de moles del agente con los moles de las unidades repetitivas del polímero. Entre más pequeño sea el tamaño del entrecruzante, más rápido se da la reacción de entrecruzamiento (Rohindra et al., 2005).

1.4.1 Síntesis de los hidrogeles

En la síntesis de un hidrogel, junto con los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, tales como disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, se necesita un agente entrecruzante, que va a ser el responsable de la estructura reticulada del hidrogel. Al sintetizar un hidrogel se puede elegir un gran número de monómeros, tales como:

- a) Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables
- b) Monómeros con grupos funcionales ionizables
- c) Monómeros con sales internas.

Dentro de los polímeros naturales con los que se han sintetizado los hidrogeles se encuentran el quitosano que puede ser entrecruzado con triplofosfato de sodio.

1.4.2 Tripolifosfato de sodio como agente entrecruzante

El tripolifosfato de sodio (TPP) es un agente entrecruzante no tóxico, reconocido como GRAS (General Recognized as Safe) por la FDA (Food and Drug Administration), que es capaz de formar geles al unirse con el quitosano por interacción iónica.

La reacción que se produce entre el quitosano y el TPP (Figura 1.5) ha sido descrita por Gierszewska y Ostrowska-Czubenko (2016). El TPP ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) disuelto en agua se disocia en iones tripolifósforicos y en OH^- y la solución resultante tiene un pH por encima de 9.

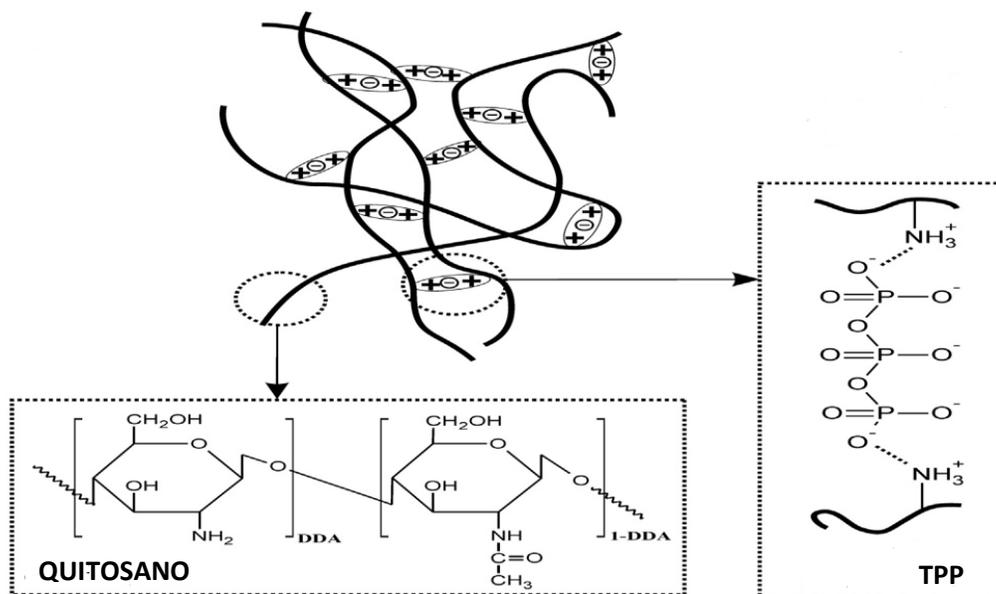


Figura 1.5 Reticulación iónica en membranas de quitosano modificadas con TPP
(Gierszewska y Ostrowska-Czubenko, 2016)

Los aniones procedentes del TPP ($P_3O_{10}^{5-}$, $HP_3O_{10}^{4-}$, $H_2P_3O_{10}^{3-}$) coexisten en solución acuosa en función del pH.

1.4.3 Quitosano

El quitosano (Figura 1.6) se obtiene por la reacción de desacetilación de la quitina en medio alcalino. Está compuesto por las unidades monoméricas β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa y β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa y posee una estructura cristalina altamente organizada. Tiene una amplia variedad de aplicaciones en las industrias biofarmacéutica, biomédica y cosmética, así como en la agricultura y en el tratamiento de aguas residuales entre otras. Esta gran aplicabilidad comercial, se debe a varios factores como su solubilidad en ácidos diluidos y la presencia de grupos hidroxilo y amino libres en la cadena polimérica, lo cual le confiere una gran capacidad para atrapar iones de metales pesados; no es tóxico, es biodegradable y biocompatible (Gonzalez-Valbuena, 2015).

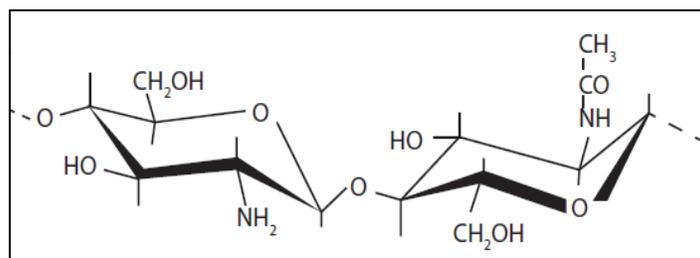


Figura 1.6 Estructura química del quitosano (Molina, 2012)

1.4.4 Caracterización de los hidrogeles

Los hidrogeles se caracterizaron antes y después de la modificación con plasma y posterior a la adsorción mediante MEB, FTIR, área superficial, % de humedad y punto de carga cero.

1.4.4.1 Caracterización con MEB

Esta técnica aprovecha las propiedades de la incidencia de un haz de electrones en la muestra, de tal manera que permite caracterizar la morfología de la superficie, la estructura, grado de cristalinidad, defectos, degradación y textura de materiales orgánicos e inorgánicos en zonas microscópicas, obteniendo imágenes topográficas con una gran profundidad de campo.

1.4.4.2 Caracterización FTIR

Es una técnica utilizada comúnmente para estudiar y verificar la incorporación de monómeros a la estructura de hidrogeles, la misma permite observar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada monómero (Ramírez et al., 2016). La FTIR brinda la oportunidad de estudiar las interacciones que ocurren entre los contaminantes y la matriz reticulada.

1.4.4.3 Determinación del área superficial

El área superficial específica de un material se determina mediante la adsorción física de un gas (típicamente nitrógeno, criptón o argón) sobre la superficie de la muestra a temperaturas criogénicas (típicamente temperaturas de nitrógeno líquido o argón líquido) y se realiza por BET (Método de Brunauer-Emmett-Teller). El análisis del área de superficie BET debe realizarse en la región lineal de la gráfica BET, que podría evaluarse sistemáticamente utilizando la transformada de Rouquerol.

El área de superficie específica también se puede expresar en unidades de área por volumen de muestra (m^2/cm^3). Este valor se denomina área superficial específica del volumen (VSSA) y se obtiene al multiplicar el área superficial BET por la densidad del material.

1.4.4.4 Determinación del porcentaje de humedad

La determinación del contenido de humedad de materiales poliméricos como los hidrogeles permite clasificarlos según este criterio, pudiéndose encontrar dentro de las siguientes categorías: hidrogel de hinchamiento bajo (20-50 %), de hinchamiento medio (50-90 %), de hinchamiento alto (90-99.5 %) o súper absorbente (> 99.5) (Martínez, 2016).

1.4.4.5 Determinación del punto de carga cero

El concepto del punto de carga cero nació de los estudios de floculación hidrofóbica de coloides, casi inmediatamente la importancia del pH fue reconocida en el comportamiento de los sistemas coloidales, por lo que también se descubrió acerca de la importancia de la actividad de los protones en una solución en presencia de adsorbentes cargados (Moreno, 2015). El punto de carga cero se define como el pH al que la carga superficial de una partícula es igual a cero, a una temperatura, presión y composición de la solución dadas (Sposito, 1998).

1.5 Plasma

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 (Wen et al., 2012).

1.5.1 Plasma de descarga luminiscente

El plasma de descarga luminiscente es generado al pasar corriente eléctrica por un gas a baja presión. Cuando la corriente se incrementa, la descarga se hace visible y el potencial entre los electrones baja unos cuantos cientos de volts hasta que alcanza un valor constante. En este punto cargas especiales comienzan a jugar un rol porque distorsionan el campo eléctrico aplicado. Las condiciones de descarga ahora son más favorables, haciendo la ionización más fácil y reduciendo

pérdidas de iones y electrones, para que un potencial menor sea suficiente para mantener la descarga la cual es llamada —plasma de descarga luminiscente.

El plasma de descarga luminiscente puede ser subdividido en tres tipos. Cuando se desarrolla de una descarga Townsend y el voltaje cae, es un régimen de —descarga subnormal. Si el voltaje permanece constante cuando la corriente es disminuida aún más, la descarga es el régimen de —luminiscencia normal. Cuando la corriente cubre sólo una parte del área del cátodo, la potencia se incrementará cuando se incremente la corriente. La descarga luminiscente es ahora el régimen de —luminiscencia anormal (Dams, 2007).

1.5.2 Modificación de polímeros con plasma

Cuando un polímero se expone a un plasma no térmico sostenido en O₂, el aire, N₂ o NH₃, las funcionalidades que contienen oxígeno y nitrógeno se introducen, respectivamente, en la superficie del polímero. Estos grupos hidrofílicos polares se forman debido a la interacción de las especies químicamente activas generadas por el gas en la descarga del plasma con diferentes grupos de moléculas de polímero. El tratamiento con plasma se aplica principalmente para aumentar la energía de la superficie de un polímero, sin embargo, se debe tener en cuenta que las propiedades de la superficie inducida no son permanentes, ya que las superficies tienden a recuperarse parcialmente al estado no tratado durante el almacenamiento (recuperación hidrófoba) y sufrirán reacciones de oxidación postplasma. (Moret et al., 2011)

En 2015 Moreno et al. reportaron que el hidrogel de quitosano-celulosa aumentaba su capacidad de adsorción en un 300% al exponerlo a PDL, en ese mismo año Suárez et al. demostraron que el hidrogel de quitosano-PVA también incrementa su capacidad de adsorción por dicha exposición, recientemente Alvarado et al. (2018) observó que el hidrogel de quitosano-PVA modificado con PDL muestra mayor porosidad, así como una mayor capacidad de adsorción.

METODOLOGÍA

El objetivo principal de esta investigación es desarrollar un hidrogel de quitosano entrecruzado con TPP y posteriormente exponerlo a PDL, buscando las mejores condiciones de exposición al mismo, para incrementar su potencial en la adsorción del colorante rojo No. 2; en la Figura 2.1 se muestra el diagrama de las actividades que se están realizando para alcanzar dicho objetivo.

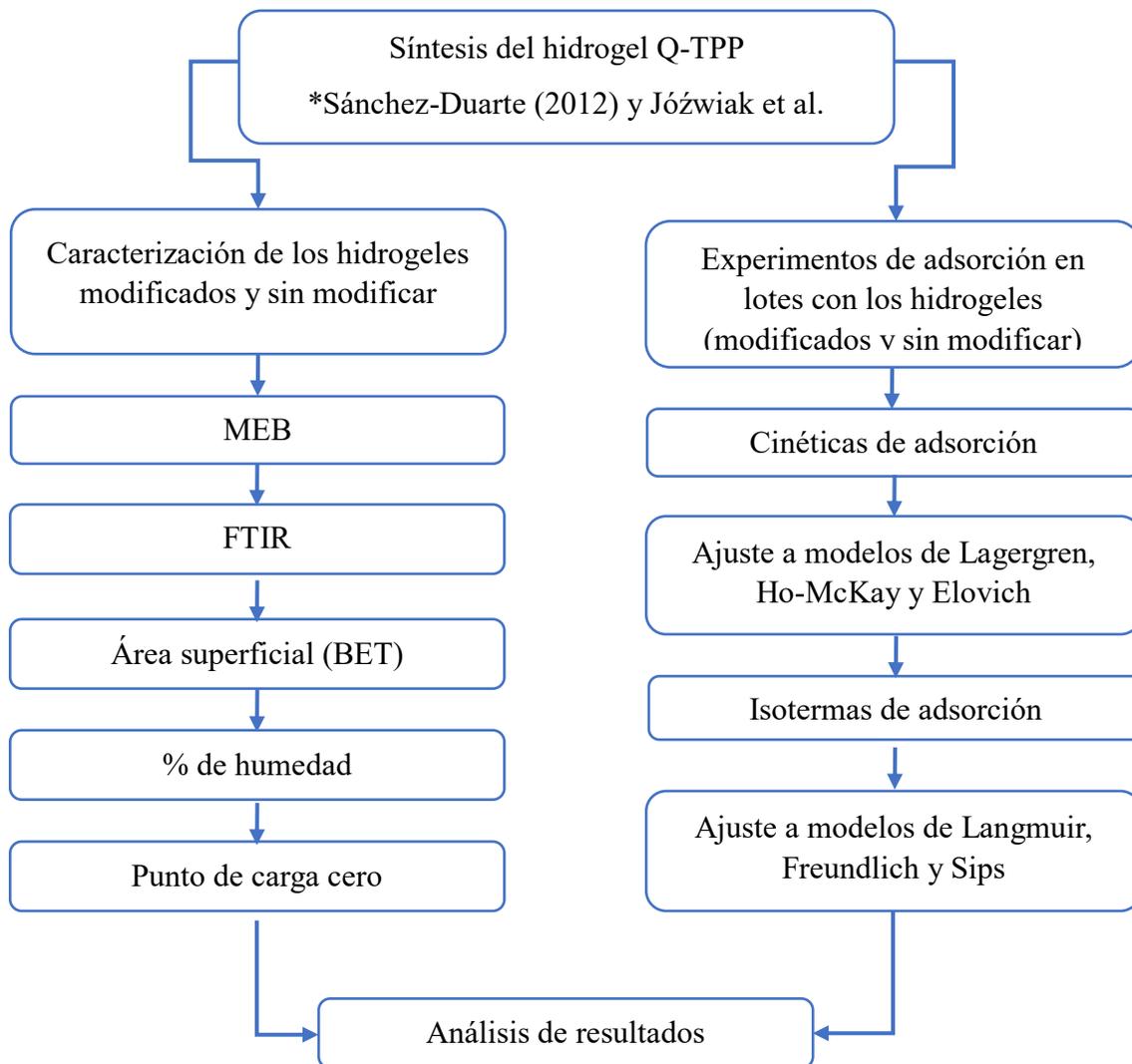


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología

2.1 Síntesis del hidrogel

2.1.1 Entrecruzamiento

Se sintetizó el hidrogel por las siguientes metodologías:

1.- La metodología reportada por Józwiak et al. (2017) consistió en la preparación de una solución de quitosano (Sigma Alimentos, PM 82 682.5 g/mol, 84.54% GD) disuelto en ácido acético (Fermot, 99.8%) al 1% que posteriormente se goteo en una solución de NaOH (Jalmex, 97%) 2.5M para la formación de las perlas, se dejaron madurar por 24 h en dicha solución, transcurrido este tiempo se lavaron con agua destilada hasta llegar a un pH cercano al agua, finalmente las perlas se llevaron a una solución de TPP (Sigma-Aldrich, 99%) a 24 h para su entrecruzamiento y se procedió a un lavado hasta ajustar el pH más cercano al agua; en la investigación desarrollada por Józwiak et al. se determinó la relación óptima de TPP respecto al quitosano, encontrando una relación que por 1 gr de Q (base seca) deben añadirse 0.138 gr de TPP para su mejor entrecruzamiento y también definieron que el mejor pH para dicho entrecruzamiento es de 4.

2.- La segunda metodología probada fue la de Sánchez-Duarte et al. (2012), para ello se disolvieron 2 gr de quitosano en 100 mL de una solución acuosa de ácido acético al 1.5% (v/v), dicha solución fue goteada directamente en otra solución de TPP al 1% (m/v) para formar las perlas, una vez formadas se dejaron 12 h para el proceso de entrecruzamiento y posteriormente se lavaron con agua destilada hasta obtener el pH más cercano al agua para así ser almacenadas.

Se realizó la prueba de efecto de pH a los hidrogeles obtenidos por ambas metodologías para analizar su comportamiento en los diferentes pHs (2-8) así como su capacidad de adsorción y en base a ello determinar el mejor material para su uso en esta investigación; la metodología de Sánchez-Duarte et al. (2012) fue la mejor opción de acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba de efecto de pH.

2.1.2 Modificación del hidrogel con plasma de descarga luminiscente

Para la modificación del hidrogel anteriormente obtenido se seleccionaron dos voltajes de generación de plasma diferentes, y se variaron los tiempos de aplicación de dicho plasma sobre el material; en base a los resultados se seleccionó el material con las mejores características; en la tabla 2.1 se muestran las diferentes condiciones empleadas para modificar el material.

Tabla 2.1 Pruebas para la modificación del material con PDL

No. de prueba	Voltaje	Tiempo de exposición (min)	[Na ₂ SO ₄]
1	35 V	30	0.2%
2	35 V	20	0.2%
3	20 V	45	0.2%
4	20 V	30	0.2%
5	20 V	20	0.2%
6	20 V	30	0.4%

Un reactor de PDL como el que se muestra en la figura 2.2 fue empleado para realizar la modificación de los hidrogeles Q-TPP; las perlas se distribuyeron de manera uniforme hasta formar una monocapa sobre el plato del ánodo, el cual está a una altura de 2 cm con respecto al cimiento del reactor-; se agregaron 125 mL de Na₂SO₄ como solución conductora; se tomó la distancia de 5 mm entre el cátodo y la solución del Na₂SO₄ para la formación del plasma y se ajustó al voltaje deseado.

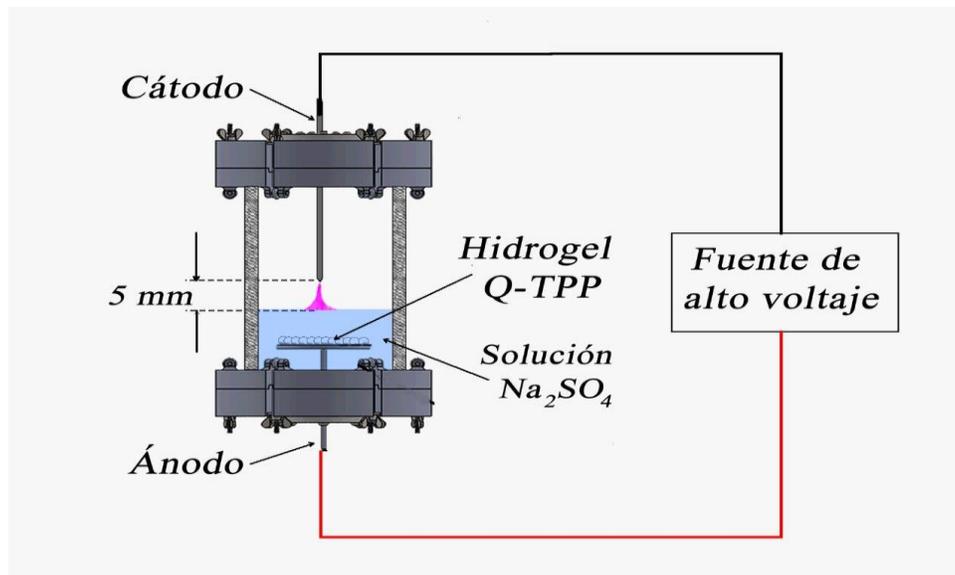


Figura 2.2 Reactor de plasma de descarga luminiscente

2.2 Caracterización del hidrogel

Se caracterizaron los hidrogeles antes y después de la modificación con plasma y posterior a la adsorción mediante MEB, FTIR, área superficial, % de humedad y punto de carga cero.

2.2.1 Caracterización con MEB

La morfología del hidrogel Q-TPP fue estudiada mediante un Microscopio electrónico de barrido JSM-6610LV del Instituto Tecnológico de Toluca, equipado con un sistema de análisis EDS, un voltaje del acelerador de 10 a 20 kV y recubiertas con oro.

Para realizar este análisis los hidrogeles (modificados y sin modificar) se liofilizaron previamente y se cortaron transversalmente con la finalidad de tener una mejor visibilidad en su estructura interna.

2.2.2 Caracterización FTIR

La obtención del espectro para la identificación de las bandas características de los grupos funcionales del quitosano, TPP, hidrogel modificado y sin modificar, se realizó con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Varian FT-IR spectroscopy, modelo 640-IR provisto con el dispositivo de reflectancia totalmente atenuada (ATR), y para ello las muestras se colocaron en el accesorio ATR hasta cubrir totalmente el diamante, posteriormente, se presionaron las muestras con un punzón metálico hasta sentir el cierre de seguridad, con el fin de garantizar el contacto de las muestras con el diamante. Obteniendo así, el espectro de la perla de Q-TPP (modificada y sin modificar) antes y después de la adsorción con el colorante. Lo anterior se realizó en un intervalo de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} , con 100 barridos y resolución de 4 cm^{-1} .

2.2.3 Determinación del área superficial

Se realizó el análisis de los materiales para determinar el área superficial usando el analizador de marca BELSORP-Max manipulado mediante el software BELMaster; usando un principio de medición mediante adsorción física N_2 , a través de un método volumétrico del equipo AFMS.

Las perlas Q-TPP (liofilizadas) y el polvo de quitosano se llevaron a un pretratamiento de degasificación a condiciones de presión de $8.5 \cdot 10^{-5} \text{Pa}$ y $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas y después las muestras se colocaron en el equipo BELSORP-Max.

2.2.4 Determinación del % de humedad

Para determinar el porcentaje de humedad (% H) se colocaron 0.5 g del hidrogel húmedo en cajas petri por triplicado, posteriormente las muestras se llevaron a la estufa marca Binder a 40°C hasta obtener un peso constante y se usó un desecador para conservar y transportar las muestras, Finalmente se determinó el porcentaje de humedad (%H) aplicando la siguiente fórmula:

$$\%H = \frac{w_i - w_f}{w_i} \quad 2.1$$

Donde:

%H = Porcentaje de humedad

w_i = Peso de la muestra húmeda (g)

w_f = Peso de la muestra seca (g).

2.2.5 Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero se determinó utilizando el método de adición de sólidos, el cual consiste en colocar una cantidad de perlas húmedas en viales, a las que se les agregó un volumen de solución de NaCl (0.1M) a pH ajustado con soluciones de NaOH y HCl. Las perlas en las soluciones se mantuvieron en agitación constante durante 24 h.

Una vez transcurrido el tiempo de agitación se retiró el material (hidrogeles) dejando la solución sola y se midió el pH al final del tiempo de contacto para calcular el ΔpH (ecuación 2.2).

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i \quad 2.2$$

Con los valores obtenidos se graficó pH_i contra ΔpH y se observó en la gráfica el punto de intersección que corresponde a $\Delta\text{pH} = 0$ el cual representa el punto de carga cero.

2.3 Pruebas de adsorción del colorante

Con la finalidad de realizar lectura de las soluciones residuales del colorante que estuvieron en contacto con los hidrogeles se realizó una curva de calibración empleando la técnica de espectrofotometría UV-Vis y así establecer la relación entre la absorbancia y la concentración del colorante en estudio y para ello se tomó lectura de las absorbancias de soluciones de concentración conocida de colorante rojo No.2 en el intervalo de 10 a 80 mg/L a una longitud de onda de 520 nm.

2.3.1 Pruebas preliminares de adsorción con hidrogeles modificados y sin modificar

Con la finalidad de conocer la capacidad de adsorción del hidrogel Q-TPP (modificado y sin modificar) se realizó la prueba de efecto de pH empleando una solución de colorante rojo No.2 a una concentración de 255 mg/L, se ajustó el pH de 2 a 8 y se tomaron 10 mL de cada una de las soluciones ajustadas para colocarlas en un vial con 300 mg del hidrogel, posteriormente se llevaron a una agitación a 200 rpm, una temperatura de 30° C por 48 h (dicha prueba se realizó por triplicado) y al término del tiempo se tomó lectura de la concentración de la solución residual empleando un espectrofotómetro UV-Vis; esta prueba de contacto se realizó a las diferentes condiciones descritas en la tabla 2.2 para los hidrogeles modificados con PDL. A partir de los resultados obtenidos se estableció el pH de trabajo, así como el material modificado con las mejores características (sin presencia de residuos del hidrogel al final de la prueba y la mayor capacidad de adsorción “q”) para los estudios posteriores.

Posteriormente se realizaron las pruebas de concentración inicial del colorante y de cantidad de adsorbente, en donde se varió la concentración del colorante (150,255 y 350 mg/L) y la masa del material (30,60 y 90 mg) respectivamente, para dichas pruebas las soluciones se ajustaron a pH 6 (seleccionado de las pruebas de efectos de pH con el material con y sin modificación) y estuvieron en contacto por un lapso de 48 h, lo cual permitió conocer el mejor rendimiento en concentración y masa tomando en cuenta el valor de la capacidad de adsorción “q”.

2.3.2 Cinéticas de adsorción

De los resultados obtenidos de las pruebas preliminares de los materiales sin modificar y modificados se establecieron las condiciones para realizar el estudio de las cinéticas de adsorción, de ambos materiales, en donde se contempló una solución de colorante rojo No. 2 a una concentración inicial de 255 mg/L, una masa del material húmedo de 30 mg, pH 6, 200 rpm, el estudio se realizó a tres diferentes temperaturas: 10, 30 y 50°C. Para monitorear la concentración residual a lo largo del tiempo se inició a contar a partir de las 0 horas, variando intervalos a partir de ese tiempo y hasta 72 horas (todas las pruebas se realizaron por triplicado).

Este estudio permitió conocer el tiempo de equilibrio, siendo este un dato esencial y determinante en los procesos de adsorción; con los resultados obtenidos se construyeron gráficas de q vs tiempo, que se ajustaron a los modelos cinéticos de Lagergren (ecuación 1.3), Ho-McKay (ecuación 1.4), y Elovich (ecuación 1.5), con el software Origin Pro 9E 2016.

2.3.3 Isotermas de adsorción

Para la realización de estas pruebas se pesaron 30 mg de material húmedo (modificado y sin modificar) que fue llevado a viales contenido 10 mL de solución de colorante ($\text{pH} = 6$) a diferentes concentraciones iniciales (50, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 y 600 mg/L); se agitaron a 200 rpm por 48 h a las tres diferentes temperaturas (10, 30 y 50°C) y posteriormente se procedió a medir la concentración residual de cada uno de ellos; cabe mencionar que dicha prueba se realizó por triplicado.

Las isotermas aportan información valiosa sobre la saturación del adsorbato en la superficie del material; los datos obtenidos de cada temperatura se graficaron y se ajustaron a los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir (ecuación 1.6), Freundlich (ecuación 1.7), y Sips (ecuación 1.8), de cada temperatura con el software Origin Pro 9E 2016.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis del hidrogel

Para la síntesis del hidrogel Q-TPP existen dos metodologías concretas reportadas, las cuales fueron realizadas para seleccionar el mejor material respecto a la remoción del colorante rojo No.2.

De los resultados de la primera metodología que sugirió la síntesis reportada por Józwiak et al. (2017), se obtuvieron perlas que mostraron resistencia al tacto, comparadas con las que se gotearon directamente en la solución de TPP. A el material sintetizado por esta metodología cuando se realizaron pruebas posteriores del efecto de pH de la solución en la capacidad de adsorción del colorante se encontró que a pH de 2 el material se desbarató (ocurriendo solo a este pH) tal y como se muestra en la figura 3.1.

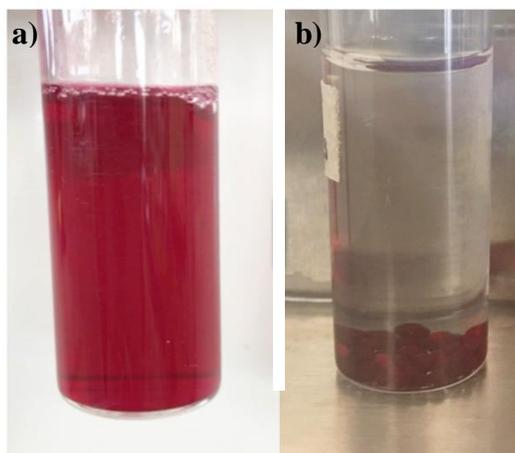


Figura 3.1 Soluciones residuales (pH 2) del efecto de pH de los hidrogeles sintetizados por
a) Józwiak b) Sánchez-Duarte

Así mismo se desarrolló la metodología reportada por Sánchez-Duarte et al. (2012) en donde se observó que el material obtenido presentó resistencia al tacto muy pobre en comparación a las

obtenidas en la metodología anterior, por lo cual se decidió aumentar la concentración de quitosano a un 4% (m/v) para aportarle mayor resistencia y mantener la concentración de TPP al 1%. (m/v)

En un intento por brindarle mayor resistencia al material se varió la concentración reportada por Sánchez-Duarte et al. (2012) de TPP (0.5%, 1.5% y 2%) y se observó que esto no fue favorable, ya que la resistencia del hidrogel disminuyó con respecto al aumento de TPP, es por ello que se decidió mantener fija la concentración de entrecruzante tal y como lo reporto Sánchez-Duarte et al. (2012).

Además de la resistencia al tacto de las perlas y que mantuvieran su forma al someterlas a agitación, otra prueba que se realizó para la elección de la metodología de síntesis a utilizar fue ver cuál de los dos tipos de perlas adsorbía más. La prueba del efecto de pH en la capacidad de adsorción de ambos materiales se muestra en la figura 3.2, en la que puede percibirse que el material sintetizado por la metodología de Sánchez-Duarte tiene mayor capacidad de adsorción (q) en comparación de la de Józwiak. En base a estos resultados y considerando además que, el tiempo empleado y se usa mayor cantidad de reactivos en esta última metodología, se decidió trabajar con la metodología reportada Sánchez-Duarte (incrementado la cantidad de quitosano al 4%).

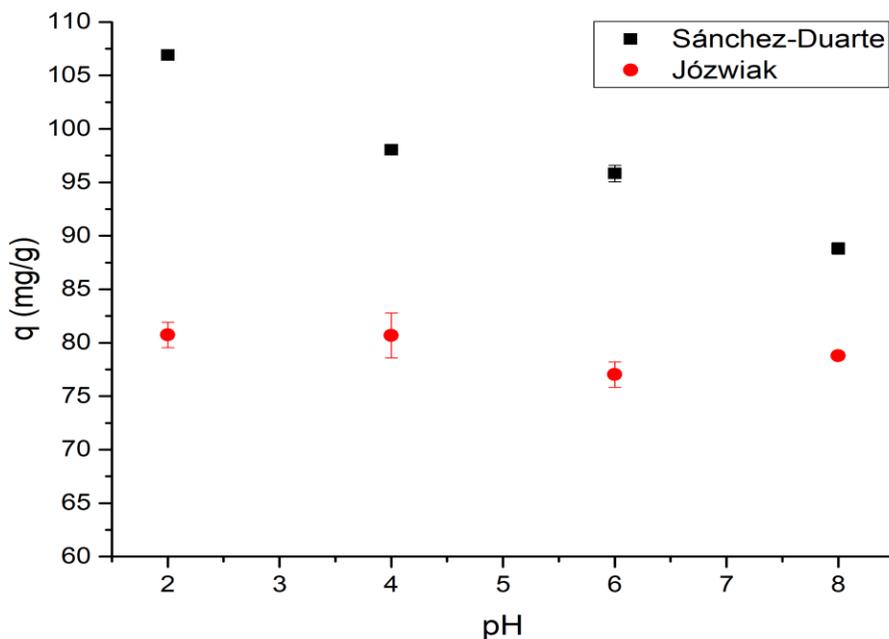


Figura 3.2 Comparación del efecto de pH en las capacidades de adsorción del colorante RJ2 utilizando los hidrogel Q-TPP sintetizados por diferentes metodologías

3.2 Modificación de los hidrogel con plasma de descarga luminiscente

La modificación de los hidrogel se realizó en el reactor (Figura 3.3) de plasma de descarga luminiscente, bajo las siguientes condiciones (Tabla 3.1):

Tabla 3.1 Condiciones de generación del PDL

Altura del ánodo	2cm
Tiempo	20,30, 45 y 60 minutos
Voltaje (de entrada)	35V, 20 V
Frecuencia	5.32 kHz
[Na ₂ SO ₄]	0.2%, 0.4%



Figura 3.3 Reactor de PDL

El criterio para seleccionar las mejores condiciones para la modificación de los hidrogeles fue que mantuvieran su forma tanto al momento de la modificación como en las pruebas de adsorción. Las observaciones más sobresalientes respecto al material sintetizado (Q-TPP) es que al someterlo a 35 V por una hora al PDL hubo presencia de residuos al final de la prueba de efecto de pH y por lo tanto, dicho material modificado no sería útil para pruebas posteriores; notando lo anterior se decidió reducir el tiempo de exposición a 30 minutos mostrando mayor estabilidad (hidrogeles) en la estructura física (sin deterioro), por otro lado se experimentó con la variación de voltaje de generación de plasma, tiempo de exposición a dicho plasma y concentración de la solución conductora del plasma en el medio, de sulfato de sodio.

3.3 Caracterización del hidrogel modificado y sin modificar

3.3.1 Caracterización con MEB

Las imágenes obtenidas en el análisis de MEB se muestran a continuación:

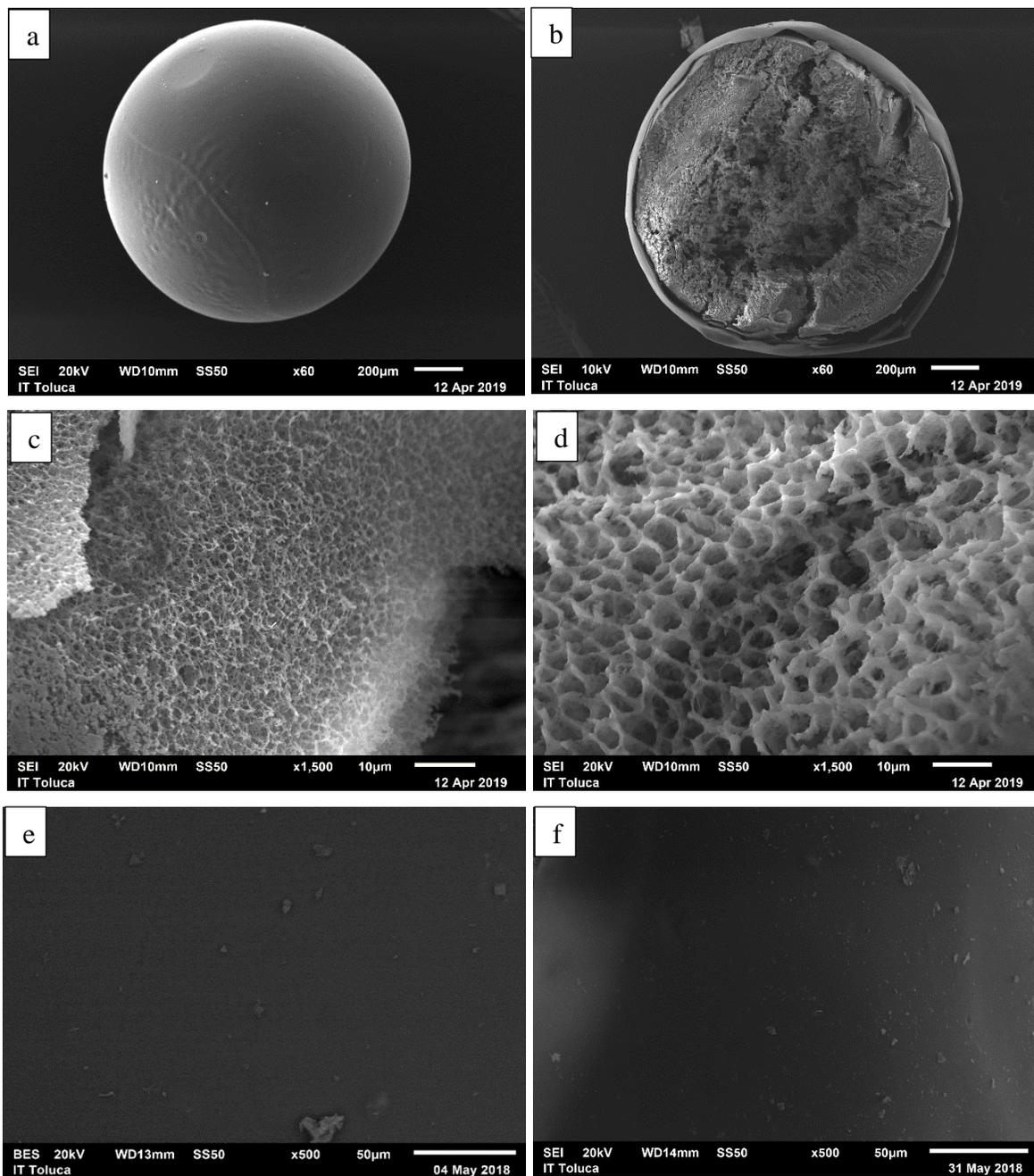


Figura 3.4 Micrografías del hidrogel Q-TPP a) esfera completa S-IRR a 60X b) esfera IRR seccionada a 60X c) acercamiento del interior de la esfera IRR a 1500X d) acercamiento del interior de la esfera S-IRR a 1500X e) superficie de la esfera S-IRR a 500X f) superficie de la esfera IRR a 500X

La micrografía de la figura 3.4a a 60X muestra que el hidrogel Q-TPP tiene una superficie exterior con apariencia lisa, el interior poroso se aprecia en la figura 3.4b a una magnificación también de 60X, en donde además se observa que la superficie externa forma una especie de coraza para el interior de la perla, de ahí la diferencia en la presencia o no de poros; la comparación del interior de la perla seccionada a 1500X tanto modificada (3.4c) y sin modificar (3.4d) muestra que ambos materiales tienen poros abundantes en su interior y en la otra toma que se realizó a la superficie de la esfera tanto S-IRR (3.4e) e IRR (3.4f) a 500X, se confirma la falta de poros en ella. En base a lo anterior con esta técnica la morfología interna y externa del material no muestra cambios por la exposición al PDL; una superficie lisa y homogénea fue observada en membranas de quitosano-alginato entrecruzadas con TPP reportada por Gierszewska et al. (2018), morfología similar con superficie lisa fue reportada recientemente por Ranjbari et al. (2019) para perlas de quitosano entrecruzadas con cloruro de tricaprilmetilamonio; Alvarado et al. (2018) mostraron que la exposición del hidrogel de Q-PVA (entrecruzados con EDGE) al PDL modifica la porosidad de la superficie del material, ya que esta porosidad incrementa por dicha exposición.

3.3.2 Análisis EDS

Los resultados análisis EDS se resumen en la tabla 3.2 y se obtuvo que los porcentajes en peso de los elementos tanto del material irradiado como sin irradiar no presentan grandes diferencias entre sí, son máximo tres unidades de diferencia, sin embargo, el azufre se presenta en muestra del hidrogel Q-TPP IRR y esto se puede atribuir a que la solución conductora usada para la modificación del material fue sulfato de sodio; las muestras analizadas que fueron sorbidas con el colorante rojo No.2 (RJ2) exhiben un mayor porcentaje de azufre y esto se puede explicar a que el colorante lo contiene en sus grupos sulfónicos, este análisis mostró que la mayor cantidad de azufre se encontraba en la superficie del material, y esto puede apreciarse en la figura 3.5; cabe destacar que se requiere realizar un estudio más completo para concluir de manera puntual sobre este análisis.

Tabla 3.2 Análisis elemental superficial (% en peso) de las muestras en estudio

Elemento	Q-TPP-SIRR	Q-TPP-IRR	Q-TPP-SIRR-RJ2	Q-TPP-IRR-RJ2
C	34.07	37.73	45.62	38.42
N	12.00	9.58	10.28	6.55
O	44.14	41.50	39.12	47.85
P	9.79	10.25	2.72	4.74
S	0.00	0.94	2.26	2.43
TOTAL	100	100	100	100

**Figura 3.5** Imagen del hidrogel Q-TPP seccionado, liofilizado y sorbido

3.3.3 Caracterización FTIR

Para confirmar la interacción entre el quitosano y el tripolifosfato de sodio a fin de corroborar el proceso de entrecruzamiento, los posibles cambios después de la modificación del hidrogel así como la presencia del colorante en el material sorbido, se realizó el análisis de FTIR; el espectro de la figura 3.6 muestra los picos típicos del quitosano, tales como 3361 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo -OH (Pérez-Calderón, 2018), 3286 cm^{-1} es la tensión del grupo -NH (Max, 2013), 2872 cm^{-1} es una tensión simétrica del C-H (Moreno, 2015), 1663 cm^{-1} es la banda de amida I, 1019 cm^{-1} es una vibración de su estructura piranósica (Max, 2013); en el espectro del TPP se observa a 1674 cm^{-1} una vibración de flexión del grupo -OH (Pérez-Calderón, 2018), 1213 cm^{-1} es la vibración de tensión del grupo -PO_2 (Józwiak, 2017) y 875 cm^{-1} es la vibración de tensión de P-O (Pérez-Calderón, 2018).

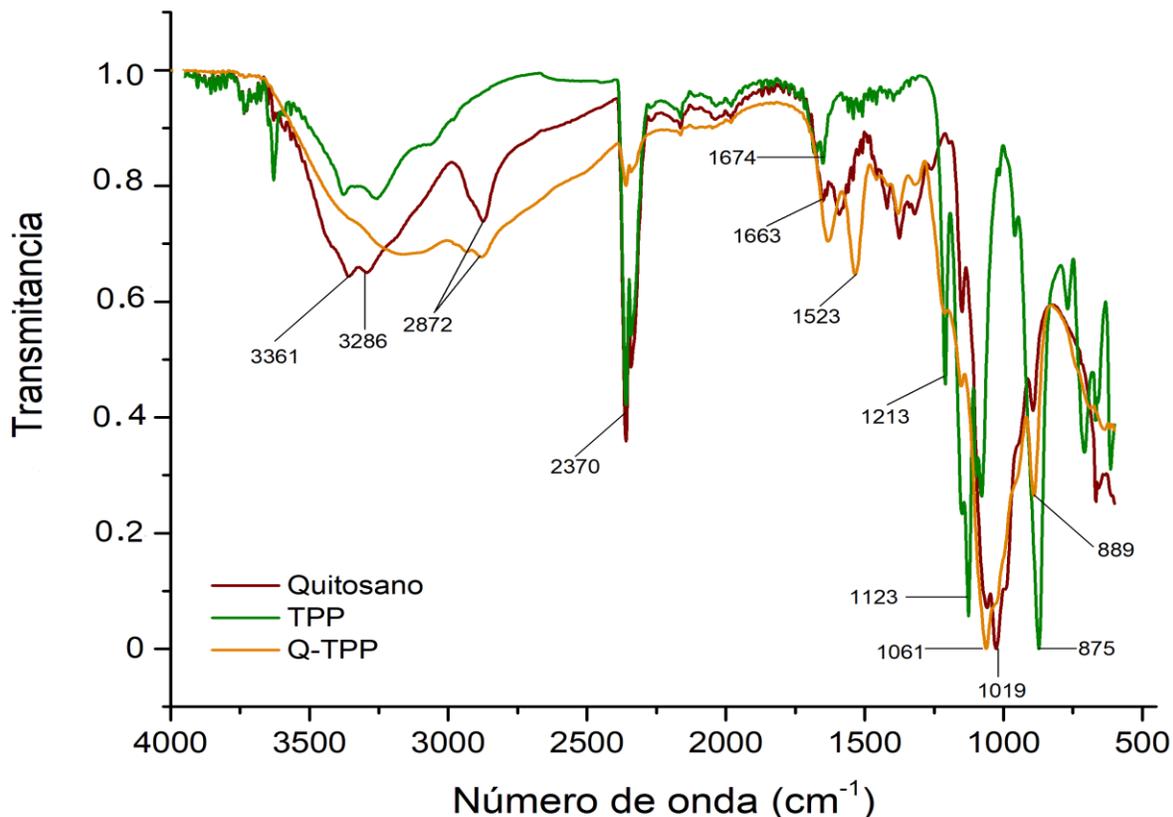


Figura 3.6 Comparación de los espectros del quitosano (Q), tripolifosfato de sodio (TPP) y el hidrogel Q-TPP

La interacción del Q con el TPP se observa en 1523 cm^{-1} mostrando la aparición del grupo N-H, así como las bandas de estiramiento en 1061 cm^{-1} y 889 cm^{-1} debido a los grupos de P=O y P-O del TPP (Bangun, 2018), el estiramiento C-H en los 2872 cm^{-1} es característico del del polímero usado para la síntesis del hidrogel (Moreno,2015).

En la figura 3.7 se muestra la comparación del hidrogel Q-TPP modificado y sin modificar y se observa que el espectro del material IRR y S-IRR no presentan diferencias en su estructura por la exposición al PDL solo un estiramiento a 2370 cm^{-1} que corresponde al grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) para el material irradiado (Ranjbaru et al., 2019)

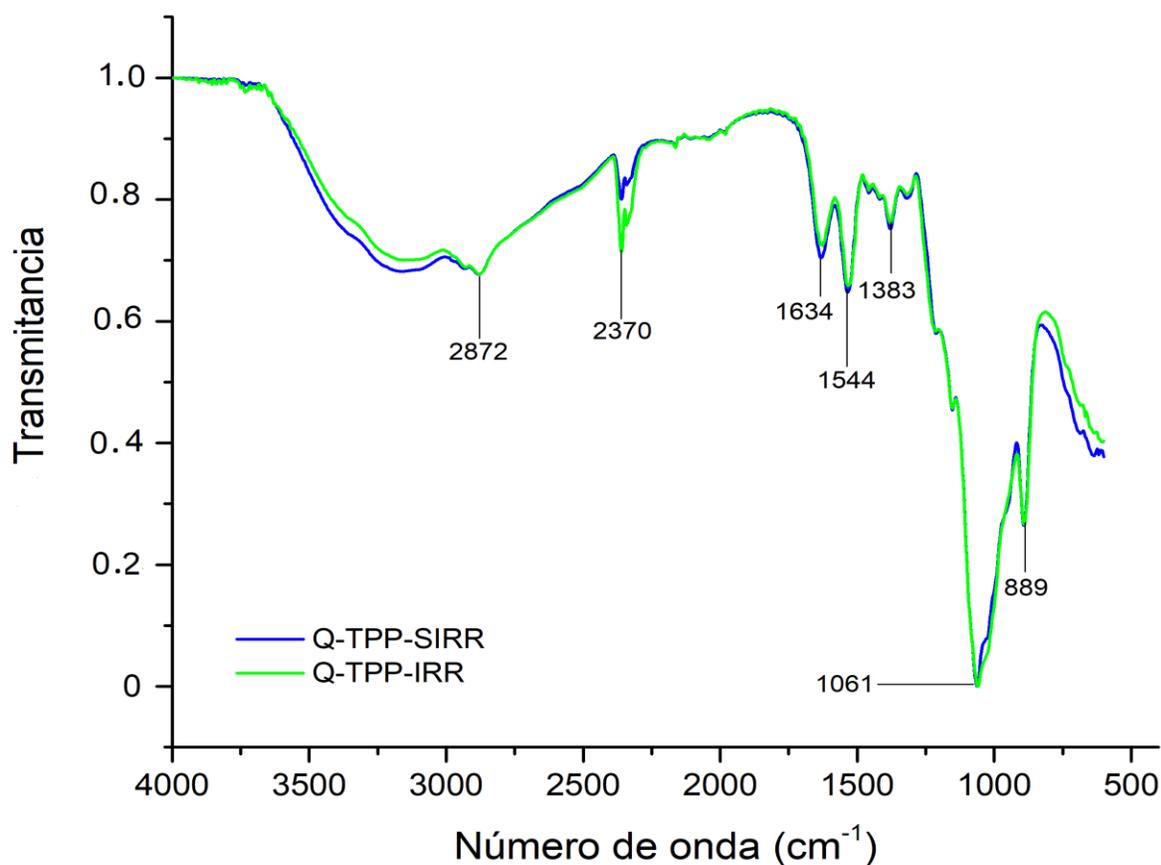


Figura 3.7 Comparación de los espectros de hidrogel sin modificar (Q-TPP-SIRR) y modificado (Q-TPP-IRR)

En la figura 3.8 se presenta una comparación de ambos materiales sorbidos con el colorante en estudio (Q-TPP-SIRR-RJ2 y Q-TPP-IRR-RJ2) en donde las únicas diferencias entre ambos son el estiramiento del grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) en 2370 cm^{-1} y el pico a 889 cm^{-1} correspondiente al grupo aromático del colorante (Buelgariu et al., 2018); en ambos espectros se encontraron bandas típicas del colorante, tales como 1019 cm^{-1} que corresponde a un estiramiento asimétrico de $\text{S}=\text{O}$, a 1152 cm^{-1} el grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) presente en la estructura de dicho colorante y a 670 cm^{-1} el grupo sulfonato (Shabbir, 2016), mostrando así la incorporación del colorante en los materiales.

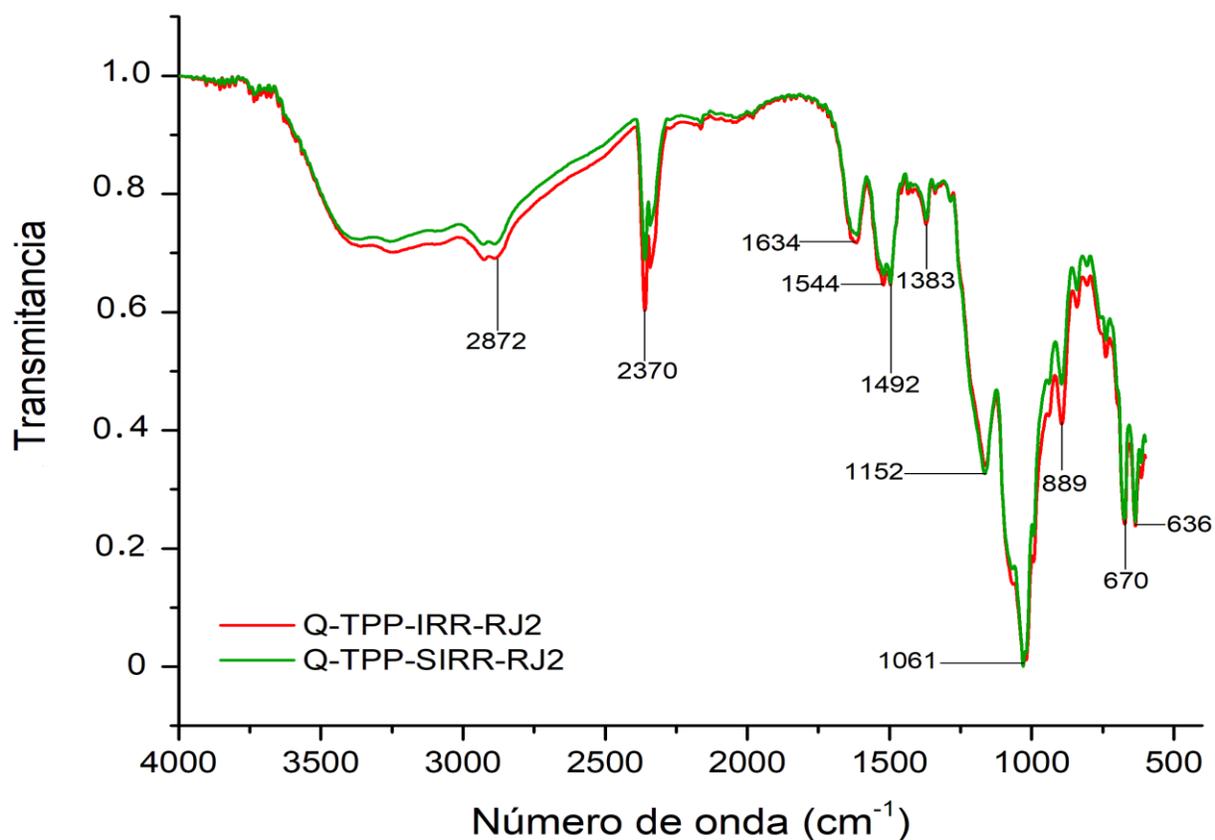


Figura 3.8 Comparación de los espectros de hidrogel sorbido con el colorante RJ2 sin modificar (Q-TPP-SIRR-RJ2) y modificado (Q-TPP-IRR-RJ2)

3.3.4 Determinación del área superficial

Los datos obtenidos del equipo BELSORP-Max respecto al área superficial del material se muestran continuación en la tabla 3.3:

Tabla 3.3 Análisis del área superficial

Material	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen total del poro (m ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
Polvo de quitosano	1.53	2.4E-3	6.31
Hidrogel Q-TPP	74.41	0.15	8.19
Hidrogel Q-TPP-IRR	85.04	0.18	8.71

El área superficial del quitosano en polvo fue de $1.53 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que del hidrogel Q-TPP fue de $74.41 \text{ m}^2/\text{g}$, comportamiento similar fueron reportados por Zhang et al (2019), Hosseinzadeh-Ramin (2018) y Corral et a. (2014) y para el material modificado fue de $85.04 \text{ m}^2/\text{g}$.

Este incremento favorece directamente al proceso de adsorción debido a que los adsorbentes con un área superficial alta, tamaño de partícula pequeño y estructura porosa aumentan la capacidad de adsorción de los adsorbatos (Hosseinzadeh-Ramin ,2018), el diámetro promedio del poro de ambos materiales entra en la clasificación de mesoporos de acuerdo a la definición de la IUPAC y es relevante para la transferencia de masa en el interior de las partículas adsorbentes.

3.3.5 Determinación del porcentaje de humedad

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de las pruebas de determinación del porcentaje de humedad realizadas para las esferas modificadas y sin modificar con PDL; cabe mencionar que las pruebas se realizaron por triplicado y únicamente se muestra el promedio de las mismas.

Tabla 3.4 Resultados del porcentaje de humedad

Número de prueba	Porcentaje de humedad esferas sin modificar	Porcentaje de humedad esferas modificadas
1	93.16	92.48
2	93.25	92.24
3	93.19	92.32

El porcentaje de humedad obtenido en promedio para el hidrogel sin modificar es de 93.2% y el de los hidrogeles modificados tienen en promedio 92.35% indicando así la gran capacidad de retención respecto al contenido de agua aumentando la magnitud del poro del material facilitando la difusión del adsorbato en el adsorbente; estos resultados son cercanos a los obtenidos por

Moreno (2015) quien obtuvo una humedad de 95.08% del hidrogel Q-C y Suárez (2015) de 96.97% para perlas de Q-PVA, ambos materiales sin modificar.

3.3.6 Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero de ambos materiales (modificado y sin modificar) difiere (Figura 3.9), ya que el valor obtenido para las esferas que no fueron irradiadas fue de 5.3, mientras que para las esferas que sí estuvieron expuestas a PDL se obtiene un valor de 4.4; este último valor obtenido supone una protonación del material expuesto al plasma, similar comportamiento se reporta por Moreno (2015) con 7.4 para el material sin irradiar (S-IRR) y 6 para el material irradiado (IRR).

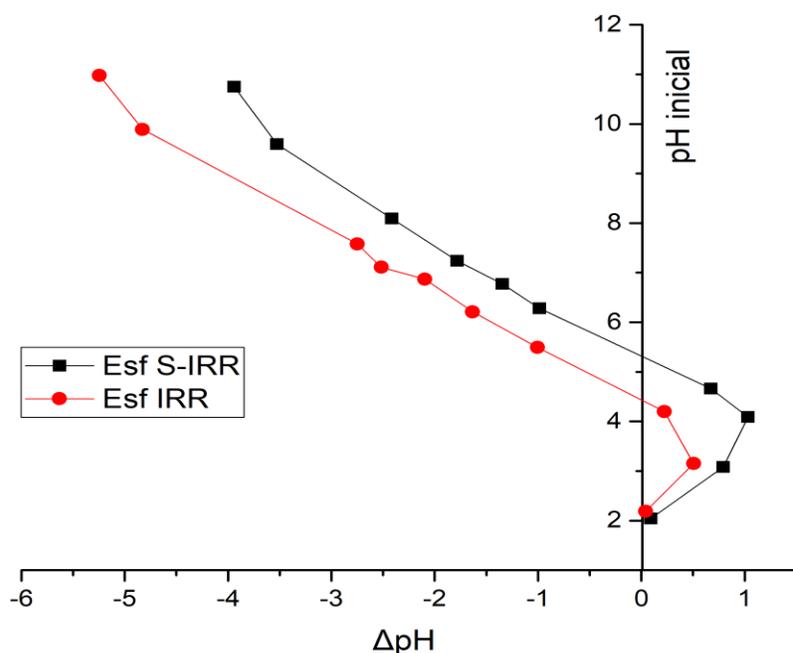


Figura 3.9 Comparación del punto de carga cero del hidrogel Q-TPP S-IRR e IRR

3.4 Pruebas de adsorción del colorante

Con la finalidad de observar el comportamiento tanto del material modificado como no modificado se procedió a realizar pruebas preliminares de adsorción del colorante disuelto y para medir la

concentración residual de las soluciones que estuvieron en contacto con el material (modificado y sin modificar) previamente se realizó una curva de calibración.

El comportamiento de la curva de calibración del colorante rojo No. 2 se muestra en la figura 3.10 y se observa que su tendencia es prácticamente lineal para el rango de concentraciones de colorante seleccionadas, tal y como se esperaba de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer.

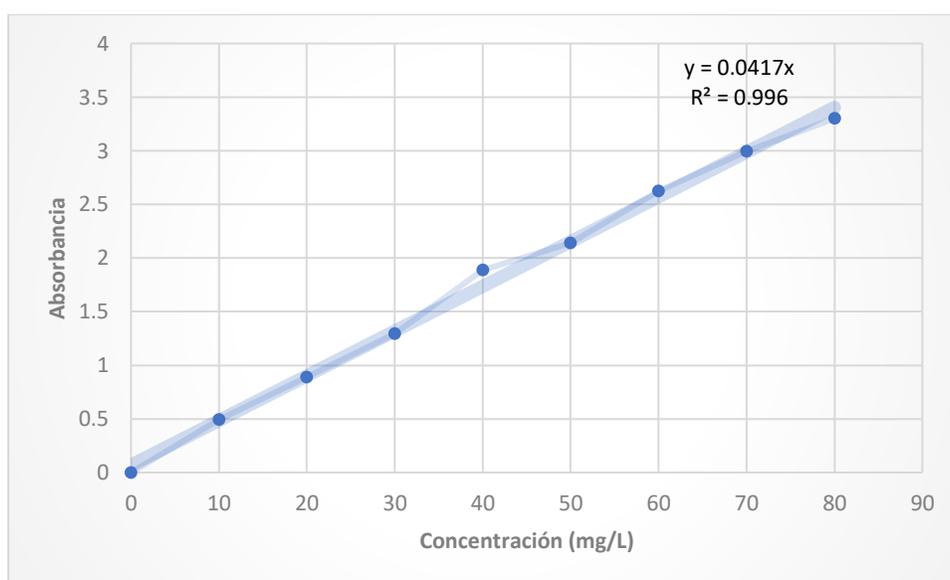


Figura 3.10 Curva de calibración del colorante rojo No.2

3.4.1 Pruebas de adsorción con el hidrogel sin modificar

La primera prueba realizada para los hidrogeles sin modificar fue observar el efecto de pH (se usaron 300 mg del material), en la capacidad de adsorción del colorante, la figura 3.11 muestra los resultados obtenidos

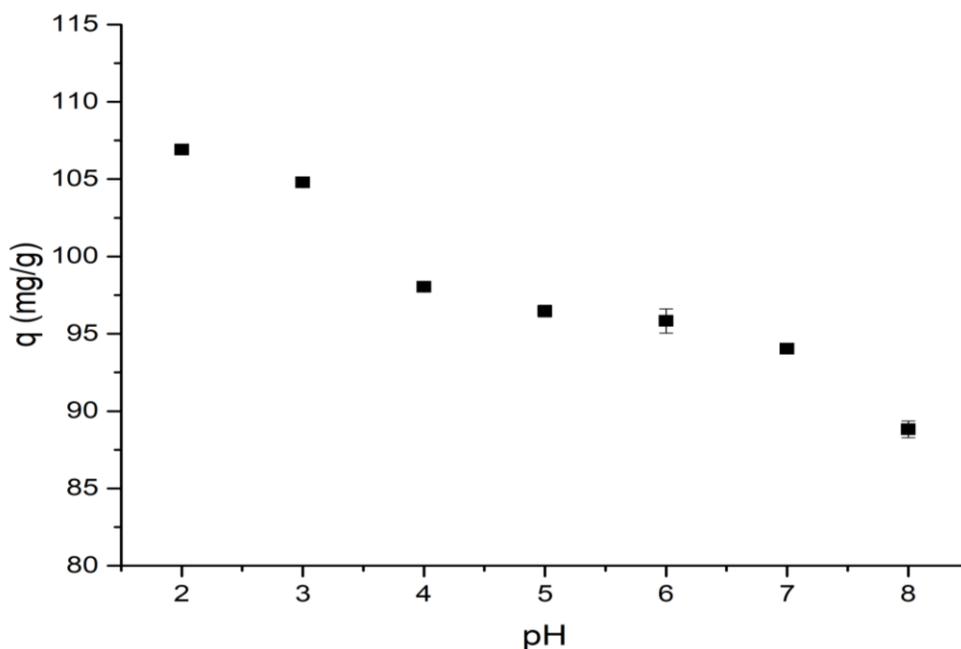


Figura 3.11 Gráfica del efecto de pH del hidrogel Q-TPP S-IRR

En la figura 3.11 se puede observar que la capacidad de adsorción (q) se ve beneficiada en medio ácido, dado el mayor valor de $q=106.9$ mg/g se obtiene en $\text{pH}=2$ y este va decreciendo cuando el medio se va haciendo alcalino obteniéndose un valor de $q=88.8$ mg/g en pH de 8 y esto puede ser visible en la figura 3.12.



Figura 3.12 Soluciones residuales de la adsorción del colorante respecto al efecto de pH de la solución con el hidrogel Q-TPP S-IRR

En la prueba de efecto de pH se observó que el pH 2 presenta la mayor capacidad de adsorción del hidrogel Q-TPP sin modificar, sin embargo, el pH de trabajo seleccionado para todas las pruebas posteriores fue de 6, ya que por norma (NOM-002-ECOL-1996) las descargas de aguas residuales deben de estar en un pH de 5.5 a 10 y este trabajo de investigación busca acercarse a la realidad en este sentido.

Los resultados de la prueba en donde se varió tanto la concentración inicial del colorante (a pH 6) como la masa de adsorbente para ver su efecto en la capacidad de adsorción del colorante, se muestran en la figura 3.13.

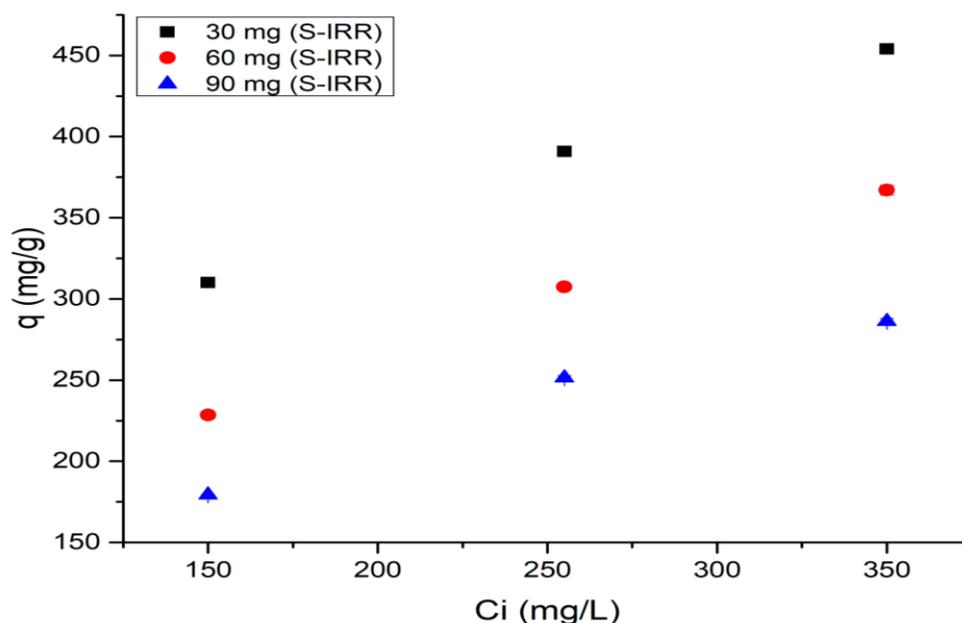


Figura 3.13 Gráfica de la prueba de efecto de la masa del hidrogel S-IRR en la capacidad de adsorción del colorante RJ2.

Se observó que a mayor masa del hidrogel y menor concentración del colorante en estudio, la capacidad de adsorción del colorante se reduce y a mayor concentración del mismo y menor masa de material dicha capacidad incrementa, los mejores resultados se presentan bajo la combinación de 30 mg de material y 300 mg/L de la concentración de la solución de colorante,

pero para fines de comparación (trabajos realizados dentro de la línea de investigación) se usó como concentración inicial de colorante 255 mg/L y 30 mg. de masa de hidrogel húmedo.

3.4.2 Pruebas de adsorción con el hidrogel modificado

La prueba de efecto de pH (2-8) se realizó a cada lote de hidrogeles modificados bajo diferentes condiciones de PDL, para la condición de 35 volts utilizados para la generación del plasma se obtuvieron los resultados mostrados en la figura 3.14.

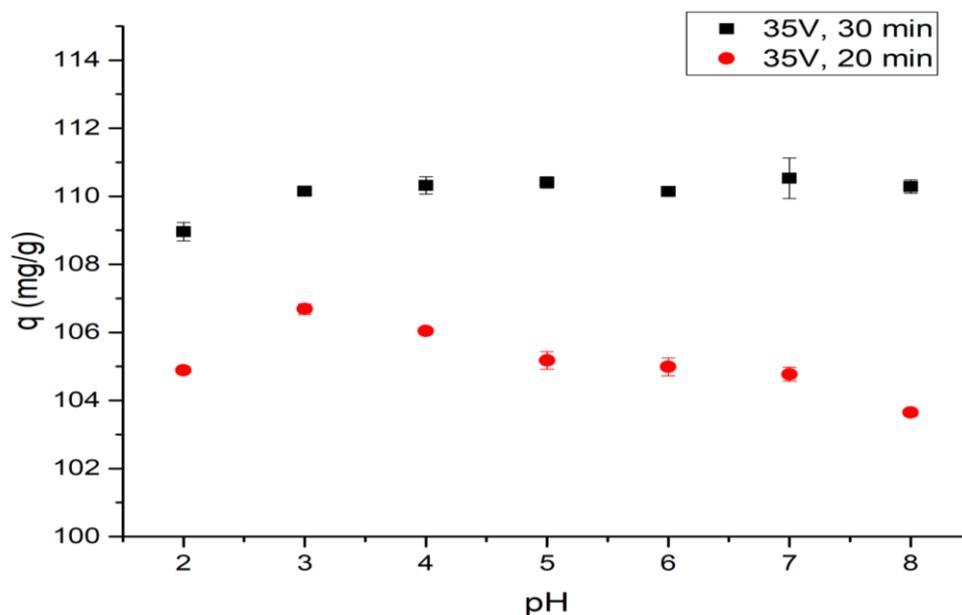


Figura 3.14 Gráfica del efecto de pH para el hidrogel Q-TPP IRR a 35V

En la figura 3.14 se puede observar que el tiempo de exposición de los hidrogeles al plasma es un factor importante y se ve reflejado en la capacidad de adsorción del colorante; con el plasma generado a 35V y variando el tiempo de exposición al plasma se observa un ligero aumento en la q cuando se expone el material 10 minutos más; sin embargo, transcurrido el tiempo de la evaluación de los materiales en la capacidad de adsorción del colorante (48 h) hubo presencia de residuos (en ambos tiempos), atribuido a la degradación de los hidrogeles, por lo que se decidió probar otras condiciones; en la figura 3.15 se observan las soluciones residuales del colorante de la prueba, bajo las condiciones de 35 V y 30 minutos al PDL, el material

modificado bajo esta condición presenta capacidad de adsorción similar a lo largo de los 7 diferentes pHs estudiados, mostrando así a que mayores pH's , mayores capacidades de adsorción de colorante se tienen.



Figura 3.15 Soluciones residuales de la adsorción del colorante respecto al efecto de pH de la solución con el hidrogel Q-TPP IRR a 35V, 30min

Con referencia a los resultados anteriormente obtenidos, se planteó disminuir el voltaje por lo que se eligió usar 20 V e iniciar con un tiempo de 45 minutos y por fines de comparación y referencia con las pruebas anteriores, también se expuso el material a 20 y 30 minutos, cuyos resultados se muestran en la figura 3.16.

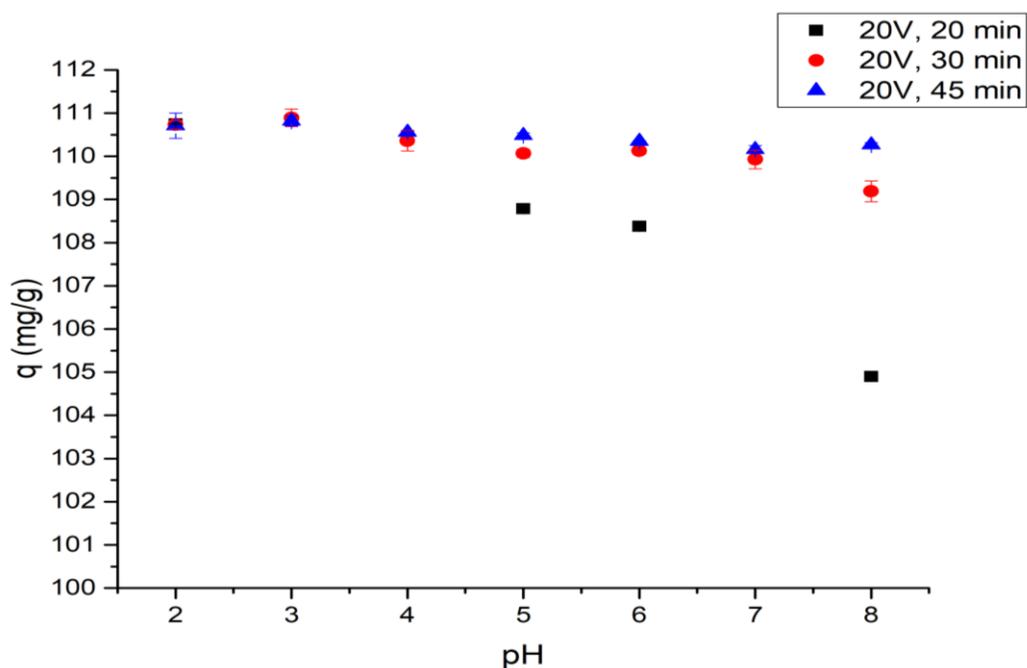


Figura 3.16 Gráfica del efecto de pH del hidrogel Q-TPP IRR a 20V



Figura 3.17 Soluciones residuales de la adsorción del colorante respecto al efecto de pH de la solución con el hidrogel Q-TPP IRR a 20V, 30min

Nuevamente en la figura 3.17 puede observarse la influencia del tiempo de exposición de PDL en la capacidad de adsorción, siendo la de 20 minutos con la de menores capacidades de adsorción se tuvieron, por otro lado, cabe destacar que el material obtenido con este voltaje se presentó más estable a la prueba de efecto de pH de la solución en la capacidad de adsorción,

el material irradiado por 45 minutos mostró ligera presencia de residuos al término de dicha prueba, por lo que se decidió trabajar a 20 V y 30 minutos para pruebas posteriores.

Es importante resaltar que el material irradiado a las diferentes condiciones presenta una mayor capacidad de adsorción en la prueba de efecto de pH en comparación con el material que no se sometió al PDL.

En la figura 3. 17 se muestran las soluciones residuales de la adsorción del colorante al efecto de pH de la solución con las mejores condiciones de modificación obtenida (20V, 30 min).

Establecidas las condiciones óptimas del PDL para el material sintetizado (Q-TPP) se decidió observar la influencia de la concentración de la solución conductora del plasma de sulfato de sodio, por lo que en un inicio se usó 0.2% (con referencia a lo reportado por Went et al.). Este análisis se muestra en la figura 3.18.

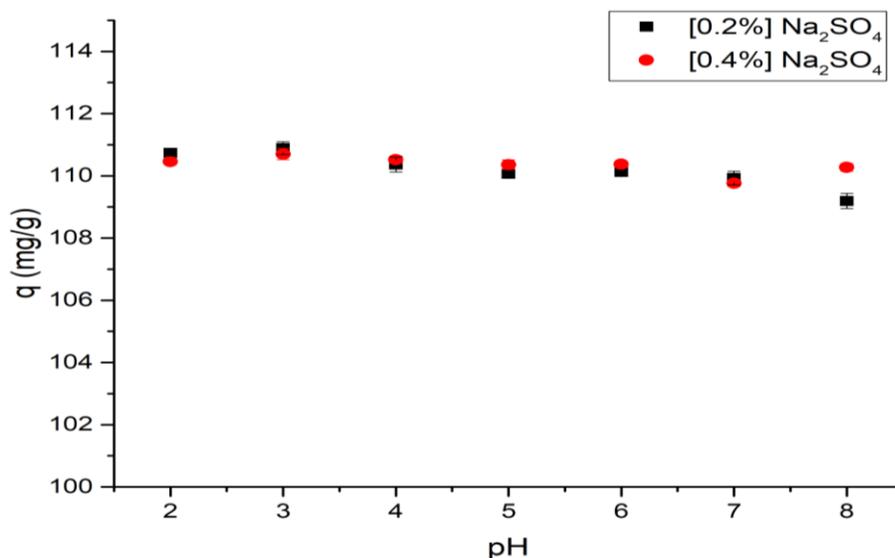


Figura 3.18 Gráfica del efecto de pH en la capacidad de adsorción del colorante usando hidrogeles de Q-TPP IRR a 20V, 30 min, variando la [Na₂SO₄]

Como se observa en la figura 3.18 la influencia del cambio de concentración del sulfato de sodio no es tan evidente transcurridas las 48 horas de la prueba de contacto, sin embargo, se

apreció en el proceso de adsorción que el material irradiado con la solución de [0.4%] mostraba mayor rapidez de adsorción del colorante, tal y como se muestra en la figura 3.19; a razón de ello para las pruebas posteriores se utilizó dicha concentración de solución conductora en el reactor de plasma.

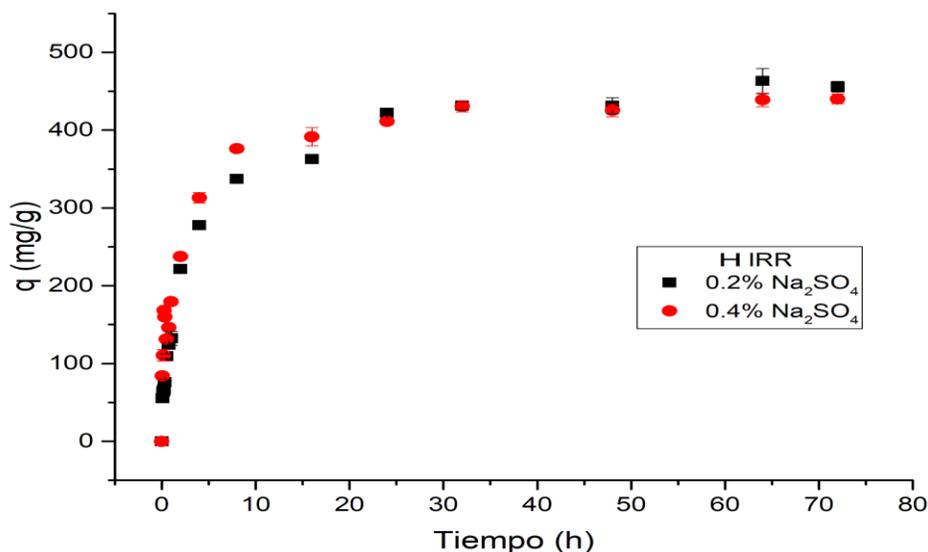


Figura 3.19 Gráfica de la cinética de adsorción del colorante RJ2 mediante hidrogeles de Q-TPP IRR a 20V, 30 min variando la [Na₂SO₄]

La prueba de efecto de la cantidad de adsorbente en la capacidad de adsorción del colorante se realizó con el mejor material obtenido (que no presentaba residuos al final de las pruebas de adsorción en función del pH): 20V, 30 min y [0.4%] de sulfato de sodio, en la figura 3.20 se aprecian los resultados de dicha prueba.

En dicha figura se observa que el comportamiento es similar a que se obtuvo con las esferas sin modificar, ya que la capacidad de adsorción está directamente ligada a la concentración del sorbato y a la masa del adsorbente, por cuestiones de comparación con otros trabajos del grupo de investigación se decidió trabajar con 255 mg/L del colorante y 30 mg de material húmedo.

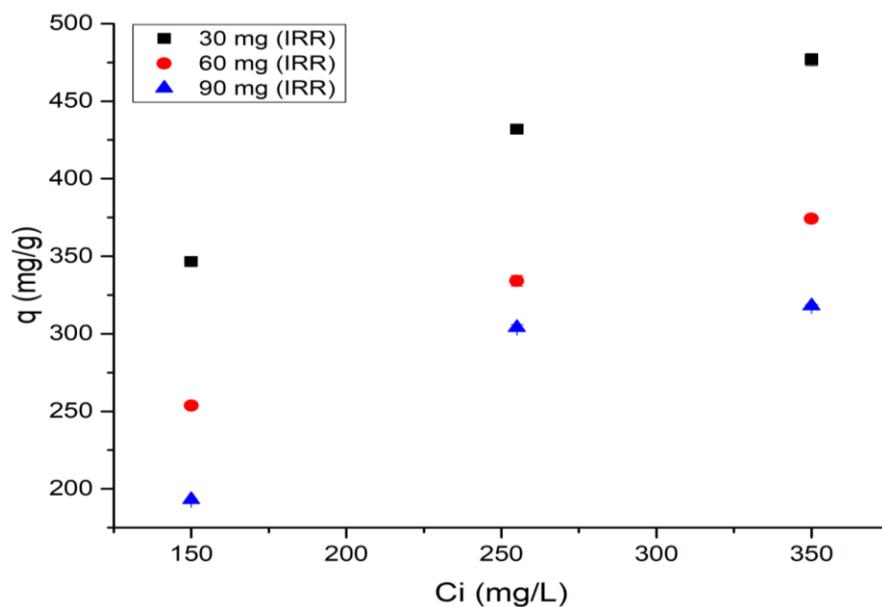


Figura 3.20 Gráfica de la prueba de efecto de la masa del hidrogel IRR en la capacidad de adsorción del colorante RJ2.

3.4.3 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron con una solución de colorante rojo No.2 a 255 mg/L a pH 6, una agitación de 200 rpm, en un intervalo de tiempo de 0 a 72 h y tres diferentes temperaturas (10,30 y 50°C) tal y como se describe en el apartado 2.3.2, los resultados de dichas cinéticas se muestran en la figura 3.21 para las perlas sin modificar, para las perlas modificadas los resultados se aprecian en la figura 3.22.

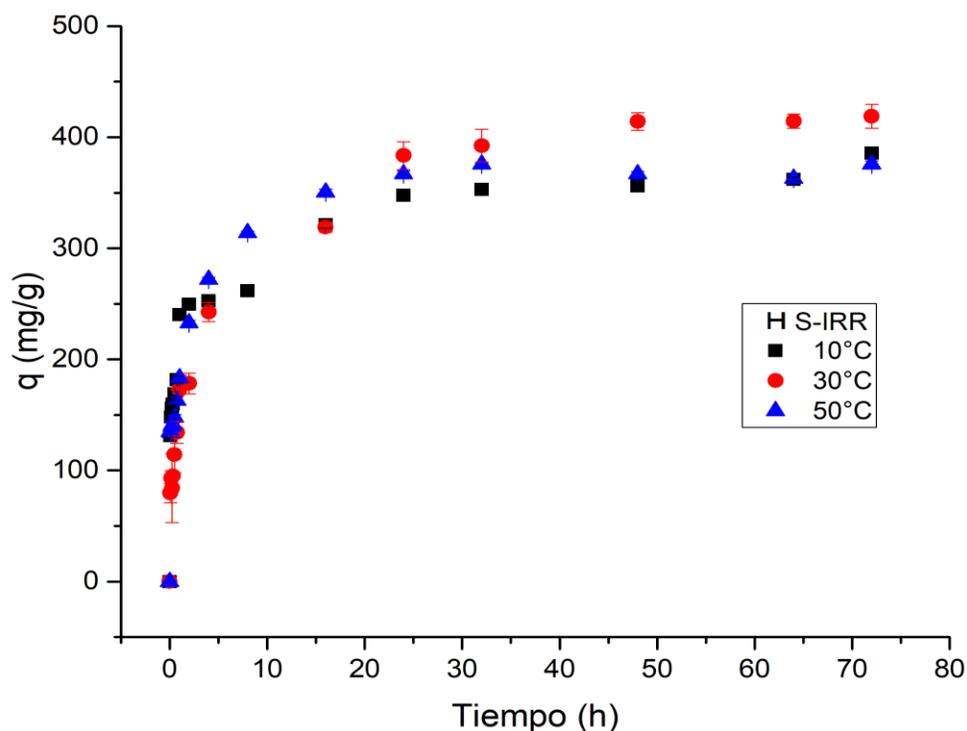


Figura 3.21 Gráfica de la cinética de adsorción del colorante RJ2 a 10,30 y 50°C del hidrogel Q-TPP S-IRR

La figura 3.21 muestra la cinética de adsorción del colorante con el hidrogel Q-TPP sin modificar y puede observarse que la temperatura si tiene influencia en la remoción del colorante, siendo 30°C la que presenta el mayor valor de $q=392.39$ mg/g en comparación con 10°C de $q=353.06$ mg/g y 50°C de $q=375.6$ mg/g,; la velocidad de adsorción se ve beneficiada por el incremento de temperatura puesto que la rapidez de adsorción a 50°C del colorante es superior en comparación con 10°C, por otra parte la temperatura tiene un efecto nulo para alcanzar el tiempo el equilibrio del material sin modificar, ya que dicho equilibrio es de aproximadamente de 32 horas para las tres temperaturas de estudio; el pH en la cinética no varió más de 0.17 unidades para este material.

La temperatura es un factor importante en las perlas modificadas tal y como se muestra en la figura 3.22, ya que el proceso de adsorción del colorante se muestra beneficiado al incremento de la misma, la velocidad de adsorción del colorante es superior para 30 y 50°C en comparación de 10°C y el tiempo para alcanzar el equilibrio a las tres temperaturas difiere, para 10°C dicho

equilibrio se alcanza en un tiempo aproximado de 24 horas con una $q=360.77$ mg/g, mientras que para 30°C el tiempo estimado es de 16 horas con una $q=391.42$ y finalmente para 50°C el equilibrio se muestra a las 8h con una $q=401.916$; el pH en la cinética no varió más de 0.39 unidades para este material modificado.

Los resultados de cinética de adsorción de ambos materiales (IRR y S-IRR) muestran que el exponer el hidrogel al PDL presenta ventajas, tales como la rapidez de adsorción del colorante y el incremento en la capacidad de adsorción del mismo; Moreno et al. reportó que la modificación del hidrogel Q-C con PDL incrementa su capacidad de adsorción del colorante con respecto al no modificado; resultados similares fueron mostrados por Suárez et al. (2015) para el hidrogel de Q-PVA.

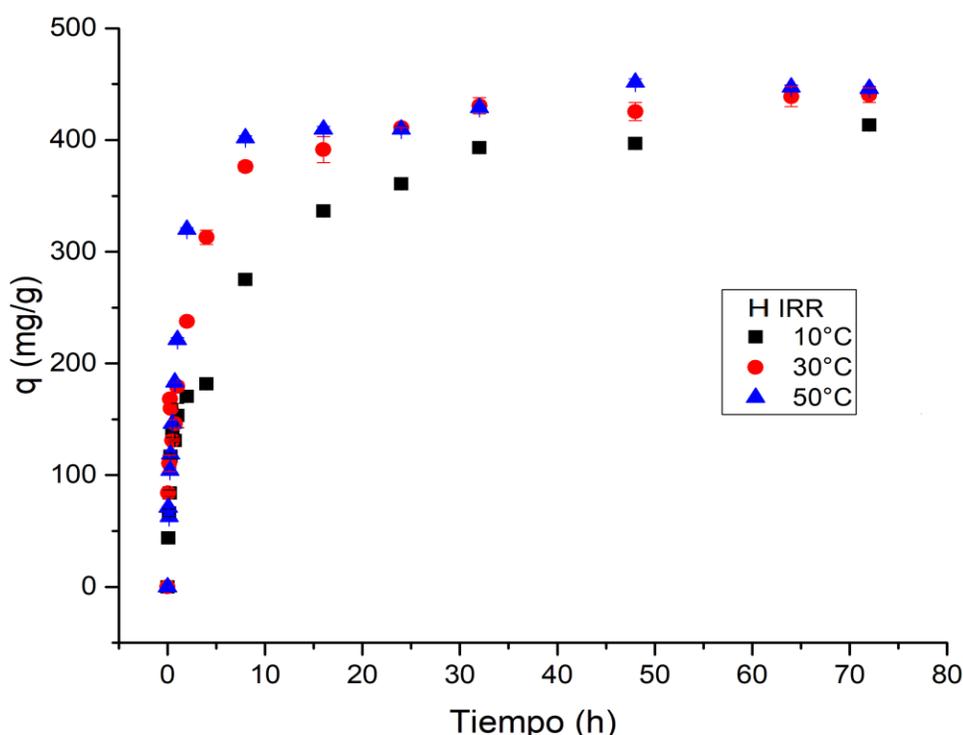


Figura 3.22 Gráfica de la cinética de adsorción del colorante RJ2 a 10,30 y 50°C del hidrogel Q-TPP IRR

Los datos obtenidos de la cinéticas a las tres temperaturas fueron ajustadas a los tres modelos descritos en la parte teórica, en donde se contempla el modelo de Lagergren (pseudo-primer

orden), Ho-McKay (pseudo-segundo orden) y Elovich (todos ellos se describen en el apartado 1.3.1), siendo el modelo de Elovich el que mejor ajuste presentó a los datos de las cinéticas realizadas con el material S-IRR, incluso para las tres temperaturas, esto indicando un posible mecanismo de quimisorción suponiendo que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos.

El ajuste de cada uno de los modelos involucrados puede apreciarse en la tabla 3.5 y la figura 3.23, para las perlas que no fueron modificadas; los valores de q_e obtenidos a las tres diferentes temperaturas en el ajuste al modelo de Lagergren son similares a los encontrados experimentalmente; el valor de k que es la constante cinética de adsorción y que es directamente proporcional a la velocidad inicial de adsorción difieren con respecto a la temperatura, tal y como se observó en la figura 3.21; en el modelo de Elovich, el parámetro α también mostró variación con respecto a la temperatura.

Trabajos reportados en donde removieron el colorante rojo No. 2 como el Dotto et al. (2016), Salen et al (2016) y Moreno et al. (2015) también se ajustaron al modelo de Elovich.

Tabla 3.5 Parámetros calculados de modelos cinéticos de la adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP S-IRR

Hidrogel Q-TPP S-IRR		10°C	30°C	50°C
Lagergren	q_e (mg/g)	319.108	383.21	342.923
	k_1 (min^{-1})	1.823	0.44	1.049
	R^2	0.785	0.903	0.824
Ho-McKay	q_e (mg/g)	334.568	404.46	458.753
	k_2 (g/mg*min)	0.0080	0.001	0.0044
	R^2	0.878	0.947	0.902
Elovich	α (mg/g*min)	9604.659	1168.501	4638.619
	β (g/mg)	0.026	0.017	0.022
	R^2	0.981	0.977	0.969

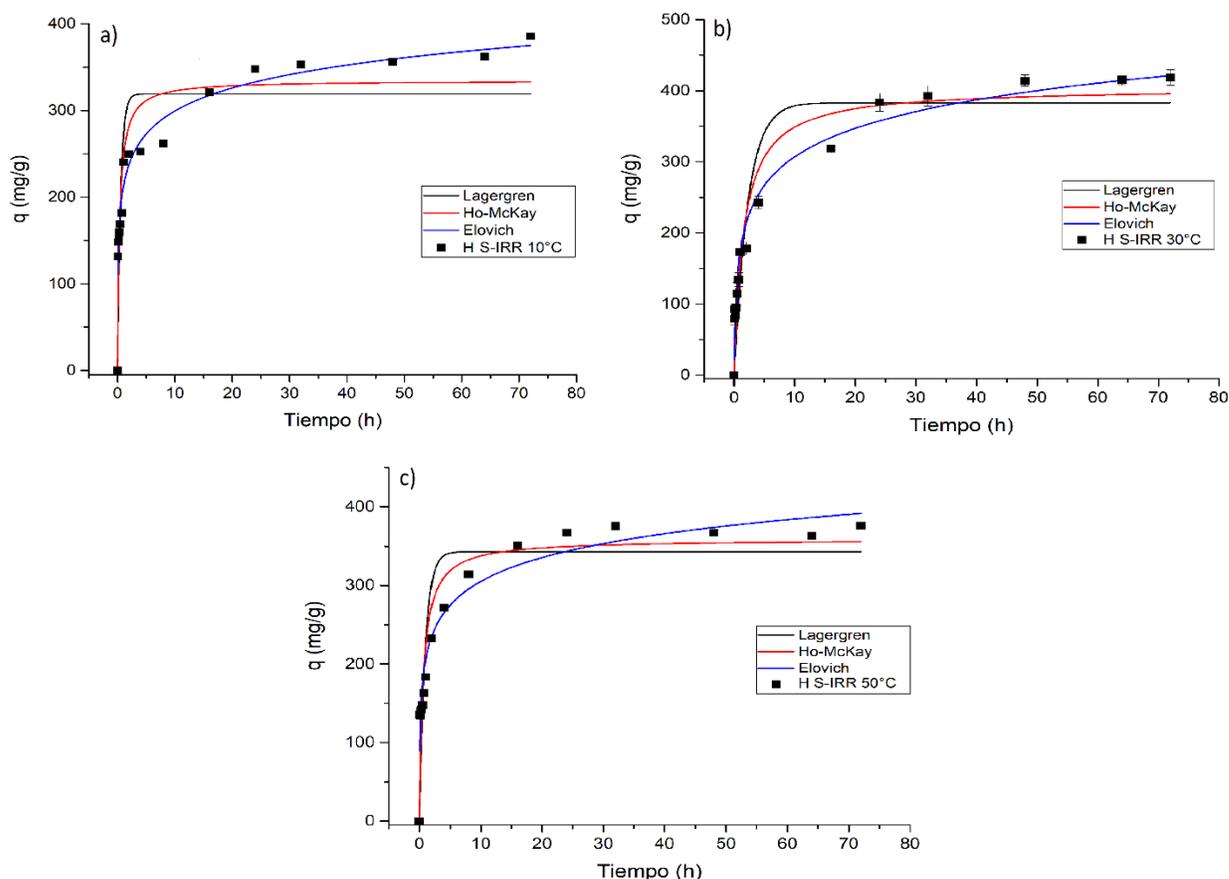


Figura 3.23 Ajuste a los datos experimentales de las cinéticas de adsorción del RJ2 con el hidrogel Q-TPP S-IRR a los modelos de Lagergren, Ho-McKay y Elovich a a) 10°C, b) 30°C y c) 50°C.

El ajuste para las perlas que fueron sometidas al PDL se describe en la tabla 3.6 y gráficamente también puede apreciarse en la figura 3.24; los datos experimentales presentaron mejor ajuste al modelo de Elovich para las tres temperaturas de estudio, sugiriendo que los sitios activos son heterogéneos y asumiendo una diferencia en las energías de activación; los valores de q_e resultantes al ajuste de Lagergren son similares a los obtenidos experimentalmente; los valores de k y α difirieren son respecto a las temperaturas tal y como ve vio en la gráfica 3.22.

El modelo de Ho-McKay presento mejor ajuste tanto para Moreno et al. (2015) y Suárez et al. quienes modificaron su material con PDL para la adsorción del colorante rojo No .2.

Tabla 3.6: Parámetros calculados de modelos cinéticos de la adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP IRR

Hidrogel Q-TPP IRR		10°C	30°C	50°C
Lagergren	q_e (mg/g)	367.258	406.955	418.31
	k_1 (min^{-1})	0.337	0.653	0.778
	R^2	0.871	0.889	0.967
Ho-McKay	q_e (mg/g)	388.891	427.871	443.297
	k_2 (g/mg*min)	0.001	0.002	0.002
	R^2	0.929	0.938	0.989
Elovich	α (mg/g*min)	989.431	2218.297	1771.673
	β (g/mg)	0.017	0.017	0.015
	R^2	0.975	0.968	0.966

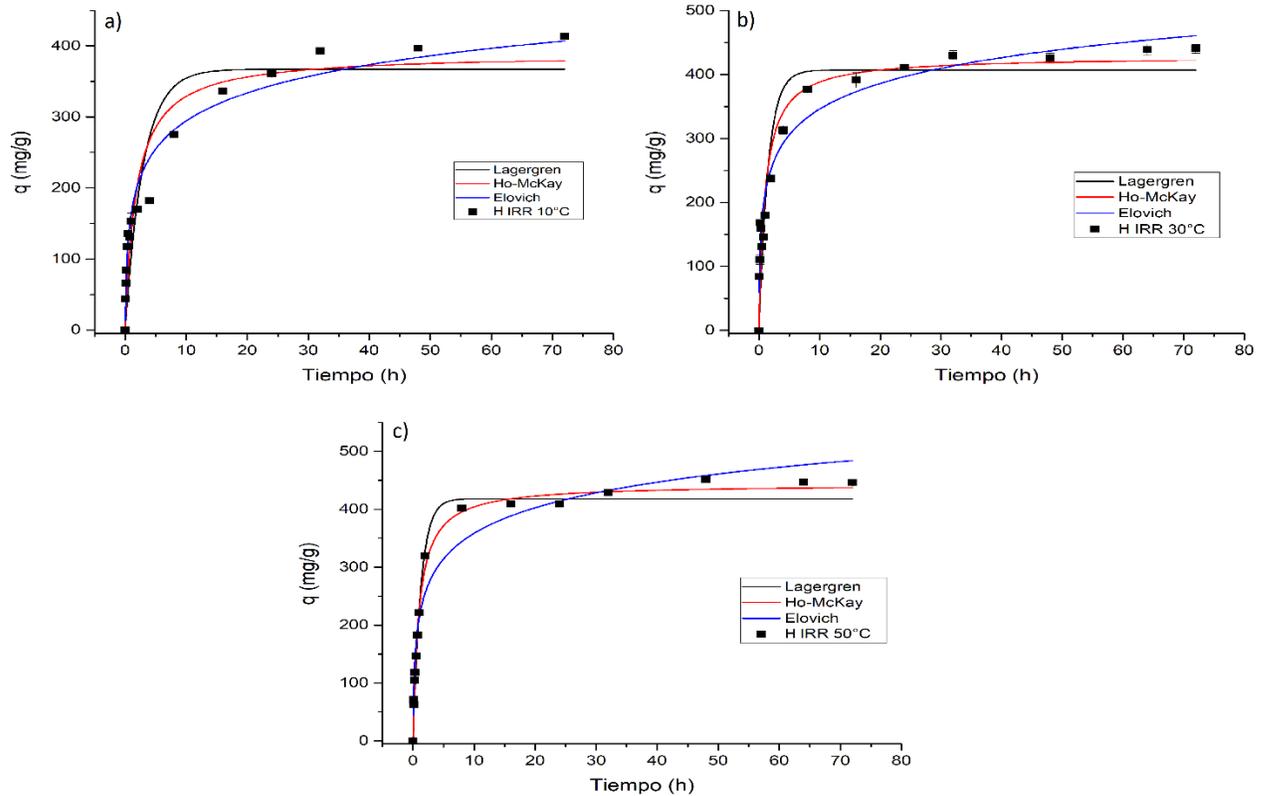


Figura 3.24 Ajuste a los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de rojo 2 con el hidrogel Q-TPP IRR a los modelos de Lagergren, Ho-McKey y Elovich a a) 10°C, b) 30°C y c) 50°C.

3.4.4 Isotermas de adsorción

Para realizar las isotermas de adsorción se usaron 9 soluciones de colorante rojo No.2 de diferente concentración inicial a pH 6, agitación de 200 rpm por 48 horas, tal y como se describe en el apartado 2.3.3. En las isotermas obtenidas para el material sin modificar que se muestran en la figura 3.25 para las temperaturas de 10 y 30°C la saturación del material se alcanza a una concentración inicial de 400 mg/L, mientras que para 50°C el material no muestra el equilibrio en algún punto específico en el rango de las concentraciones iniciales de colorante seleccionadas; de esta manera se percibe que la temperatura si tiene influencia en el proceso de adsorción del colorante, ya que esta incrementa con respecto a la misma.

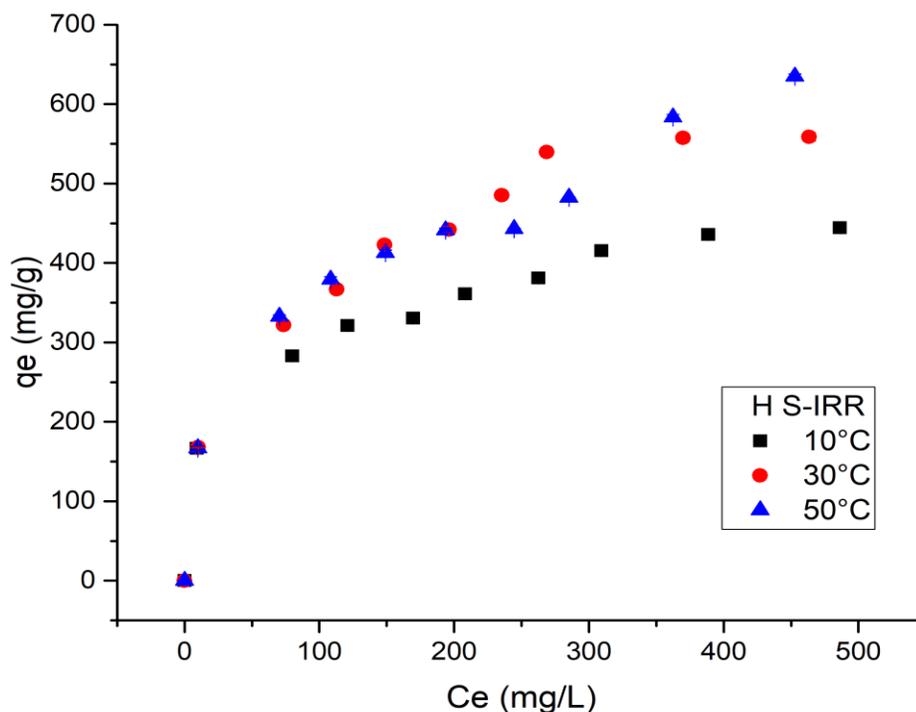


Figura 3.25 Gráfica de la isoterma de adsorción del colorante RJ2 10,30 y 50°C del hidrogel Q-TPP S-IRR

En la figura 3.26 se presentan los resultados experimentales de la isoterma del material modificado, el equilibrio para 10 y 30°C se alcanza a una concentración inicial de 500 mg/L, mientras que a 50°C el equilibrio no puede apreciarse con claridad posiblemente sea porque la saturación máxima del hidrogel este por encima de 600 mg/L; la temperatura influye directamente en el proceso de adsorción del colorante, aumentado respecto a ella.

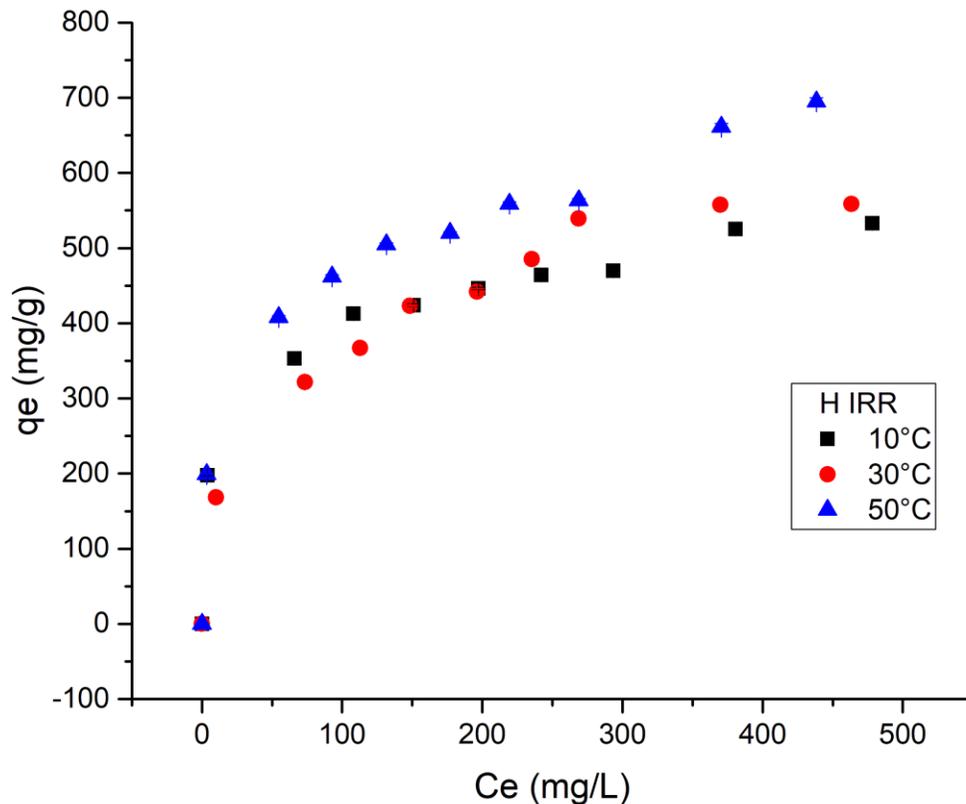


Figura 3.26 Gráfica de la isoterma de adsorción del colorante RJ2 10,30 y 50°C del hidrogel Q-TPP IRR

Los resultados de las isotermas de adsorción muestran nuevamente que la capacidad de adsorción del colorante incrementa en el material que fue modificado con PDL, puesto que la saturación del material se alcanza a una concentración inicial mayor en el hidrogel modificado en contraste con el que no fue modificado.

Resultados con un comportamiento semejante fueron reportados por Moreno et al. (2015) y Suárez et al. (2015) que también expusieron su materia al PDL en su estudio para la remoción del colorante rojo No.2.

Los resultados del ajuste a los modelos de isothermas de adsorción del colorante rojo No.2 para el material sin modificar se presentan en la tabla 3.7, el modelo de Sips muestra el mejor ajuste de los datos para las tres temperaturas, sin embargo, los modelos de Langmuir y Freundlich también se ajustan muy bien a los datos experimentales, indicando así un proceso de adsorción heterogéneo; la figura 3.26 muestran los ajustes para cada uno de los modelos de isothermas para las temperaturas 10, 30 y 50°C respectivamente.

Tabla 3.7: Parámetros calculados de modelos de isothermas de adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP S-IRR

Hidrogel Q-TPP S-IRR		10°C	30°C	50°C
Langmuir	q_m (mg/g)	437.195	637.975	667.911
	k_L (dm ³ /mg)	0.0312	0.014	0.012
	R^2	0.938	0.963	0.932
Freundlich	k_F (mg/g) (dm ³ /g) ⁿ	92.34	84.124	71.390
	n	3.896	3.145	2.860
	R^2	0.996	0.988	0.984
Sips	q_m (mg/g)	988.121	853.802	1705.050
	k_S (L/g)	0.001	0.003	2.6E-6
	β	0.267	0.444	0.509
	R^2	0.996	0.990	0.989

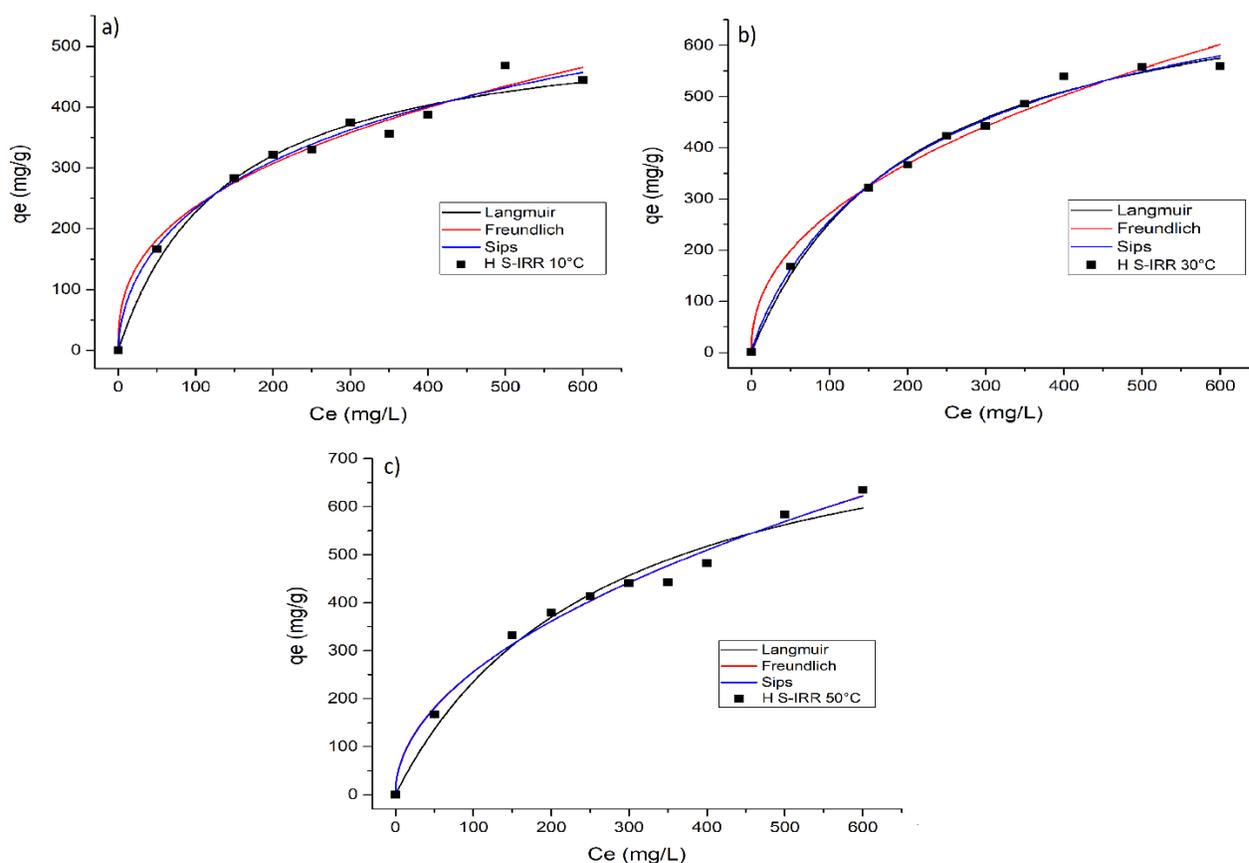


Figura 3.27 Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de RJ2 con el hidrogel Q-TPP S-IRR a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a a) 10°C, b) 30°C y c) 50°C

Los resultados del ajuste a los isothermas de adsorción para el material que fue irradiado se muestran la tabla 3.8 en donde el modelo de Sips presenta el mejor ajuste para las tres temperaturas, sin embargo, los otros dos modelos (Langmuir y Freundlich) también muestran un buen ajuste; el modelo de Sips infiere que es un proceso de adsorción heterogéneo; la figura 3.28 muestran los ajustes de ca una de las temperaturas contempladas.

Investigaciones que han trabajado en la remoción del colorante rojo No.2 reportan que sus datos se ajustaron al modelo de la isoterma de Langmuir, tales como Gao et al. (2013), Salen et al. (2016), Dotto et al. (2016) y Abdellaoui et al. (2017).

Tabla 3.8: Parámetros calculados de modelos de isotermas de adsorción del colorante RJ2 por el hidrogel Q-TPP IRR

Hidrogel Q-TPP IRR		10°C	30°C	50°C
Langmuir	q_m (mg/g)	478.339	500.405	684.44
	k_L (dm ³ /mg)	0.123	0.149	0.025
	R^2	0.934	0.907	0.921
Freundlich	k_F (mg/g) (dm ³ /g) ⁿ	151.628	160.08	145.085
	n	4.882	4.855	3.956
	R^2	0.996	0.988	0.994
Sips	q_m (mg/g)	629.802	776.358	1166.543
	k_s (L/g)	0.008	0.005	0.002
	β	0.231	0.218	0.746
	R^2	0.996	0.986	0.993

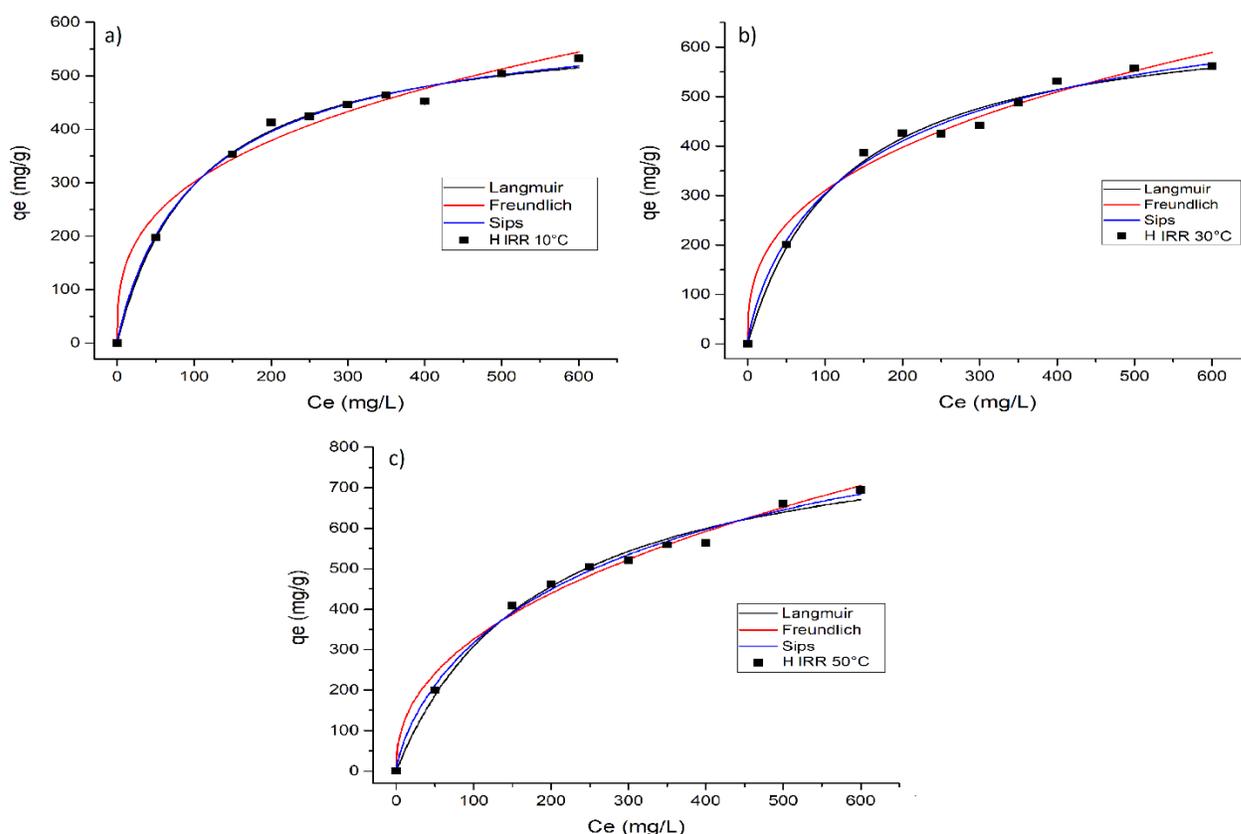


Figura 3.28 Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de RJ2 con el hidrogel Q-TPP IRR a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a a) 10°C, b) 30°C y c) 50°C

La tabla 3.9 muestra investigaciones recientes que han sido reportadas para la adsorción del colorante rojo No.2 usando diversos adsorbentes, en dicha tabla se concentra información crucial, tal como las condiciones y la capacidad de cada uno.

Tabla 3.9: Comparativo de capacidades de adsorción del colorante RJ2 en otras investigaciones

Autor	Artículo	Capacidad de adsorción	Condiciones
Salem et al. (2016)	Adsorción selectiva del colorante amaranto con	$q_{\max} = 38 \text{ mg/g}$ Ajustes de los datos experimentales:	$C_0 = 0.2-24-28 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 9$

	nanopartículas de Fe ₃ O ₄ / MgO	Cinética: Elovich Isoterma: Langmuir	T=30°C m _{adsorbente} = 0.1 g
Dotto et al. (2016)	Desarrollo de un compuesto híbrido de quitosano/bentonita para eliminar colorantes aniónicos y catiónicos peligrosos de los efluentes coloreados	q _{max} =0.9 mg/g Ajustes de los datos experimentales: Cinética: Ho-McKay Isoterma: Freundlich	Co=40 mg/L pH=7 T=25°C m _{adsorbente} = 0.01 g
Bai et al. (2016)	Dinámica de adsorción, modelos de difusión e isoterma de hidrogeles nanocompuestos de poli (NIPAm / LMSH) para la eliminación del colorante aniónico Amaranto de una solución acuosa	q _{max} = 362.1 mg/g Ajustes de los datos experimentales: Cinética: Elovich Isoterma: Langmuir	Co=40 mg/L pH=7 T=25°C m _{adsorbente} = 0.037 g
Abdellaoui et al. (2017)	Estudio comparativo de la adsorción/desorción de soluciones acuosas del colorante amaranto azo por hidróxidos dobles en capa	q _{max} = 1.6 mmol/g Ajustes de los datos experimentales: Cinética: Ho-McKay Isoterma: Langmuir	Co=0.083 y 6.62 mmol/L pH=4 T=25°C m _{adsorbente} = 0.025 g
	Presente trabajo	q _{max} = 392.39 mg/g(S-IRR) q _{max} = 411.18 mg/g(IIRR) Ajustes de los datos experimentales: Cinética: Elovich Isoterma: Sips	Co=255 mg/L pH=6 T=30°C m _{adsorbente} = 0.030 g

3.4.5 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos obtenidos del proceso de adsorción se muestran en la tabla 3.10 para ambos hidrogeles a las tres diferentes temperaturas.

El comportamiento respecto a la energía libre de Gibbs para las perlas modificadas y sin modificar es muy similar, debido a que todos los valores obtenidos son positivos, indicando un proceso no espontáneo y por lo tanto sugiere agregar energía al proceso de adsorción para que este evolucione.

La entalpía de adsorción de ambos materiales presenta un valor negativo en un rango de -4 a -40 kJ/mol y de acuerdo a Crini et al. (2008) corresponde a una adsorción física; el valor negativo obtenido en la entropía de adsorción orienta a una irreversibilidad en el proceso de adsorción (quimisorción); datos similares fueron obtenidos por Barka et al. (2013) cuyos datos se muestran en la tabla 1.6.

Tabla 3.10: Parámetros termodinámicos calculados para el hidrogel Q-TPP S-IRR e IRR

Material	Temperatura (K)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)
Hidrogel Q-TPP S-IRR	383	11621.4309	-12438.2526	-85.0806
	303	13420.7672		
	323	15015.5201		
Hidrogel Q-TPP IRR	383	10942.52946	-10682.2640	-76.0138
	303	12129.0982		
	323	14013.7451		

CONCLUSIONES

De las dos metodologías propuestas para la síntesis del hidrogel se eligió trabajar con la metodología de Sánchez- Duarte (2012) dado que fue con la que se obtuvo una mayor capacidad de adsorción del colorante rojo No.2 ($q=106.9$ mg/g) en comparación de Józwiak et al. (2017) ($q= 80.7$ mg/g) bajo condiciones de agitación de 200 rpm, temperatura de 30° C por 48 h.

La cantidad de quitosano utilizada para la síntesis del hidrogel en este trabajo fue modificada respecto a la cantidad inicial de quitosano reportada por Sánchez- Duarte (2%) (2012) para obtener mayor rigidez (al tacto) en los hidrogeles, quedando de 4%.

El material sometido a PDL mostró residuos de hidrogel al final de la prueba de efecto de pH en las condiciones de 35 V, 60' y 30' por lo que se probaron diferentes condiciones, encontrándose como óptimas 20V, 30', [0.4%] de Na₂SO₄.

El punto de carga cero para el material S-IRR fue de 5.3 y para el IRR fue de 4.4 indicando que la adsorción se ve favorecida por debajo de este punto.

El porcentaje de humedad (%H) para el hidrogel IRR fue de 92.35% mientras que el S-IRR fue de 93.20% ambos pueden ser clasificados como materiales de alto hinchamiento.

Las micrografías del hidrogel Q-TPP revelaron una superficie lisa con un interior poroso para ambos materiales (S-IRR e IRR), con esta técnica no se observa que la modificación con PDL haya cambiado la morfología interna y externa del material.

El análisis de FTIR mostró las bandas de las perlas Q-TPP en 1523 cm⁻¹ del grupo N-H; la comparación de los espectros del hidrogel IRR y S-IRR no presentan grandes cambios, solo un estiramiento a 2370 cm⁻¹ que corresponde al grupo amino protonado (-NH₃⁺) para el material IRR y ambos materiales que fueron sorbidos muestran a 1152 cm⁻¹ el grupo azo (-N=N-) típico del colorante indicando la incorporación del mismo en la superficie del hidrogel.

El análisis BET mostró que área superficial del hidrogel Q-TPP incremento con respecto al polvo de quitosano en polvo y también reveló que el diámetro promedio del poro fue de 6.31 nm para el polvo de quitosano, 8.19 nm para el hidrogel Q-TPP y 8.71 nm para el hidrogel modificado que corresponde a mesoporos respecto a la clasificación de la IUPAC para las muestras analizadas.

Las condiciones seleccionadas para las pruebas de adsorción tanto del estudio cinético como de las isotermas fueron: 30 mg de hidrogel húmedo, pH 6 de la solución del colorante, 200 rpm y tres distintas temperaturas (10, 30 y 50°C); en las cinéticas se utilizó una concentración inicial de colorante rojo No.2 de 255 mg/L, un intervalo de tiempo de 0-72 horas; para las isotermas se seleccionaron 9 concentraciones iniciales diferentes (50, 150,200,250,300,350,400, 500 y 600 mg/L) y un tiempo de 48 horas.

Las cinéticas indican que el material S-IRR alcanza el equilibrio en 32 horas para las tres temperaturas estudiadas con valores de q_e de 353.06 mg/g para 10°C, 392.30 mg/g para 30°C y 375.6 mg/g para 50°C, por otro lado, los hidrogeles IRR el tiempo de equilibrio es variable con respecto a cada temperatura, siendo de 24 horas para 10°C con una $q=370.77$ mg/g, 16 horas para 30°C con una $q=391.42$ mg/g y 8 horas para 50°C con una $q= 401.91$ mg/g.

El modelo de Elovich presenta el mejor ajuste para los datos cinéticos de ambos materiales (S-IIR, IRR) infiriendo que se tiene un proceso de quimisorción y que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos.

Las isotermas de adsorción muestran una saturación del material sin irradiar en una concentración inicial de 400 mg/L para 10 y 30°C, mientras que para el material irradiado dicho equilibrio se observa en 500 mg/L (en 10 y 30°C), en la temperatura de 50°C de ambos materiales no se aprecia claramente el punto de equilibrio y esto puede ser posible por la formación de multicapas en la superficie del material debido a la energía implícita.

Los datos experimentales se ajustan al modelo de Sips, pero también a Langmuir y Freundlich lo cual sugiere un proceso de adsorción heterogéneo.

Los parámetros termodinámicos para los dos materiales indican que el proceso de adsorción es no espontáneo, sugiriendo agregar energía al proceso de adsorción (energía libre de Gibbs), la entalpía revela un proceso de adsorción exotérmico (valores bajos obtenidos indicando una fisisorción) y la entropía insinúa irreversibilidad (quimisorción) en el sistema por el valor negativo obtenido, concluyendo así que dicho proceso de adsorción es heterogéneo.

BIBLIOGRAFÍA

Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Bouhent, M., Benhamou, A., & Barriga, C. (2017). A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 143, 142–150.

Abram, AP. *Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Pontificia Universidad Católica del Perú, Fondo Editorial, (2004).

Aguilar Sánchez María Rubí. (2015). *Adsorción de colorante azul directo 71 y aminas aromáticas con quitosano*. Tesis de licenciatura. Instituto Tecnológico de Sonora.

Algaba, J.M.I. (2005). *Estudio de la influencia del color en el factor de protección a la radiación ultravioleta*. Tesis, pág. 185-193.

Alvarado-Bonifacio, A., García-Gaitán, B., Hernández-Tenorio, C., GarcíaRivas, J. L., Recillas-Mota, M. T., Zavala-Arce, R. E., ... Soriano-Aguilar, T. (2018). Modification of beads of chitosan and poly(vinyl alcohol) by means of glow discharge plasma for the adsorption of red 2 dye. *MRS Advances*, 3(63), 3869–3874.

Anjaneya, O., Shrishailnath, S. S., Guruprasad, K., Nayak, A. S., Mashetty, S. B., & Karegoudar, T. B. (2013). Decolourization of Amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 79, 64–72.

Arango Ruíz Álvaro, Garcés Giraldo L.F. (2009). *Remoción de colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación*. *Revista Lasallista de investigación*. Vol. 6. No. 2. Pag. 32..

Ávila Romero, A. G. (2015). *Obtención de un hidrogel de quitosano mediante la irradiación con un haz de electrones acelerados, para determinar su aplicación en la adsorción de cromo*. 149 hojas. Quito: EPN.

Bai, H., Zhang, Q., He, T., Zheng, G., Zhang, G., Zheng, L., & Ma, S. (2016). Adsorption dynamics, diffusion and isotherm models of poly(NIPAm/LMSH) nanocomposite hydrogels for the removal of anionic dye Amaranth from an aqueous solution. *Applied Clay Science*, 124-125, 157–166.

Balleño A., Ríos N., Aranda–García F.J., Morales J.A., Mendizábal E., Katime I. (2016). Hidrogeles de alginato–quitosano y alginato–sulfato de quitosano para la remoción de iones cobre. *Revista Iberoamerica de Polímeros*. Volumen 17(5): 255- 256.

- Bangun H, Tandiono S, Arianto A. (2018). Preparation and evaluation of chitosan-tripolyphosphate nanoparticles suspension as an antibacterial agent. *J App Pharm Sci*; 8(12): 147–156.
- Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., & Makhfouk, M. E. (2013). Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 52–60.
- Barros, W. R. P., Franco, P. C., Steter, J. R., Rocha, R. S., & Lanza, M. R. V. (2014). Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 722-723, 46–53.
- Barros, W. R. P., Steter, J. R., Lanza, M. R. V., & Motheo, A. J. (2014). Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, 143, 180–187.
- Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., ... Anastopoulos, I. (2018). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*.
- Can, O., Bayramoglu M. y Kobya M. (2003) “Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pp. 3391-3396.
- Carhuapoma y Santiago (2005). Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 6(4): 333-334.
- Castañeda Diaz J.A (2010). Sistema electrocoagulación- sorción en continuo para remoción de colorantes, verde malaquita y remazol amarillo en solución acuosa. Tesis de licenciatura. UNAM.
- Castellanos, C.S.J. y Tusarma, G.M., (2014) Evaluación fisicoquímica por el método de Adsorción-Coagulación-Floculación para la remoción de colorantes del efluente del área de procesos industriales de la empresa textil CO&TEX S.A.S. Tesis, pág. 25-32.
- Cervantes, F.J. (2008). Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios. *División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación*. Vol (12) 3, pág. 6-20

Chia-Chay, T., Redzwan, G., HongHooi, L., Soon-Kong, Y., Surif, S., & Abdul-Talib, S. (2010). Copper (II) biosorption characteristic of Pleurotus spent mushroom compost. 2010 International Conference on Science and Social Research (CSSR 2010).

Corral Capulín N.G., Zavala Arce R.E. (2014). Estudio de la competencia de sorción de los iones Cu (II) y Cd (II) en criogeles a base de quitosano. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, Estado de México.

Cortázar, M. A., González R. C., Coronel O. C., Escalante L., J. A., Castos R. J., y Villagómez I.(2012) “Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil” Universidad y ciencia pp.189-191

Crini, G. & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog. Polym. Sci. 33: 399–447.

Cruz Ojeda Arturo. (2003). Degradación de colorantes dispersos tipo monoazo a través de un proceso anaerobio/aerobio. Tesis

Dams R. (2007). Plasma deposition of conjugated polymers at atmospheric pressure, Belgica: Editorial UHasselt, 1-5.

Demirbas E., Kobya M., Konukman A.E.S. (2008). Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. 154. 787–794.

Dotto G.L, Rodrigues F.K., Tanabe E.H., Fröhlich R., Bertuol D.A, Martins T.R., Foletto E.L. (2016). Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3), 3230-3239.

E.M. El-Sayed, T.M. Tamer, A.M. Omer & M.S. MohyEldin (2016). Development of novel chitosan schiff base derivatives for cationic dye removal: methyloran gemodel, Desalination and Water Treatment. Journal Desalination and Water Treatment. Volumen 01:1-2.

Elovich, S.Y., Larinov, O.G. (1962). Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk. 2, 209–216.

F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. (2009) Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, Chem. Eng. J. 150 366–373.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616–645.

Filippone Giovanni, Gentile Gennaro, Ambrogi Veronica. (2017). Chitosanhydrogelsembeddinghyper-crosslinkedpolymerparticles as reusable broad-spectrumadsorbentsfordyeremoval. *CarbohydratePolymers*.

Foo K.Y., Hameed B.H. (2010). Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156. 2–10. Malaysia.

Freundlich H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57

Gallardo E., Maioco S., Francois N. (2014). Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita. *Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles*.

Gao, H., Kan, T., Zhao, S., Qian, Y., Cheng, X., Wu, W., ... Zheng, L. (2013). Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 83–90.

García Asenjo Natalia. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Tesis doctoral. Universidad Oviedo. Pag. 8-18.

Gierszewska M., Ostrowska-Czubenko J. (2016). Chitosan-based membranes with different ionic crosslinking density for pharmaceutical and industrial applications. *Carbohydrate Polymers* 153. 501–511. Polonia.

Gierszewska M., Ostrowska-Czubenko J. Chrzanowska, E., (2018). pH-responsive chitosan/alginate polyelectrolyte complex membranes reinforced by tripolyphosphate. *European Polymer Journal*. Polonia.

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5.

González C., Valbuena A., Celis B., Perentena L., Colina M. (2015). Degradación oxidativa de quitosano con peróxido de hidrógeno. *Revista Iberoamerica de Polímeros*. Volumen 16(1): 43-44.

Gupta V.K., Ali I., Suhas, Mohan. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 265. 257–264. India.

Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T. A., Nayak, A., Agarwal, S., & Sikarwar, S. (2012). Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering: C*, 32(1), 12–17.

Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., & Trari, M. (2018). Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*.

Hawari, A., Khraisheh, M., & AlGhouti, M. A. (2014). Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study. *Chemical Engineering Journal*, 251, 329–336.

Health B 76 (4) (1998) 183-191.

Herrera Barros A. P., Acevedo Morantes M. T., Castro Hoyos M.I., Marugo Ospino L.J., (2016). Preparación de nanopartículas de quitosano modificadas con alginato de sodio con potencial para la liberación controlada de medicamento. *Revista EIA, Colombia*. Edición especial No. 3.

Hidalgo J.L., Miranda S.P. (2015). Síntesis de esferas de quitosano y quitosano–tio₂ impresas molecularmente para la adsorción del Hg (II) y degradación fotocatalítica del rojo de metilo para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Iberoamerica de Polímeros*. Volumen 16(1): 69-70.

HO, Y. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689

Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. (1996). Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. *Water SA* 22, 219–224.

Ho, Y.S.; McKay, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Journal of Environment Science*

Hosseinzadeh H., Ramin S. (2018). removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* 113. 859–868.

Hunger C. 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Editorial Wiley. Primera Edición.

Inglezakis, V. J., Fyrillas, M. M., & Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 224–245.

Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G., & Kazemian, H. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 166–176.

Jenkins A.D., Kratochvíl P., Stepto R.F.T., Suter U.W. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). En: *Pure and Applied Chemistry*, 1996:2287.

Jóźwiak T., Filipkowska U., Szymczyk P., Rodziewicz J., Mielcarek A. (2017). Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *Reactive and Functional Polymers*. Polonia.

Kuo C.Y., Wu C.H., Wuc J.Y. (2008). Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*. 308–315. Taiwan.

Lagergren, S., (1898). Zur theorie Der Sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1–39.

Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). New models for kinetics and equilibrium homogeneous adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 112, 289–297.

Liao, H., & Wang, Z. (2018). Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu₂O microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 1088–1095

Martínez Martínez María Teresa. (2016). *Desarrollo y aplicaciones de hidrogeles para la administración y liberación modificada de fármaco*. Tesis doctoral. Universidad de Valencia.

Martins A. F., Oliveira D.O., Pereira A.G.B., Rubira A.F., Muniz E.C. (2012). Chitosan/TPP microparticles obtained by microemulsion method applied in controlled release of heparin. *International Journal of Biological Macromolecules* 51. 1127– 1133. Brazil.

Max Jorge C.S., Valderrama Negrón A.C., (2013). *Estudio de liberación controlada de antocianinas a partir de películas de quitosano despolimerizado y reticulado con tripolifosfato de sodio*. Lima, Perú.

Moreno Puebla J.I., Hernández Tenorio C., Zavala Arce R.E. (2015). Evaluación de la adsorción del colorante rojo no. 2 en solución acuosa con perlas de hidrogel quitosano-celulosa expuestas a plasma de descarga luminiscente. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, Estado de México.

Morent, R., De Geyter, N., Desmet, T., Dubruel, P., & Leys, C. (2011). Plasma Surface Modification of Biodegradable Polymers: A Review. *Plasma Processes and Polymers*, 8(3), 171–190

Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W. Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane system employing a photodegradation process. 2nd Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA), Polanica Zdroj, Poland, 18–22 September 2005.

Mustafá, T. Y., KantiSen T., Afroze, S., Ang, H.M., (2014). *Advances in colloid and interface science*. Elsevier. Pag. 172-184.

Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., & Zaritzky, N. (2018). Reactive red 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

Piña, F.J. (2007). Decoloración biológica del colorante azul directo 2, en un filtro aerobio/anaerobio. Tesis maestría, UNAM, pág. 8-18.

Ramírez A., Benítez J., Rojas de Astudillo L., Rojas de Gáscue B. (2016). Materiales polimeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB, MET. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 36(2), 108-130.

Ranjbari, S., Tanhaei, B., Ayati, A., & Sillanpää, M. (2019). Novel Aliquat336 impregnated chitosan beads for the adsorptive removal of anionic azo dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 989–998.

Real Felix D., Rodríguez Félix D.E. Estudio de hidrogeles de redes interpenetradas formadas por poli(acrilamida) y poli(ácido- α -glutámico) como un sistema de liberación controlada de teofilina. (2008). Universidad de Sonora, México. Tesis licenciatura.

Rezakazemi, M., & Shirazian, S. (2018). Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: Adsorption modeling. *Journal of Molecular Liquids*

Rhaghavacharya, C. (2010). “Colour removal from industrial effluents a comparative review of available technologies”. *Chem. Eng. World* 32, pp. 53-54.

Rodriguez Carmen, Madeira Luis, Boaventura Rui (2013). "Treatment of textile dye wastewaters using ferrousulphate in a chemical coagulation/flocculation process" *EnvironmentalTechnology* 34 pp. 719-729.

Rohindra D, Nand AV, Khurma JR. (2005). Swelling properties of chitosan hydrogels. Department of Chemistry, TheUniversityofthe South Pacific, Suva, Fiji.

Salem, A.-N. M., Ahmed, M. A., & El-Shahat, M. F. (2016). Selective adsorption of amaranth dye on Fe₃O₄/MgO nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 780–788.

Salzano de Luna Martina, Castaldo Rachele, AltobelliRosaria, Gioiella Lucia,

Sánchez Duarte R.G., Sánchez Machado D.I., López Cervantes J., Correa Murrieta A. (2012). Adsorption of allura red dye by cross-linked chitosan from shrimp waste. *Water Science & Technology*. 65.4. 618-623. Instituto Tecnológico de Sonora.

Santoni1 N., Matos M., Müller-Karger C., Nicola H., Sabino M., Müller A. (2008). Caracterización de hidrogeles de quitosano entrecruzados covalentemente con genipina. *Revista Iberoamericana de polímeros*. Volumen 3 (9).

Sanz T.A. La industria de los colorantes y pigmentos. (2017). <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>.

Shabbir, S., Faheem, M., Ali, N., Kerr, P. G., & Wu, Y. (2017). Evaluating role of immobilized periphyton in bioremediation of azo dye amaranth. *Bioresource Technology*, 225, 395– 401.

Sposito G. 1998. Onpointsof Zero Charge. *Environmental Science &Technology*. Vol. 32, No. 19, 2815-2819.

Steter, J. R., Barros, W. R. P., Lanza, M. R. V., & Motheo, A. J. (2014). Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. *Chemosphere*, 117, 200–207.

Suárez Reyes R., Hernández Tenorio C., Zavala Arce R.E. (2015). Efecto del plasma de descarga luminiscente en la capacidad de remoción de rojo No.2 mediante perlas de quitosano-poli(vinil alcohol). Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, Estado de México.

Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. (2001). The treatmentof pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresour. Technol.* 77, 275–286.

Vacca Jimeno¹ V. A., Angulo Mercado E. R., Puentes Ballesteros D.M., Torres Yépez J.G., Plaza Vega M.E. (2017). Using the microalgae *Chlorella* sp. live suspended in decoloration wastewater from a textile factor. *Prospect*. Vol. 15, No.1. Pág. 93-99.

Verduzco-Navarro, Ilse Paulina, Rios-Donato, Nely, Mendizabal, Eduardo y Katime, Issa. (2016). Remoción de colorante Rojo 40 mediante de perlas de alginato-quitosana y alginato-sulfato de quitosana. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales* 2016, 2-4: 33-43.

Wang Y.Q, Zhang H.M, Tang B.P., (2010). The interaction of C.I. acid red 27 with human hemoglobin in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 100. 76–83. China.

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*, 162-164.

Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang. (2017). Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, *Nature: Scientific Reports*. 7 1–12.

Y.H. Gad (2008). Preparation and characterization of poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid)/Chitosan hydrogel using gamma irradiation and its application in waste water treatment. *Radiation Physics and Chemistry* 77: 1101– 1102

Zhang, W., Li, Q., Mao, Q., & He, G.(2019). Cross-linked chitosan microspheres: An efficient and ecofriendly adsorbent for iodide removal from waste water. *Carbohydrate Polymers*.