SEP SES TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“EVALUACION DE ADSORCION DE COLORANTE ROJO No. 2 EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE HIDROGELES Q-PVA-EGDE MODIFICADAS CON PLASMA DE DESCARGA LUMINISCENTE”

TITULACIÓN INTEGRAL
TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
RAMÍREZ VILLA EMMANUEL
No. CONTROL:
13280523

ASESOR:
DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN

COASESOR:
M. en C. TERESA SORIANO AGUILAR

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, MARZO DE 2020

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

EDUCACIÓN | INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
14 FEB 2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
RECIBIDO

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

Metepec, Edo. de México, 10 / febrero / 2020.

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÌMICA Y BIOQUÌMICA
D.I.Q.B-340-161/2020

ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
PRESENTE

Por este medio le informo a usted, que ha sido liberado el siguiente proyecto para la Opción de Titulación Integral.

Nombre de (la, el) egresad (a, o)	**EMMANUEL RAMÍREZ VILLA**
Carrera	**INGENIERÍA QUÍMICA**
No. de Control	**13280523**
Nombre del Proyecto	**"EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE COLORANTE ROJO No. 2 EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE HIDROGELES Q-PVA-EGDE MODIFICADAS CON PLASMA DE DESCARGA LUMINISCENTE"**
Producto	**TITULACIÓN INTEGRAL: TESIS PROFESIONAL**

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados

A T E N T A M E N T E

"Educación, integridad y ciencia"

DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
ASESORA

M. en C. TERESA SORIANO AGUILAR
COASESORA

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR

DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ
REVISORA

EDUCACIÓN | SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA | TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

M. en C. MARÍA FERNANDA MÁRQUEZ QUINTANA
JEFA DEL DEPARTAMENTO

MFMQ/stt

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

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

Metepec, Edo. de México, 18/febrero/2020

División De Estudios Profesionales
Asunto: Autorización De Impresión De Trabajo Profesional

C. EMMANUEL RAMIREZ VILLA
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la OPCIÓN TITULACIÓN INTEGRAL TESIS PROFESIONAL, con el tema denominado: "EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE COLORANTE ROJO No. 2 EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE HIDROGELES Q-PVA-EGDE MODIFICADAS CON PLASMA DE DESCARGA LUMINISCENTE ". La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

"Educación, integridad y ciencia"

EDUCACIÓN | TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ING. MIGUEL ANGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

MATM/mppd
c.c.p. Archivo.

Agradecimientos

A Dios por darme la vida y enseñarme que el fracaso
es la experiencia que precede al triunfo.

A mis padres por sus enseñanzas de amor
y humildad que llevare toda la vida.

A mi hija Naomi para que aprenda a soñar y trabajar
con disciplina para alanzar sus metas.

A mi esposa por brindarme su apoyo y constancia
en el camino recorrido.

A mis maestros no solo de aula sino de vida que impulsaron
la realización y culminación de este documento.

RESUMEN

Hoy en día la exploración de materiales que sean menos agresivos con el ambiente es una tarea continua en todas las áreas del hacer humano debido a los altos niveles de contaminación presentes en todo el planeta. En particular la mitigación de los contaminantes en cuerpos de agua es uno de los retos más importantes de la era moderna, siendo estos contaminantes en su mayoría residuos químicos utilizados en procesos industriales.

Las aguas residuales producidas por la industria textil contienen más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos, utilizados por la industria de impresión, papel, cuero y plástico. La descarga de estas aguas residuales en los ríos y océanos puede ser muy tóxica para la flora y fauna acuática resultando en la bio-magnificación biológica, lo que conlleva a enfermedades graves en los seres humanos.

La presencia de colorantes en ecosistemas acuáticos es de gran preocupación debido a que suele ser tóxica, mutagénica y carcinógena, además de afectar al equilibrio de la naturaleza; resultando, en la disminución de oxígeno en cuerpos de agua, y baja actividad fotosintética de plantas acuáticas.

Este documento tiene como objetivo conocer el efecto de la aplicación de plasma de descarga luminiscente, proceso que actualmente es utilizado para modificar la superficie de diferentes materiales adsorbentes. El biomaterial de estudio para este caso en específico es un hidrogel hecho a base de biopolímeros, el cual después de la aplicación del plasma, se utilizará para la remoción de colorantes como contaminantes en efluentes líquidos.

.

Cabe mencionar que es importante evaluar condiciones de proceso tales como la cantidad de solución presente en un reactor de plasma y el tiempo de exposición para conocer su incidencia sobre la capacidad de adsorción del material.

Además, se realizaron pruebas a diferentes valores de pH y tiempos de modificación con plasma de descarga luminiscente, con la finalidad de caracterizar el hidrogel al inicio y al final de cada prueba y así conocer su morfología y los grupos funcionales presentes.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Introducción 1

1 Fundamentos 3

1.1 Colorantes 3

1.1.1 Colorantes Azo 4

1.1.2 Colorante Rojo No. 2 5

1.1.3 Colorantes como contaminantes 7

1.2 Remoción de colorantes 7

1.2.1 Espectroscopia UV-vis en la cuantificación de colorantes 8

1.3 Hidrogeles 9

1.3.1 Quitosano 10

1.3.2 Poli (vinil alcohol) 12

1.3.3 Etilenglicol diglicidil éter 12

1.4 Plasma de descarga luminiscente 13

2. Método 17

2.1 Bosquejo del método 17

2.2 Síntesis de esferas Q-EGDE-PVA 17

2.3 Modificación del hidrogel por plasma de descarga luminiscente 21

2.4 Caracterización del hidrogel 23

2.4.1 Determinación del diámetro de las esferas 23

2.4.2 Determinación del porcentaje de humedad 23

2.4.3 Caracterización con espectroscopia infrarroja 24

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido 24

2.5 Experimentos de adsorción del colorante 25

2.5.2 Experimentos de adsorción con hidrogel modificado 26

3. Resultados y discusión 27

3.1. Síntesis de esferas Q-EGDE-PVA 27

3.2. Modificación del hidrogel por plasma de descarga luminiscente 28

3.3. Caracterización 28

3.3.1.Determinación del diámetro de las esferas 28

3.3.2.Determinación del porcentaje de humedad 29

3.3.3.Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier 30

3.3.4.Caracterización con microscopio electrónico de barrido 35

3.4. Resultados de pruebas de pH 37

3.5. Experimentos de adsorción con hidrogel modificado 38

3.5.1.Resultados utilizando un volumen de la solución igual a 90.3 cm^3 38

3.5.2.Resultados utilizando un volumen de la solución igual a 180.6 cm^3 40

3.5.3.Resultados utilizando un volumen de la solución igual a 270.9 cm^3 42

4. Conclusiones 45

5. Recomendaciones 47

6. Fuentes de consulta 48

Introducción

El desarrollo de la industrialización ha provocado impactos sobre el ambiente básicamente por la utilización de los recursos naturales y la generación de residuos. La industria textil, de impresión, papel, cuero y plástico frecuentemente usan colorantes químicos que son tóxicos, los cuales son finalmente vertidos a los cuerpos de agua. Las aguas residuales producidas por estas industrias se caracterizan por su alto contenido en sólidos suspendidos, sales disueltas y materia orgánica, en donde una fracción corresponde a colorantes. Se piensa que la industria textil contribuye en mayor medida a la contaminación del agua con colorantes, debido a que utiliza más de 8,000 tipos de colorantes químicos y la eliminación de los mismos es una ardua tarea (Anjaneyulu, Sreedhara Chary & Suman Raj, 2005).

Los colorantes azo son una clase de contaminantes importantes y su presencia en ecosistemas acuáticos es de gran preocupación, debido a los potenciales daños a la salud asociados con sus propiedades tóxicas, mutagénicas y carcinógenas; además de que afectan al equilibrio de la naturaleza resultando en la disminución de oxígeno en cuerpos de aguas y baja actividad fotosintética de plantas acuáticas como resultado de la coloración del agua. Estos colorantes por su naturaleza aniónica son solubles en agua y resistentes a la descomposición química (Bae, Freeman & Kim, 2006).

El colorante Rojo No. 2, es un colorante azo aniónico muy usado para dar color a fibras naturales y sintéticas, papel, madera, cosméticos, cuero; también se usa en la fotografía y en la fabricación de bebidas. Por su peligro potencial ha sido restringido en varios países como Estados Unidos, Alemania, China y Singapur, y la remoción de este colorante, de aguas residuales es crucial para proteger el ambiente, así como la salud pública (Belmonte, Arroyo, & Vázquez, 2016).

Es importante encontrar una manera efectiva de tratamiento para resolver la problemática de contaminación por colorantes. Existen varios métodos físicos y

químicos; dentro de los cuales, el proceso de adsorción es uno de los métodos más efectivos para la remoción en aguas residuales. En este trabajo de investigación se realizó el estudio de la adsorción de colorante Rojo No. 2 con hidrogel de quitosano polivinil alcohol entrecruzado quimicamente con etilenglicol diglicidil éter y modificado con plasma de descarga luminiscente.

Este trabajo consta de cuatro apartados; en el primero de ellos, se enuncia los fundamentos previos para la contextualización del trabajo, con ayuda de conceptos útiles sobre colorantes, su contaminación en el agua, los daños a la salud y al medio ambiente, el concepto de plasma de descarga luminiscente y la modificación en la capacidad de adsorción del material al aplicarle dicho plasma.

En el segundo apartado se describe el método realizado para la obtención de un material adsorbente que fue sometido a descarga de plasma luminiscente con la finalidad de mejorar su capacidad de sorción, así como las pruebas preliminares a diferentes condiciones, en el tercer apartado se muestra la caracterización del material obtenido, los resultados en la adsorción, su discusión y las conclusiones sobre la investigación realizada.

1 Fundamentos

1.1 Colorantes

Se tiene conocimiento de que el primer uso de un colorante orgánico fue hace 1,804,000 años cuando el azul índigo fue encontrado en los contenedores de las momias de Egipto. Hasta el siglo XIX, todos los colorantes fueron más o menos naturales siendo extraídos de plantas, insectos y moluscos; y fueron generalmente preparados en escalas pequeñas (Gupta & Suhas, 2009).

En 1856 William H. Perkin elaboró el primer colorante sintético mientras trataba de sintetizar quinina, una sustancia utilizada para tratar la malaria. Este colorante se preparó haciendo reaccionar dicromato de potasio con anilina, por lo que fue llamado inicialmente Púrpura de Anilina. Actualmente se le conoce como Mauveína, y es capaz de teñir fibras proteínicas tales como la lana o la seda sin necesidad de mordentado. A partir de ese descubrimiento, se han desarrollado miles de colorantes sintéticos (Rattee & Breuer, 1974).

Actualmente la mayoría de los colorantes textiles utilizados son de origen sintético, poseen una solubilidad alta en agua, además de ser altamente resistentes a la acción de agentes químicos y son poco biodegradables (QUIMINET, 2011).

Los colorantes se componen de sustancias orgánicas que absorben luz a determinadas longitudes de onda. El color causado por sólidos se llama color aparente, mientras que el color causado por sustancias disueltas y coloidales se denomina color verdadero (Crites & Tchobanoglous, 2000).

Las moléculas de los colorantes se componen de dos elementos principales: los cromóforos responsables de producir el color, y los auxocromos los cuales no sólo

complementan el cromóforo sino que también hacen que la molécula sea soluble en agua y aumentan la afinidad para adherirse a las fibras (Gupta & Suhas, 2009).

Entre los colorantes naturales se distinguen los hidrosolubles (solubles en agua), los liposolubles (solubles en grasa) y los minerales. Entre los colorantes artificiales o sintéticos se distinguen los colorantes azoicos y no azoicos. Los primeros deben su color al grupo azo −N=N− conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos (Sánchez, 2013).

1.1.1 Colorantes Azo

Los colorantes azo forman el grupo más grande de colorantes sintéticos y pigmentos con aplicaciones industriales debido a su síntesis relativamente simple y también por su número ilimitado y tipos de sustituyentes. Los colorantes azo, los cuales son compuestos aromáticos con grupos –N=N–, son los más importantes y la más grande clase de colorantes sintéticos usados en aplicaciones comerciales (Kanagaraj, Velan & Mandal, 2012).

Es universalmente sabido que los colorantes azo son los más utilizados y abarcan entre el 65-70% de todos los colorantes producidos. Los colorantes azo pertenecen al grupo de colorantes ácidos que son totalmente solubles en agua; son usados para teñir nylon, acrílicos modificados, lana, seda, papel, cuero y cosméticos (Gupta & Suhas, 2009).

Los colorantes azo se consideran compuestos xenobióticos recalcitrantes a los procesos biodegradativos, debido a su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano (Miranda, 2018). Son resistentes a la biodegradación aerobia en procesos convencionales y bajo condiciones anaerobias se lleva a cabo la reducción del colorante, originando subproductos conocidos como metabolitos (aminas aromáticas), algunas altamente carcinogénicas (Piña, 2007).

Debido a su firmeza, variedad de colores y bajo consumo energético en su producción, los colorantes azo son frecuentemente usados en la industria textil. Estos colorantes son resistentes a la fotólisis y descomposición química, y tienen efectos negativos en la salud humana (Rehman & Afzal, 2015). En la Figura 1.1 se puede ver el grupo funcional azo.

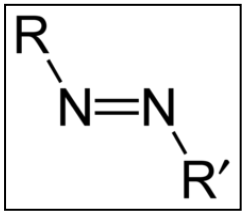

Figura 1.1 Grupo funcional AZO.

1.1.2 Colorante Rojo No. 2

El colorante rojo No. 2 es un colorante tipo azo, su nombre de acuerdo a la IUPAC es trisodio 2-hidroxi-1-(4-sulfonato-1-naftilazo) naftaleno-3,6-disulfonato, también conocido como amaranto, rojo Naftol o rojo rápido. Es muy usado en la coloración de materiales textiles, madera, cuero, papel; en 1970 una investigación rusa reveló sus propiedades carcinogénicas por lo que su uso fue prohibido en muchos países (Rehman & Afzal, 2015).

En la Tabla 1.1 se muestran algunas características del colorante Rojo 2 (amaranto).

Tabla 1.1 Propiedades de colorante Rojo No. 2

Propiedad	**Valor**
Clase	Colorante Azo
Fórmula Molecular	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
Densidad	1.5 g/cm^3
Solubilidad	Soluble en agua, glicerol, glicol

Tiene la apariencia de polvo soluble en agua de color marrón rojizo o rojo oscuro a púrpura y se descompone a 120 °C sin fundir. Puede ser aplicado a fibras naturales y sintéticas, así como a cuero y papel. El colorante amaranto fue, a mediados del siglo XX, hecho de alquitrán de hulla; su nombre fue tomado del grano de amaranto, una planta distinguida por su color rojo y semillas comestibles ricas en proteínas (Adii, Kadhem, Mustafa, Abdulsaheb & Saleh, 2013).

Existe una creciente preocupación por el uso de este colorante porque puede causar toxicidad crónica y aguda. Ha sido establecido que altas concentraciones de colorante amaranto pueden afectar negativamente a la salud humana y animal, causar tumores, problemas respiratorios y alérgicos, así como defectos en el nacimiento de seres humanos. Este colorante es sospechoso de ser mutagénico, carcinogénico y agente genotóxico (Guerrero-Coronnilla, Morales-Barrera, Villegas-Garrido & Cristiani-Urbina, 2014). En la Figura 1.2 se muestra la estructura molecular del colorante Rojo No. 2.

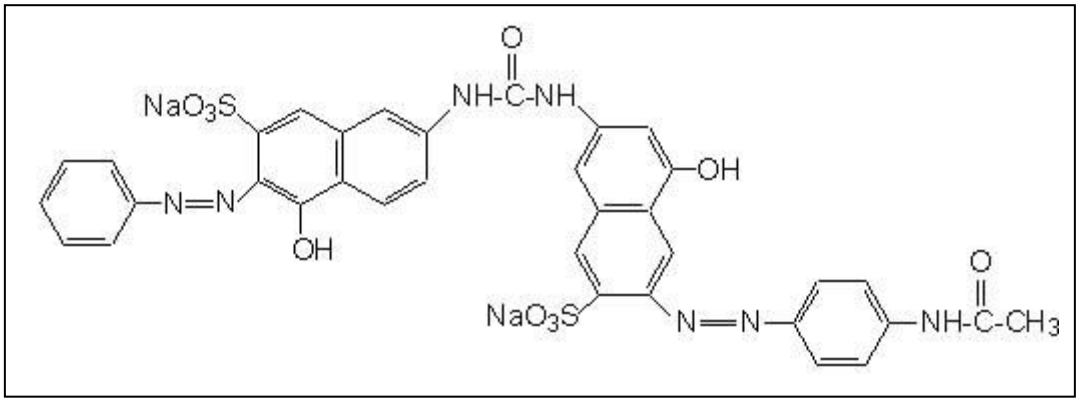

Figura 1.2 Estructura molecular del colorante Rojo No. 2.

Considerando el alto potencial de daño tóxico, la remoción de colorante amaranto de aguas residuales es crucial para proteger el ambiente y la salud pública (Guerrero-Coronnilla, Morales-Barrera, Villegas-Garrido & Cristiani-Urbina, 2014).

1.1.3 Colorantes como contaminantes

La contaminación ambiental es uno de los mayores y más importantes problemas del mundo moderno. La mayoría de los colorantes sintéticos son tóxicos y altamente resistentes a la degradación debido a su estructura química compleja. Está estimado que 280,000 toneladas de colorantes son descargados en efluentes de la industria textil cada año alrededor del mundo. Estos efluentes disminuyen la cantidad de oxígeno disuelto y reducen la penetración de la luz en cuerpos de agua afectando a la fauna acuática y a la actividad fotosintética de la flora acuática (Ali, 2010).

1.2 Remoción de colorantes

Debido a los problemas que causan los colorantes, es importante encontrar una manera efectiva para el tratamiento de efluentes líquidos. Hay muchos métodos reportados para la remoción de contaminantes de efluentes. Los métodos están divididos en tres categorías: biológicos, químicos y físicos. Todos ellos tienen ventajas y desventajas, debido a su alto costo, muchos de estos métodos para el tratamiento de colorantes en aguas residuales no han sido aplicados a escalas mayores en la industria textil y de papel (Miranda, 2018).

Se encuentran publicados numerosos trabajos sobre técnicas analíticas aplicadas a la determinación de colorantes en soluciones acuosas, en ellos se describen técnicas tales como: polarografía de pulso diferencial, espectrofotometría, voltametría, electroforesis capilar, cromatografía de capa fina, cromatografía liquida de alta resolución (HPLC) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) (Rodriguez, Schenone, Sobrero, & Marsilli, 2013).

En la Tabla 1.2 se muestran ventajas y desventajas de los diferentes procesos de remoción (Rodríguez, 2005).

Tabla 1.2 Procesos de remoción (ventajas y desventajas).

Proceso	Ventajas	Desventajas
Coagulación-Floculación	Simple, económico	Alta producción de lodos
Biodegradación	Económicamente atractivo, tratamiento públicamente aceptable	Proceso lento, necesario crear un ambiente óptimo favorable, mantenimiento y nutrición requeridas
Adsorción con carbón activado	Adsorbente efectivo, alta capacidad, produce un efluente tratado de alta calidad	La regeneración es cara y resulta en la pérdida del adsorbente, inefectividad en colorantes dispersos.
Membrana de separación	Remueve todos los tipos de colorantes, produce un efluente tratado de alta calidad.	Altas presiones, caro, incapaz de tratar volúmenes grandes.
Intercambio iónico	No hay pérdida de sorbente en la regeneración, efectivo	No efectivo para colorantes dispersos, restricciones económicas
Oxidación	Rápido y eficiente	Alto costo de energía, químicos requeridos
Oxidación avanzada	No hay consumo de químicos, eficiente para colorantes recalcitrantes	Restricciones técnicas, formación de subproductos
Bioadsorbentes selectivos	Económicamente atractivo, regeneración no necesaria, alta selectividad	Requiere modificaciones químicas
Biomasa	Bajo costo de operación, buena eficiencia y selectividad, no hay efectos tóxicos en microorganismos	Proceso lento, el comportamiento depende de factores externos.

1.2.1 Espectroscopia UV-vis en la cuantificación de colorantes

Esta técnica se fundamenta en la ley de Lambert-Beer donde se establece que la energía de la radiación transmitida disminuye en forma exponencial al aumentar en forma aritmética el espesor del medio absorbente. Las leyes de Lambert y Beer se pueden combinar para obtener una sola ecuación que relaciona el logaritmo de la relación entre la energía incidente y la energía radiante transmitida con la concentración de la especie absorbente y el espesor del medio absorbente como se muestra en la ecuación 1 (Day & Underwood, 1989).

$$A = abc \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde:
A es la absorbancia
a es la absortividad de la especie absorbente
b es el espesor del medio ambiente
c es la concentración de la especie absorbente en la solución

La espectroscopia UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos. La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la misma. La espectroscopia UV-vis, se utiliza para identificar algunos grupos funcionales; el principio de la espectroscopia UV-Vis involucra la absorción de radiación ultravioleta o visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm (Skoog, Holler, Crouch, 2008).

1.3 Hidrogeles

Un gel es una red polimérica tridimensional reticulada capaz de absorber una gran cantidad de disolvente sin disolverse en él debido a los enlaces químicos formados entre sus cadenas y propiedades físicas que presenta. Si el disolvente es agua, el gel se denomina hidrogel (Escalona, 2014).

Los hidrogeles son producidos por una reacción de uno o más monómeros o mediante la asociación de polímeros a través de puentes de hidrógeno o por interacciones electrostáticas. Los polímeros formadores de hidrogeles típicamente contienen grupos

hidrofílicos tales como: -OH, -COOH, -NH_2, -CONH, -$CONH_2$, -SO_3H. Así mismo, estos materiales existen en un estado entre sólido y líquido característico, lo que los diferencía de otros estados de la materia (Escobar, Garcia, Zaldivar, Katime, 2002), (Escalona, Quintanar, 2014).

Los hidrogeles tienen características bien conocidas, como ser hidrófilos, blandos, elásticos e insolubles en agua, además de que se hinchan en presencia de ésta aumentando apreciablemente su volumen mientras mantienen la forma hasta alcanzar el equilibrio físico-químico. Adicionalmente, pueden tener gran resistencia mecánica según el método con el que se obtengan (Arredondo, Londoño, 2009).

1.3.1 Quitosano

El quitosano es la forma N-desacetilada de la quitina y posee propiedades de reactividad y solubilidad, esta última se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, de alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable (Mármol et al., 2011).

La quitina y el quitosano son biopolímeros que en los últimos años han encontrado gran cantidad de aplicaciones, especialmente en la industria alimentaria y en la biotecnología (Harris, 2010).

Las fuentes principales para la obtención de quitina son: el exoesqueleto de muchos crustáceos, alas de insectos, paredes celulares de hongos y algas, entre otros (Lárez, 2006).

Para la producción a nivel industrial de quitosano la fuente principal es la desacetilación química o enzimática de la quitina; sin embargo, las condiciones

específicas de la reacción dependen de diversos factores, tales como el material de partida, el tratamiento previo, y el grado de desacetilación deseado (Lárez, 2006).

Tanto la quitina como el quitosano están formados por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas unidos por enlaces β-(1-4). La diferencia entre la estructura química del quitosano, poli [β-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosa], y la de la quitina, poli [β-(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranosa], radica en el carbono número 2, en donde la quitina posee un grupo acetamida, mientras que en el quitosano ese grupo es desacetilado resultando en un grupo amino. El grado de desacetilación del quitosano, consiste en el porcentaje de grupos amino libres en el quitosano es la característica que permite la solubilidad de la molécula, este va de un 60-75% o más, punto en el cual se vuelve soluble en ácidos orgánicos (Pastor & Higuera, 2004).

La estructura de ambos biopolímeros es presentada en la Figura 1.3.

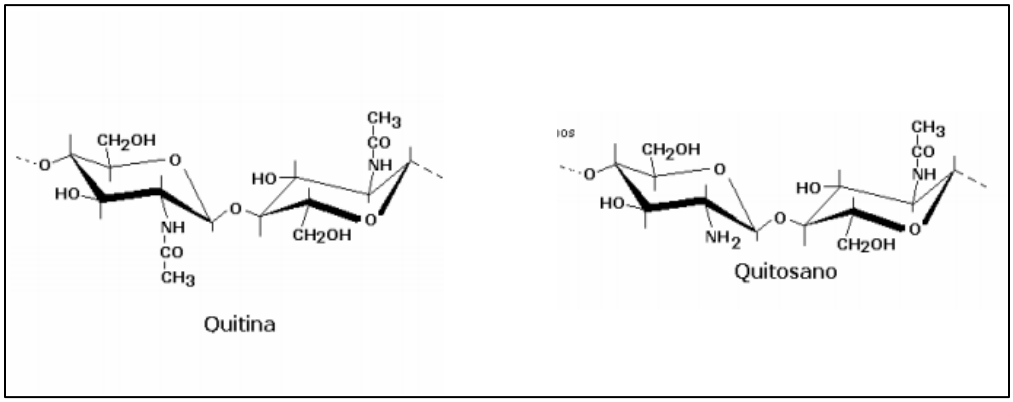

Figura 1.3 Estructura de la quitina y quitosano.

La abundancia de los grupos hidroxilo y amino altamente reactivos en el quitosano, o del grupo acetamida en la quitina, y su tendencia a formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, resultan en la formación de agregados lineales con un amplio grado de cristalinidad. Esto contribuye a la fuerza mostrada por las estructuras y a que sean prácticamente insolubles en agua. La estructura química de estos compuestos influye

también en el peso molecular llegando a alcanzar los 10^6 Daltons (Prashanth, Tharanathan, 2007).

1.3.2 Poli (vinil alcohol)

El poli (vinil alcohol) (PVA), es un material sintético no tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable, que ofrece buena resistencia límite a la tensión, flexibilidad y propiedades de barrera al oxígeno (García-Rivas et al., 2010).

Debido a sus características de fácil preparación, buena biodegradabilidad, excelente resistencia química y buenas propiedades mecánicas, el PVA ha sido utilizado en muchas aplicaciones de biomateriales; dado que el quitosano contiene alto contenido de grupos funcionales amino e hidroxilo, éste puede ser miscible con el PVA debido a la formación de enlaces de hidrogeno (Zhu, et al., 2012). En la Figura 1.4 se muestra la estructura del PVA.

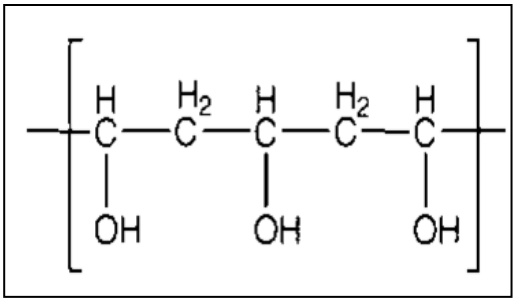

Figura 1.4 Estructura química PVA.

1.3.3 Etilenglicol diglicidil éter

El etilenglicol diglicidil éter (EGDE) es un compuesto que tiene dos grupos funcionales epóxido (éteres cíclicos constituidos por anillos de tres miembros) localizados en ambos extremos de cada molécula (Figura 1.5). Estos éteres son mucho más reactivos que otros éteres, debido a la alta energía asociada a las considerables tensiones que existen en el anillo de tres miembros (Vargas, Acevedo, Lopez, Romero, 2008). Por

otro lado, los epóxidos son reactivos muy versátiles porque pueden reaccionar con una gran variedad de nucleófilos y forman una gran variedad de productos (Yurkanis, 2007).

Cuando se genera una reacción de entrecruzamiento con este tipo de agentes, la apertura del anillo epóxido debe suceder simultáneamente a la reacción. La apertura del anillo y la interacción química con los grupos funcionales amino, carboxilo o hidroxilo puede ocurrir en medio ácido o básico ((Vargas, Acevedo, Lopez, Romero, 2008) (McMurry, 2000).

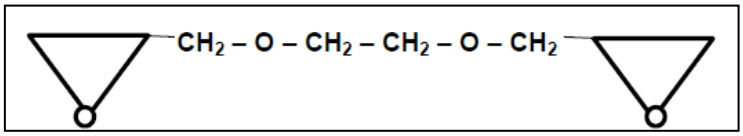

Figura 1.5 Estructura química EGDE.

1.4 Plasma de descarga luminiscente

Actualmente se está familiarizado con tres estados de la materia llamados sólido, líquido y gaseoso; pero en 1879 el físico inglés Sir William Crooks identificó un cuarto estado el cual fue llamado plasma. Es definido como un estado de la materia donde partículas cargadas llamadas electrones y iones reaccionan colectivamente a fuerzas provocadas por campos magnético y eléctricos (Roel, 2007).

Las diferencias entre los cuatro estados de la materia se deben principalmente a las cantidades de energía contenida en las moléculas, entre ellas existe una fuerza de atracción natural, para superar estas fuerzas, es necesario adicionar energía. Cuando el estado de la materia es sólido se debe a que la energía de las moléculas es muy baja para causar un libre movimiento y las moléculas están ordenadas en patrones regulares. Cuando suficiente cantidad de energía es agregada se convierte en un

líquido y ahora las moléculas poseen la energía para romper los patrones rígidos, pero no se pueden mover fuera del campo de atracción de cada uno (Roel, 2007).

La adición de más energía causa que la materia pase al estado gaseoso, en donde las moléculas ahora se pueden mover libremente. En estas tres condiciones las moléculas no poseen una carga debido a que la carga positiva del núcleo de un átomo siempre es compensada por la carga de la nube de electrones alrededor de dicho núcleo (Roel, 2007).

Cuando suficiente energía es agregada al gas, los electrones son capaces de escapar del campo eléctrico creado por el núcleo, en este momento el gas es ionizado resultando en plasma. Como el plasma es altamente energético, reactivo y consiste en iones, electrones y neutrones, se mantiene intacto (Roel, 2007).

En la Figura 1.6 se muestra la representación esquemática de los cuatro estados de la materia.

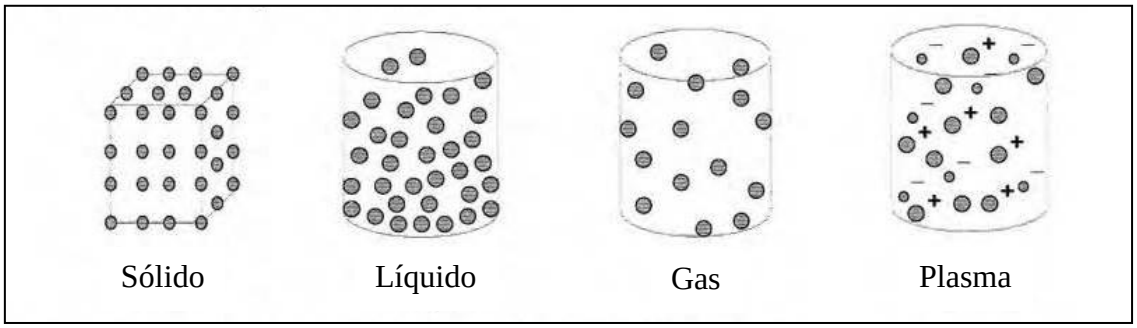

Figura 1.6 Representación esquemática de los cuatro estados de la materia

El grado de ionización puede variar de completamente a parcialmente ionizado. Desde el punto de vista energético se pueden diferenciar dos grupos de plasmas, los plasmas

de fusión o de alta temperatura y los plasmas de baja temperatura o descargas de resplandor (Vazquez, 2004).

Las descargas químicas de plasma reactivo son altamente usadas para modificar las propiedades de superficie de los materiales (Lieberman, 2005). Los tipos de plasma son: no térmico, descarga de barrera dieléctrica, descarga de corona y descarga luminiscente (Wen, Shen , Tong, Yu, 2012).

Entre las diversas técnicas de aplicación de plasma, la descarga luminiscente es ahora considerada como una tecnología de oxidación prometedora debido a su operación estable, bajo consumo energético y su alto rendimiento de oxidación de especies, tales como OH y H_2O_2 (Wen, Shen , Tong, Yu, 2012).

El plasma en agua es ampliamente estudiado para nuevas aplicaciones, entre ellas para el procesamiento de materiales, tratamiento de aguas (incluyendo la esterilización) y para la medición de metales como Zn, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Fe, Mn, entre otros (Mezei, Cserfalvi, 2012).

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

En recientes investigaciones de plasma de descarga luminiscente realizadas a baja presión se han estudiado cátodos en forma de solución acuosa, entre ellos se encuentra el de sulfato de cobre ($CuSO_4$), permanganato de potasio ($KMnO_4$) (Dubinov, L´vov, Sadovoy, Selemir, Vyalykh, 2010) y sulfato de sodio (Na_2SO_4), entre otros (Wen, Shen , Tong, Yu, 2012).

También se ha estudiado el cátodo electrolítico (Mezei, Cserfalvi, 2012) para el cual se tiene un electrodo en un gas, preferentemente inerte y el otro cátodo está inmerso en una solución electrolítica. Esta técnica ha sido utilizada específicamente para la modificación de materiales como el quitosano dando como resultado una mayor capacidad de adsorción de colorantes (Wen, 2012).

2. Método

2.1 Bosquejo del método

El proceso se dividió en tres etapas principales, síntesis, caracterización y adsorción.

En la Figura 2.1 se describen las principales actividades en orden secuencial.

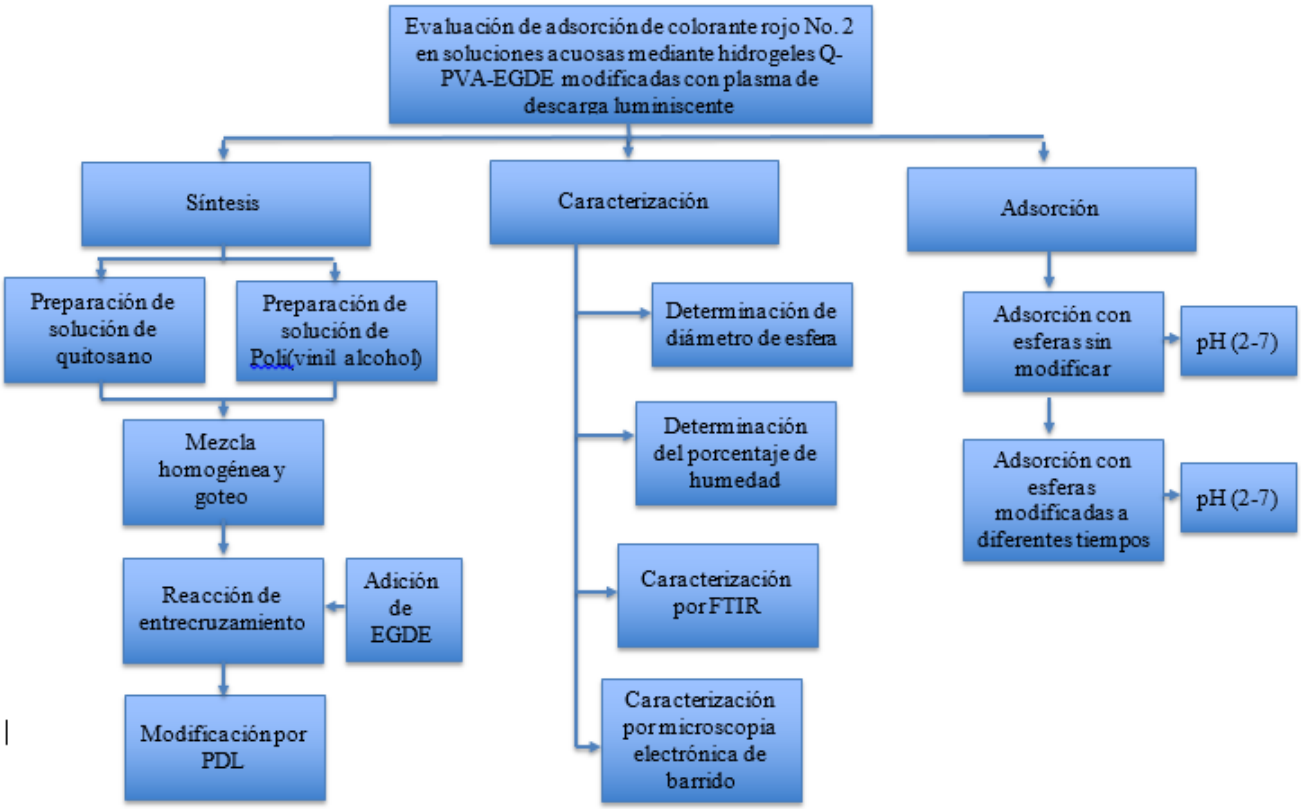

Figura 2.1 Diagrama de bloques del método.

2.2 Síntesis de esferas Q-EGDE-PVA

Para la síntesis de esferas de quitosano y poli (vinil alcohol) (Q-PVA) entrecruzadas químicamente con EGDE, y los experimentos de adsorción, se empleó agua destilada y los siguientes reactivos:

● Quitosano (Q) grado industrial marca América Alimentos con 68% de desacetilación.

● Poli (vinil alcohol) (PVA) grado USP (por sus siglas en inglés *United States Pharmacopeial*) de alta viscosidad marca Golden Bell.

● Etilenglicol diglicidil éter (EGDE) grado industrial marca TCI (Tokyo Chemical Industries).

● Ácido acético glacial ACS marca Fermont al 99.8% de pureza.

● Hidróxido de sodio grado reactivo en escamas marca Reactivos Quimica Meyer.

● Ácido clorhídrico con 36.5% de pureza marca J.T. Baker.

Se realizó la síntesis de las esferas de Q-PVA conforme a lo reportado por Agnihotri, Mukherji, Mukherji, (2012), modificando la concentración de las soluciones, esto con el fin de obtener propiedades físicas y mecánicas superiores. Se preparó una solución de quitosano (3.11% w/v) utilizando ácido acético 0.4 M, a la par se preparó una solución de PVA (10.65% w/v) con agua destilada, ambas soluciones se dejaron reposar por un lapso de 24 horas a temperatura ambiente, para lograr una solución homogénea.

Posteriormente, ambas soluciones se colocaron en agitación a 130 rpm, a temperatura ambiente para quitosano y a 70-75 °C en baño maría para el PVA, durante un lapso de 2 horas con el fin de obtener mezclas homogéneas (Figura 2.2). Ambas soluciones se mezclaron para obtener una mezcla Q-PVA, que se agitó a 130 rpm durante 2 horas más, se midió la viscosidad de la mezcla resultante utilizando un viscosímetro marca Brookfield DV-E modelo LVDE y un spindle s62.

Figura 2.2 Solución de quitosano y PVA en agitación.

A continuación, se procedió al goteo de la mezcla Q-PVA en una solución de NaOH 1 M con agitación, suministrando la solución con una bomba peristáltica marca MasterFlex L/S Cole-Parmer modelo 7535-04 y haciéndola pasar a través de una aguja hipodérmica 21G y una aguja de bloqueo peridural 17G para obtener dos tamaños de esferas, ambas con ángulo de corte de 90°.

Para la solución goteada con aguja 21G se colocó la solución Q-PVA en baño maría a una temperatura de 80°C, y una agitación de 80 rpm con el objetivo de disminuir su viscosidad y para no bloquear la aguja, tal como se muestra en la Figura 2.3. La solución goteada con la aguja peridural 17G se goteó a temperatura ambiente y sin agitación como se muestra en la Figura 2.4.

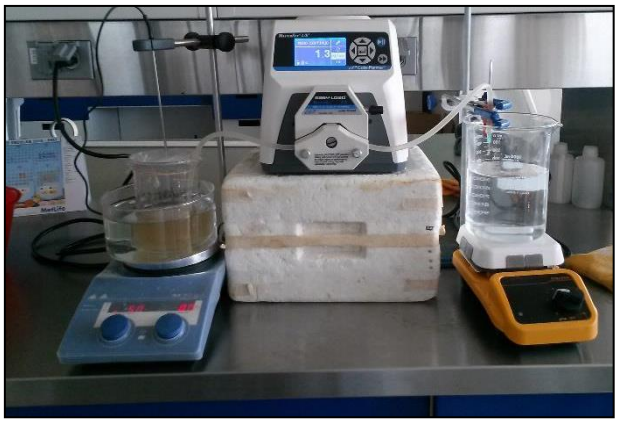

Figura 2.3 Goteo de solución Q-PVA con aguja 21G en baño maría.

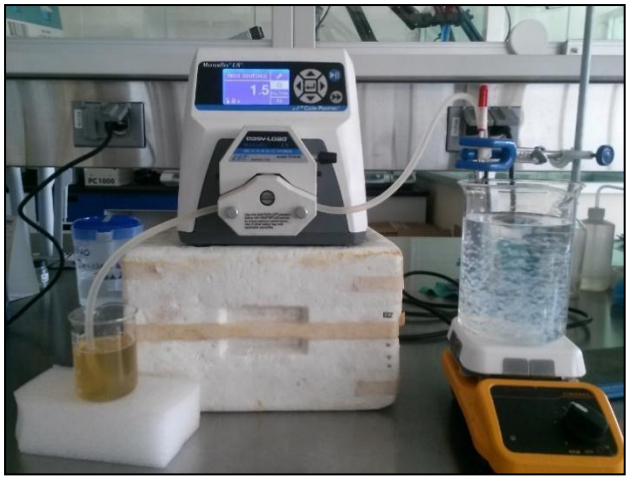

Figura 2.4 Goteo de solución Q-PVA con aguja 17G a temperatura ambiente.

Al término del goteo las esferas continuaron en agitación constante durante dos horas para permitir su maduración (Figura 2.5) y al finalizar se lavaron con agua destilada hasta que el pH del sobrenadante fue igual a 6, las esferas lavadas se conservaron en refrigeración hasta el momento de su entrecruzamiento.

Figura 2.5 Maduración de las esferas en NaOH.

La reacción de entrecruzamiento (Figura 2.6) se hizo utilizando EGDE como entrecruzante y empleando un matraz de bola de doble boca con agitación a 150 rpm, respetando una relación volumétrica de 7 mL de esferas Q-PVA a 25 mL de agua

destilada (pH 12 ajustado con NaOH), a una temperatura de 70 °C controlada; sumergiendo el matraz en un baño de agua con un termocirculador marca PolyScience modelo 7306-AC-1-B-5, con el fin de evitar la oxidación del EGDE se colocó una atmósfera inerte de N_2 y un refrigerante; la reacción tuvo una duración de seis horas.

Figura 2.6 Sistema utilizado para la reacción de entrecruzamiento.

Finalizando la reacción de entrecruzamiento las esferas obtenidas Q-EGDE-PVA se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se lavaron con agua destilada hasta que el pH del sobrenadante fue igual a 6, las esferas se almacenaron en refrigeración hasta el momento de la modificación con plasma de descarga luminiscente.

2.3 Modificación del hidrogel por plasma de descarga luminiscente

Para la modificación de las esferas Q-EGDE-PVA se utilizó un reactor fabricado con vidrio pyrex con un diámetro interno de 9.3 cm y una altura de 10 cm, el cual consiste en un porta muestras metálico que funcionó como cátodo, donde se colocaron 4.5 g de muestra sin exceso de humedad y se inundó el reactor hasta cubrir la muestra con una solución de Na_2SO_4 (2 g/L) acercando el ánodo a una distancia de 0.84 cm de la solución para generar la descarga. Para la operación en batch del reactor (Figura 2.7)

se utilizaron dos fases, la primera compuesta por una solución de Na_2SO_4 y la segunda por aire.

Figura 2.7 Reactor de plasma de descarga luminiscente en operación.

La corriente de descarga necesaria fue generada por dos fuentes, la primera de ellas fue un generador de corriente pulsada de 560 mA con una frecuencia de 5 KHz y un voltaje de 35 V para pasar a la segunda fuente, la cual fue un transformador tipo flyback donde se generó un voltaje cercano a 1 kV. Se varió la altura del cátodo con el fin de modificar el volumen necesario para cubrir la muestra utilizando 90.3, 180.6 y 270.9 cm^3 de solución, pero siempre manteniendo la misma altura entre el ánodo y la solución utilizada.

Se fijaron 3 intervalos de tiempo para la exposición en el reactor de plasma siendo 30, 60 y 90 minutos para los dos diferentes tamaños de esferas obtenidos y los diferentes volúmenes de solución usados en la modificación, permitiendo diferentes condiciones de descarga para los iones positivos generados en el reactor con la finalidad de obtener materiales de diferentes características.

2.4 Caracterización del hidrogel

A continuación, se describen las técnicas empleadas para la caracterización de las esferas Q-EDGE-PVA.

2.4.1 Determinación del diámetro de las esferas

Se midió el diámetro de una muestra aleatoria de 30 esferas de ambos tamaños, obtenidas antes y después del entrecruzamiento, así como antes y después de ser modificadas con plasma, utilizando un Vernier.

2.4.2 Determinación del porcentaje de humedad

Para conocer el porciento de humedad se realizaron pruebas a los dos tamaños de esferas por triplicado antes y después del entrecruzamiento, asi como antes y después de ser modificadas con plasma, las cuales consistieron primeramente en pesar 1 g de muestra sin exceso de humedad en cajas Petri, después fueron llevadas a una estufa durante 1 hora, y se pasaron a un desecador al vacío por un periodo de 12 horas. Se pesaron y se repitió este proceso hasta obtener peso constante. Para calcular el porcentaje de humedad se utilizó la ecuación 2:

$$\%\text{Humedad} = \frac{\text{Wmh} - \text{Wms}}{\text{Wmh}} \text{ x } 100 \qquad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde:

Wmh = peso de la muestra húmeda (g).
Wms = peso constante de la muestra seca (g).

2.4.3 Caracterización con espectroscopia infrarroja

La caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de algún compuesto. Para la lectura de la muestra, ésta fue secada con una liofilizadora marca Christ Beta modelo 2-8LD bajo las siguientes condiciones: -52ºC a 1.4 mbar de presión de vacío por 24 horas.

La caracterización se realizó en un espectroscopio marca Varian modelo 640-IR provisto con el dispositivo de reflectancia atenuada (ATR), para lo cual se colocó la muestra hasta cubrir totalmente el diamante, posteriormente se presionó la muestra con un punzón metálico hasta sentir el cierre de seguridad con la finalidad de garantizar el contacto de la muestra con el diamante. La determinación se realizó con 24 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de frecuencia de 4000 a 500 cm^{-1}.

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido

Se caracterizaron las perlas por el método de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para obtener información de la morfología de la superficie de las esferas. Para la lectura, la muestra se congelo a -171°C sumergiéndola en nitrógeno líquido con la finalidad de realizar una ultra congelación y preservar la estructura de la muestra, posterior ésta fue secada con una liofilizadora marca Christ Beta modelo 2-8LD bajo las siguientes condiciones: -52ºC a 1.4 mbar de presión de vacío por 24 horas.

Las muestras de esferas Q-EGDE-PVA fueron analizadas empleando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JMS-6390LV Scanning Electron Microscope con alta resolución a alto vacío.

2.5 Experimentos de adsorción del colorante

Se utilizaron esferas de Q-EGDE-PVA modificadas y sin modificar para los experimentos de adsorción en sistema por lotes.

Se realizaron pruebas de adsorción por triplicado en viales de vidrio con tapa de baquelita y una capacidad de 15 mL, en los cuales se colocaron 30 mg de esferas en base húmeda y se adicionaron 10 mL de solución de colorante de concentración conocida (Rojo No. 2 con 255 ppm) como se muestra en a Figura 2.8, con diferentes valores de pH de 2 a 7 ajustados con NaOH 0.1 M y 1 M y HCl 0.1 M, se mantuvieron en agitación en un agitador de orbital marca Heidolph modelo Unimax 1010 a 200 rpm y una temperatura de 30 °C, durante 72 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto, los sobrenadantes se analizaron mediante UV-vis para determinar la concentración final de la solución y se procedió a calcular la capacidad de adsorción para cada pH mediante la ecuación 3.

$$\mathrm{q} = \frac{\left(C_0 - C_f\right) V}{m} \qquad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde:

q = capacidad de adsorción (mg/g)
V = volumen de la solución (L)
C_0 = concentración inicial (mg/L)
C_f = concentración final (mg/L)
m = masa del adsorbente (g)

Figura 2.8 Equipo de agitación para pruebas de adsorción.

2.5.1 Experimentos de adsorción con hidrogel modificado

Se realizaron pruebas de adsorción por triplicado para el hidrogel modificado, a tres tiempos de exposición al plasma (30, 60 y 90 minutos) en viales de vidrio, en los cuales se colocaron 30 mg de esferas modificadas en base húmeda y se adicionaron 10 mL de solución de colorante de concentración conocida (Rojo No. 2 con 255 ppm), con diferentes valores de pH de 2 a 7 ajustados con NaOH 0.1 M y 1 M y HCl 0.1 M, se mantuvieron en agitación en un agitador de orbital marca Heidolph modelo Unimax 1010 a 200 rpm y una temperatura de 30 °C, durante 72 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto, los sobrenadantes se analizaron mediante UV-vis para determinar la concentración final de la solución y se procedió a calcular la capacidad de adsorción para cada pH mediante la ecuación 3.

3. Resultados y discusión

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al realizar la metodología descrita en la sección 2, así como la discusión de los mismos.

3.1. Síntesis de esferas Q-EGDE-PVA

Se logró la síntesis de hidrogeles esféricos a través de la mezcla Q-PVA que posteriormente mediante una reacción de entrecruzamiento con EGDE permitió obtener un material eficiente para la remoción de colorante Rojo No. 2 de efluentes líquidos; en la Figura 3.1 se muestran las esferas obtenidas.

Figura 3.1 Esferas de Q-PVA entrecruzadas con EGDE.

Los hidrogeles obtenidos presentaban una apariencia esférica de color blanco traslúcido, resistentes al tacto sin presión, así como a una temperatura de 70 °C y a la agitación. Con base en la información consultada; se encontró que estas características se deben al entrecruzamiento químico.

3.2. Modificación del hidrogel por plasma de descarga luminiscente

Posterior a la síntesis, se modificaron las esferas obtenidas a tres diferentes tiempos de descarga y volúmenes de solución para conocer su comportamiento en la adsorción de colorante a diferentes condiciones de irradiación.

Las esferas modificadas con plasma de descarga luminiscente (PDL) no presentaron cambios a simple vista, no obstante, a mayor tiempo de exposición de descarga de plasma luminiscente se pudo apreciar una mayor fragilidad de la esfera; sin embargo, se modificaron las perlas con la finalidad de aumentar la cantidad de poros presentes en el adsorbente dando como resultado una mayor capacidad de adsorción.

3.3. Caracterización

En esta sección se muestran los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización; para esferas modificadas por plasma de descarga luminiscente y sin modificar, con la finalidad de conocer los grupos funcionales que se encuentran en la esfera y ver la morfología antes y después de la modificación por PDL.

3.3.1. Determinación del diámetro de las esferas

Los diferentes tamaños de esferas obtenidas se presentan en la Tabla 3.1, en la que se presentan los diámetros de las esferas Q-EGDE-PVA Se determinó un promedio de diámetro de las esferas; para conocer el tamaño se utilizó un calibrador Vernier usando el método descrito con anterioridad en el apartado 2.4.1 para clasificar los tipos de tamaño de esfera.

Se tomó una muestra aleatoria de 30 esferas para determinar su diámetro con el Vernier y en la Tabla 3.1 se presentan los resultados promedio obtenidos.

Tabla 3.1 Diámetro de esferas modificadas y sin modificar

Tamaño de esfera		No. de muestras	Rango (mm)	Diámetro promedio (mm)
Chica	Sin modificar	30	1.85-2.3	2.1 ± 0.1
	Modificada	30	1.85-2.2	2.09 ± 0.1
Grande	Sin modificar	30	2.9-3.15	3.1 ± 0.1
	Modificada	30	2.9-3.11	3 ± 0.1

Como se observa en la Tabla 3.1, se logró sintetizar esferas con diámetro promedio de 2.1 mm, las cuales fueron catalogadas como esferas chicas (aguja 21G) y de 3.1 mm que fueron catalogadas como esferas grandes (aguja 17G), además de esto, en la Tabla 3.1 se puede observar que las esferas sufrieron una ligera disminución en su tamaño después de ser expuestas a PDL con un tiempo de exposición de 90 minutos a un volumen de la solución en el reactor de 270.9 cm^3.

3.3.2. Determinación del porcentaje de humedad

En las Tablas 3.2 y 3.3 se muestran los valores obtenidos de porcentaje de humedad para las esferas chicas y grandes de diámetros de 2.1 y 3.1 mm, respectivamente. Se determinó la humedad antes de ser modificadas las esferas.

Tabla 3.2 Porcentaje de humedad de la esfera grande

Peso esfera húmeda (g)	Peso esfera seca (g)	Pérdida de peso (g)	Porcentaje de humedad (%)
1.0072	0.0391	0.9680	96.10
1.0060	0.0405	0.9654	95.96
1.0066	0.0397	0.9667	96.04

Tabla 3.3 Porcentaje de humedad de la esfera chica

Peso esfera húmeda (g)	Peso esfera seca (g)	Pérdida de peso (g)	Porcentaje de humedad (%)
1.0039	0.0389	0.966	96.12
1.0034	0.0368	0.9675	96.32
1.0076	0.0394	0.969	96.10

El promedio de humedad obtenido para las esferas de 3.1 mm y de 2.1 mm fue de 96%, por lo cual es considerado un hidrogel de hinchamiento alto, según lo reportado por Katime, (2003).

3.3.3. Espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier

Esta técnica proporcionó un espectro de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias contenidas en el material, a partir de este espectro fue posible identificar el material analizado.

Se determinaron los principales grupos funcionales de las esferas con un equipo de espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (descrito en la sección 2.4.3); con el fin de verificar si existió algún cambio en los grupos funcionales después de estar expuestos a la descarga de plasma, para esto, se tomaron espectros de esferas modificadas y sin modificar por plasma, así como antes y después de haber sido sometidas al proceso de adsorción.

En la Figura 3.2 se muestra el espectro de esferas con diámetro de 2.1 mm antes de someterse al proceso de sorción, son las esferas sin modificar y modificadas con plasma. En el gráfico se muestran las principales bandas características y la comparación entre esferas modificadas a diferentes tiempos de exposición al plasma, y se pudo observar que entre mayor tiempo de exposición sufre una modificación la

banda correspondiente al enlace O-H, lo que se podría identificar como consecuencia de la larga exposición al plasma.

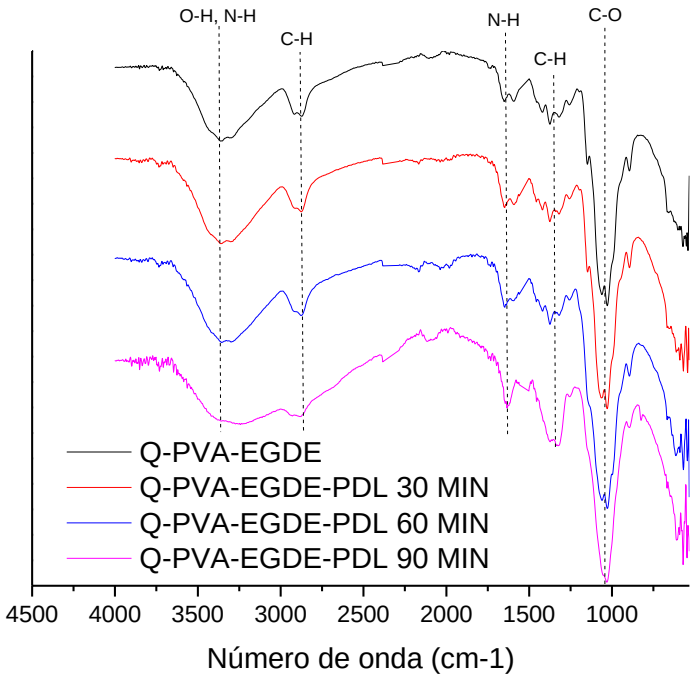

Figura 3.2 Espectros de las esferas de 2.1 mm (sin modificar y modificadas en el reactor con un volumen de 90.3 cm^3) antes de la sorción

En la Figura 3.3 se muestra el espectro obtenido de esferas con diámetro de 2.1 mm después de haber sido sometidas al proceso de sorción, se hace la comparación con esferas sin modificar y modificadas con diferentes tiempos de exposición de plasma, con la finalidad de observar diferencias en las bandas características del material.

Se puede observa un comportamiento similar entre los espectros obtenidos dado que la modificación por plasma después de la sorción ya no es representativa puesto que el colorante rojo No. 2 adsorbido ocasiona que la banda O-H vibre de la misma forma en las muestras, sin embargo, en el rango de 400 – 752 cm^{-1} se generan vibraciones

representativas del S-O debidas posiblemente por la interacción del grupo sulfonato proveniente del colorante con el grupo amino del quitosano.

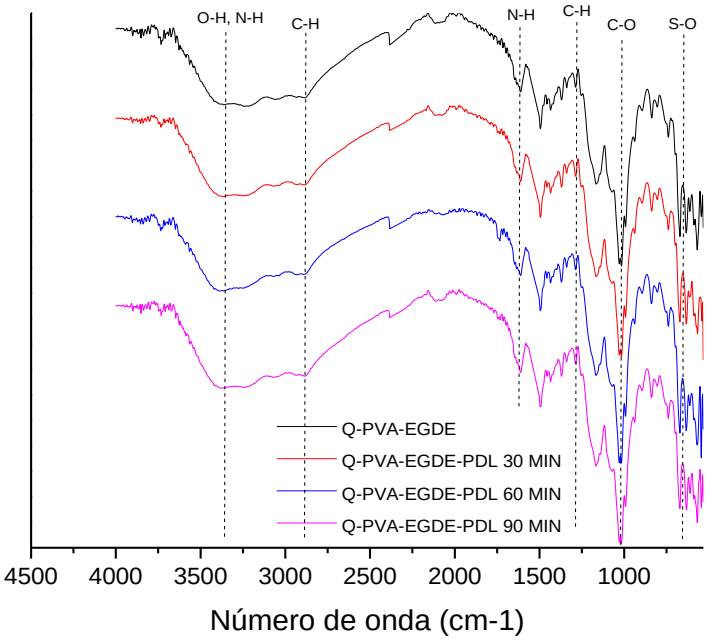

Figura 3.3 Espectros de las esferas de 2.1 mm (sin modificar y modificadas en el reactor con un volumen de 90.3 cm^3) después de la sorción.

En la Figura 3.4 se muestra el espectro de las esferas con diámetro de 3.1 mm antes de ser sometidas al proceso de sorción, se presentan las esferas sin modificar y modificadas por plasma. Se observa el mismo comportamiento que en la Figura 3.2, sufriendo una modificación la banda de O-H debido a la descarga de iones dentro del reactor de plasma.

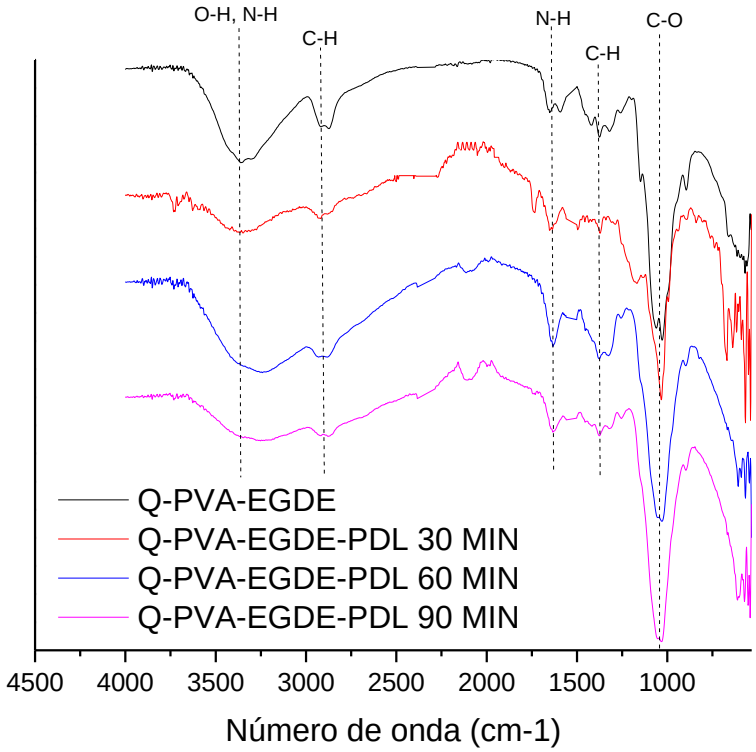

Figura 3.4 Espectro de las esferas de 3.1 mm (sin modificar y modificadas en el reactor con un volumen de 90.3 cm^3) antes de la sorción.

En la Figura 3.5 se observa el espectro de las esferas con diámetro de 3.1 mm correspondiente a las mismas condiciones de modificación que las de la Figura 3.4, resaltando la diferencia en las muestras tomadas después de ser usadas para el proceso de sorción. Se pudo observar un desplazamiento de las bandas en el rango de 3500 – 3200 lo que puede deberse a la interacción del entrecruzante con el grupo amino del quitosano.

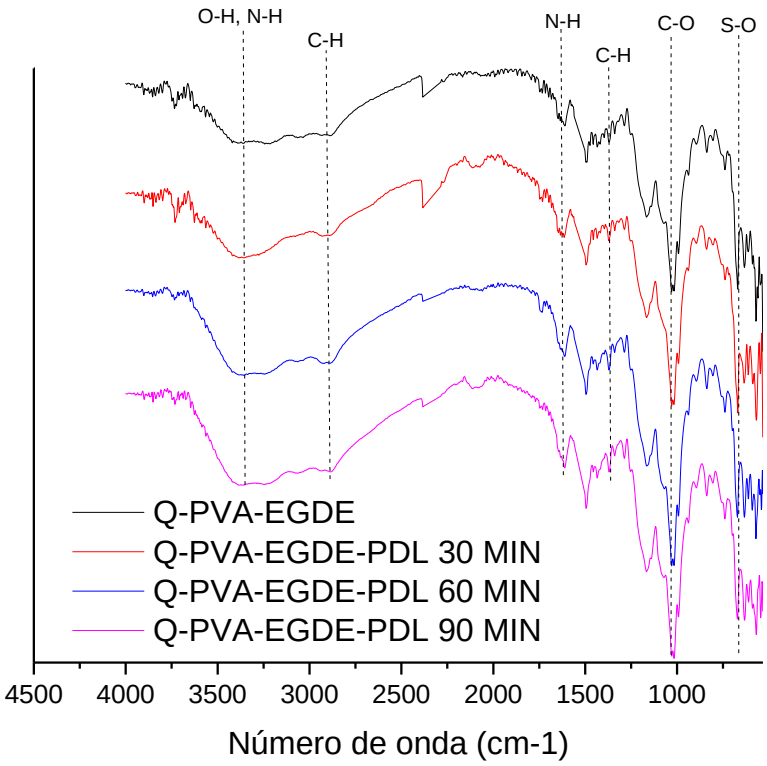

Figura 3.5 Espectro de las esferas de 3.1 mm (sin modificar y modificadas en el reactor con un volumen de 90.3 cm^3) después de la sorción.

Por otro lado, se generaron los espectros correspondientes a un volumen de modificación del reactor de 180.6 y 270.9 cm^3, antes y después de la adsorción, como se hizo para un volumen de 90.3 cm^3, sin embargo, se observa el mismo comportamiento para todos los volúmenes de solución sin encontrar alguna diferencia significativa mediante la técnica de análisis de espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier.

Observando los espectros que se obtuvieron es importante resaltar que ambos tamaños de esfera presentan un estiramiento en la banda que corresponde a O-H derivado de la exposición al plasma antes de ser utilizadas como adsorbente, pero desaparece después del proceso de adsorción al ser una modificación superficial.

En la Figura 3.6 se observa una superposición de los espectros obtenidos por un lado de las esferas Q-PVA-EGDE sin modificación en color rojo y por otro, las modificadas en el reactor de plasma por 60 min. Con el fin de ilustrar de mejor manera lo descrito anteriormente se eligió este tiempo de modificación debido a las características físicas presentadas, encontrando un mejor manejo del material, debido a que, a mayor tiempo de exposición, también se observó que se volvían más quebradizas.

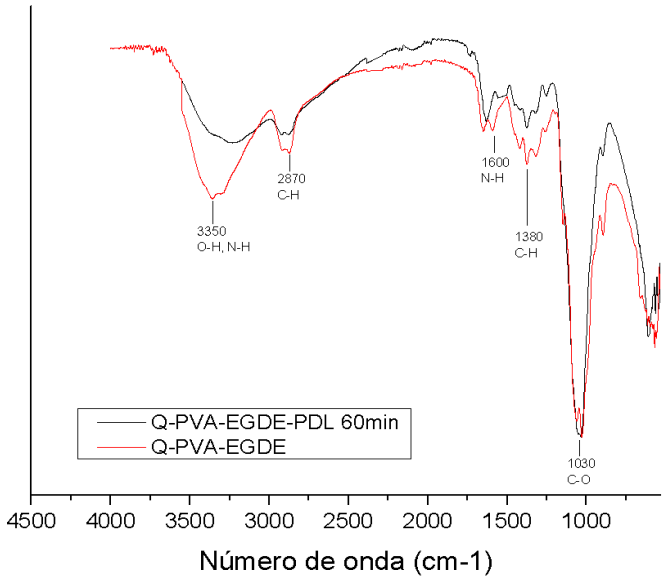

Figura 3.6 Superposición de los espectros de esfera modificada y sin modificar para esfera de 3.1 mm.

3.3.4. Caracterización con microscopio electrónico de barrido

Se obtuvieron imágenes mediante el microscopio electrónico de barrido, las cuales se pueden apreciar en la Figura 3.7. Para estudiar la morfología, se llevó a cabo la liofilización del hidrogel y se seccionó para el análisis interno. Las imágenes fueron obtenidas utilizando un aumento 1,000x.

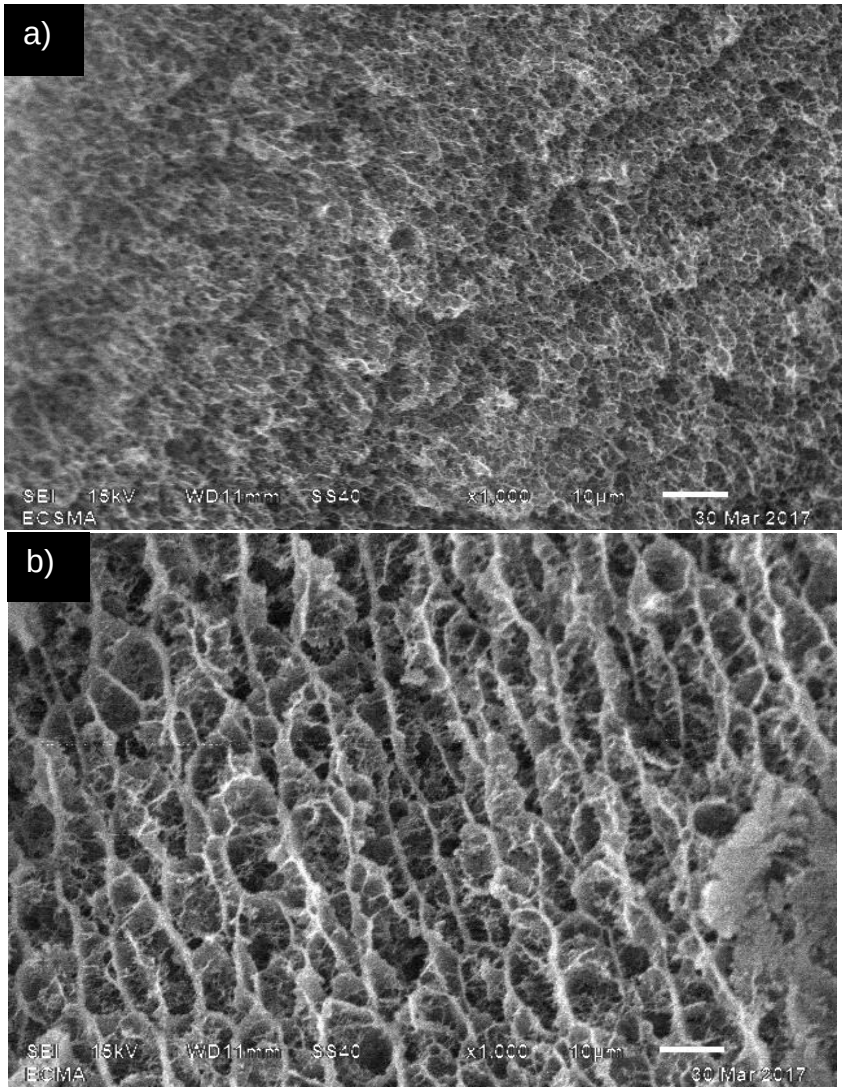

Figura 3.7 Micrografías de las esferas Q-PVA-EGDE a) Esferas sin modificar b) Esferas modificadas por PDL.

En la Figura 3.7a se observa la estructura de la esfera sin modificar resultando en un tamaño de poro menor que en la Figura 3.7b la cual representa la estructura de la esfera modificada con PDL a 60 minutos observándose el aumento evidente del tamaño de poro mostrando una cierta homogeneidad.

La mayor porosidad en la superficie del material modificado genera una mayor superficie de adsorción, incrementando también los sitios activos disponibles de dicho material, promoviendo así una mayor difusión del adsorbato.

3.4. Resultados de pruebas de pH

Las pruebas realizadas con hidrogel sin modificar con soluciones ajustadas a pH de 2 a 7 para esferas de 3.1 mm y esferas de 2.1 mm, arrojaron resultados de capacidad de adsorción los cuales se encuentran graficados en las Figuras 3.8 y 3.9 para esferas de 3.1 mm y 2.1 mm respectivamente, estos resultados se obtuvieron al sacar el promedio de los valores de capacidad de adsorción generados por triplicado y después de un tiempo de contacto de 72h en un agitador de orbital.

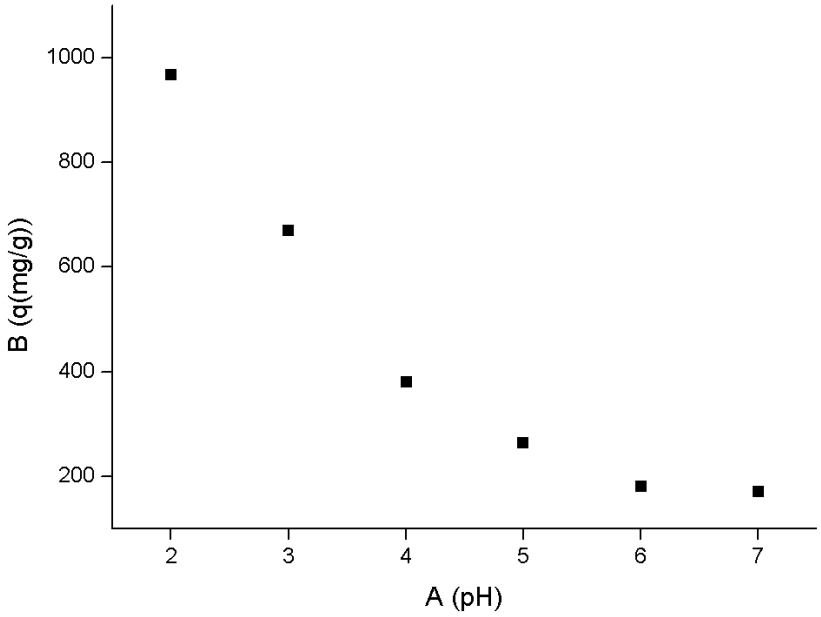

Figura 3.8 Efecto del pH de la solución inicial para esfera de 3.1 mm.

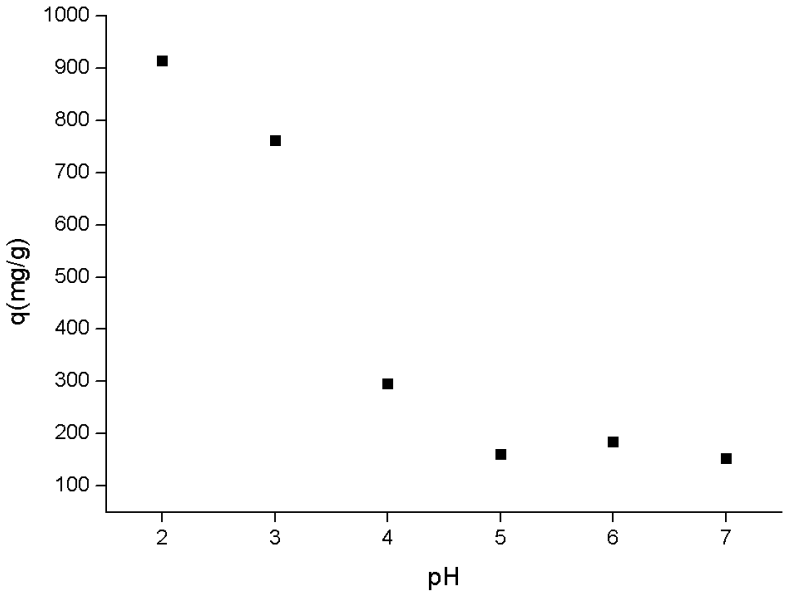

Figura 3.9 Efecto del pH de la solución para esfera de 2.1 mm.

El tiempo de reacción para las pruebas anteriores fue de 72 horas y se observó que, para las esferas, tanto de 2.1 mm como de 3.1 mm, se obtiene mayor capacidad de adsorción a pH ácido entre 2 y 3, Después de este punto se presenta una caída significativa en las capacidades de adsorción.

3.5. Experimentos de adsorción con hidrogel modificado

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del proceso de adsorción aplicado a esferas modificadas con tres diferentes tiempos de exposición y tres volúmenes diferentes de solución presente en el reactor.

3.5.1. Resultados utilizando un volumen de la solución igual a 90.3 cm^3

Se realizó la modificación de las esferas dentro del reactor de plasma, utilizando 90.3 cm^3 de una solución de Na_2SO_4, la cual cubrió por completo las esferas soportadas en

el plato del reactor. Se sometieron tres diferentes lotes de esferas a diferentes tiempos de exposición siendo éstos: 30, 60 y 90 min.

Las esferas modificadas se utilizaron en un proceso de adsorción variando el pH inicial desde 2 hasta 7, en la Figura 3.10 se observan los resultados del efecto del pH en la solución con colorante para esferas de 3.1 mm y en la Figura 3.11 para esferas de 2.1 mm, calculándose la capacidad promedio de adsorción.

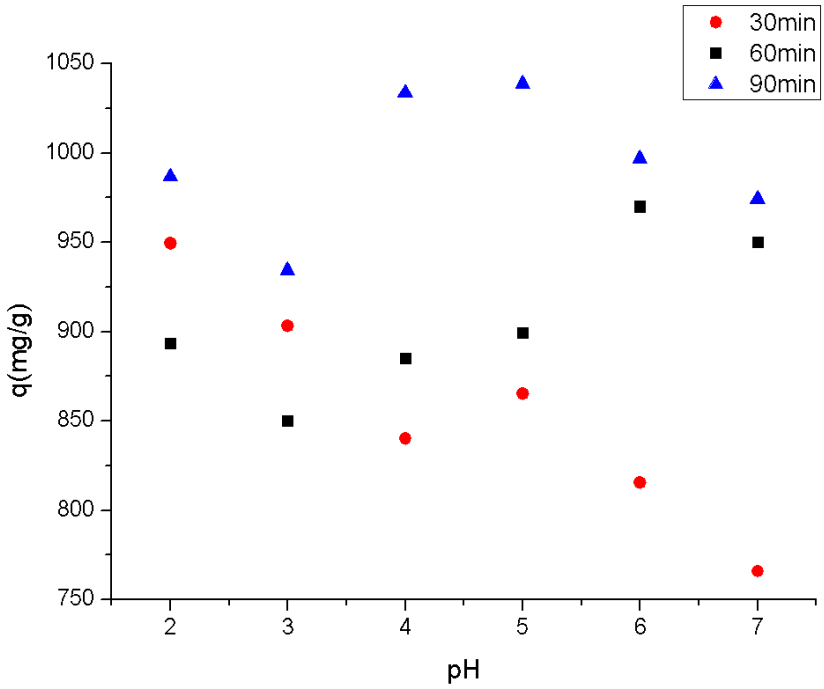

Figura 3.10 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la solución con esferas modificadas por plasma a tres diferentes tiempos (esfera de 3.1 mm Ø)

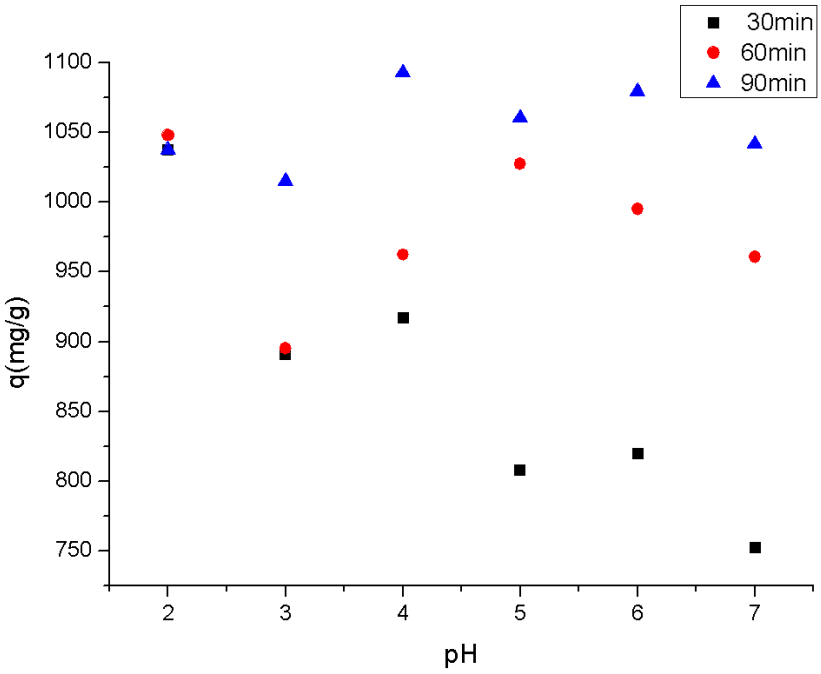

Figura 3.11 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la solución con esferas modificadas por plasma a tres diferentes tiempos (esfera de 2.1 mm Ø).

3.5.2. Resultados utilizando un volumen de la solución igual a 180.6 cm^3

Se realizó la modificación de las esferas dentro del reactor de plasma utilizando 180.6 cm^3 de una solución de Na_2SO_4, la cual cubrió por completo las esferas soportadas en el plato del reactor. Se consideraron los tiempos de exposición iguales a los que se muestran en el apartado 3.5.1.

Las esferas modificadas se utilizaron en el proceso de adsorción a las mismas condiciones se mostraron en el apartado 3.5.1, en la Figura 3.12 se observan los resultados del efecto del pH de la solución con colorante para esferas de 3.1 mm y en la Figura 3.13 para esferas de 2.1 mm, calculándose la capacidad promedio de adsorción.

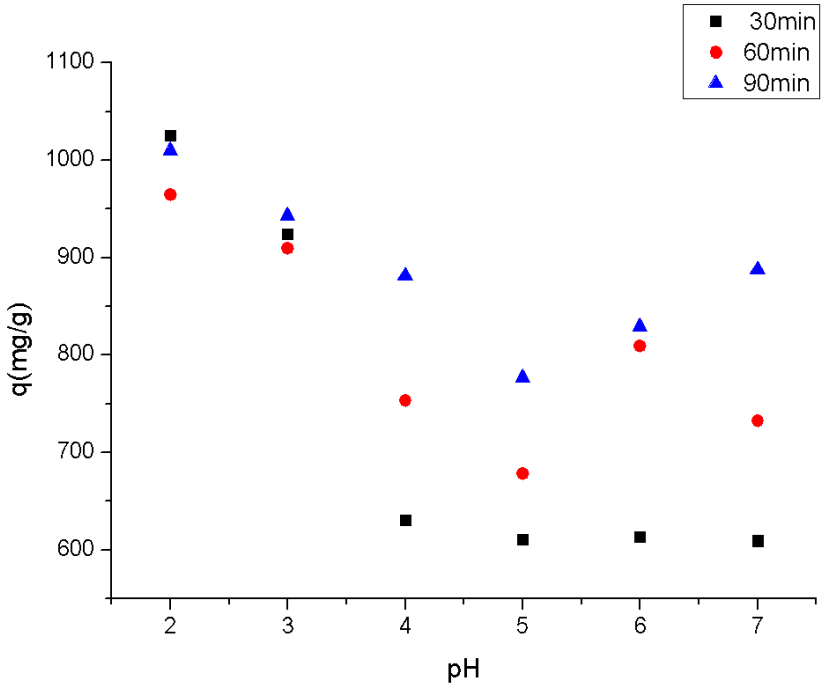

Figura 3.12 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la solución con esferas modificadas por plasma a tres diferentes tiempos (esfera de 3.1 mm Ø).

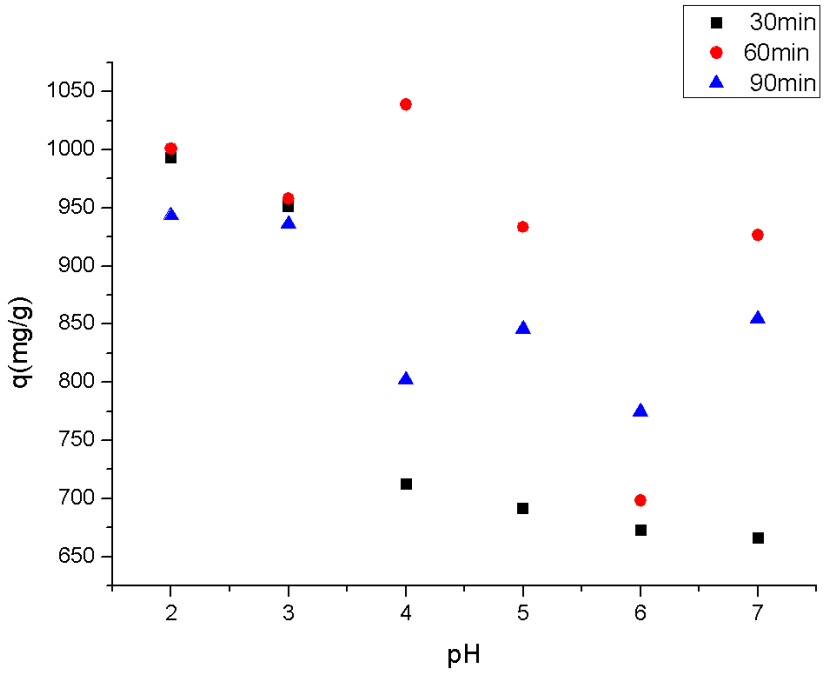

Figura 3.13 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la solución con esferas modificadas por plasma a tres diferentes tiempos (esfera de 2.1 mm Ø).

3.5.3. Resultados utilizando un volumen de la solución igual a 270.9 cm^3

Se realizó la modificación de las esferas dentro del reactor de plasma utilizando 270.9 cm^3 de una solución de Na_2SO_4, la cual cubrió por completo las esferas soportadas en el plato del reactor. Se consideraron los mismos tiempos de exposición que se mencionaron en el apartado 3.5.1.

Las esferas modificadas se utilizaron en el proceso de adsorción en las mismas condiciones que se mostraron en el apartado 3.5.1, en la Figura 3.14 se observan los resultados del efecto del pH en la solución con colorante para esferas de 3.1 mm y en la Figura 3.15 para esferas de 2.1 mm, donde a pH ácido adsorbe mejor el material sin embargo al aumentar el tiempo de exposición a plasma el pH deja de influir y se obtiene un acercamiento a la misma capacidad de adsorción a los diferentes pH´s.

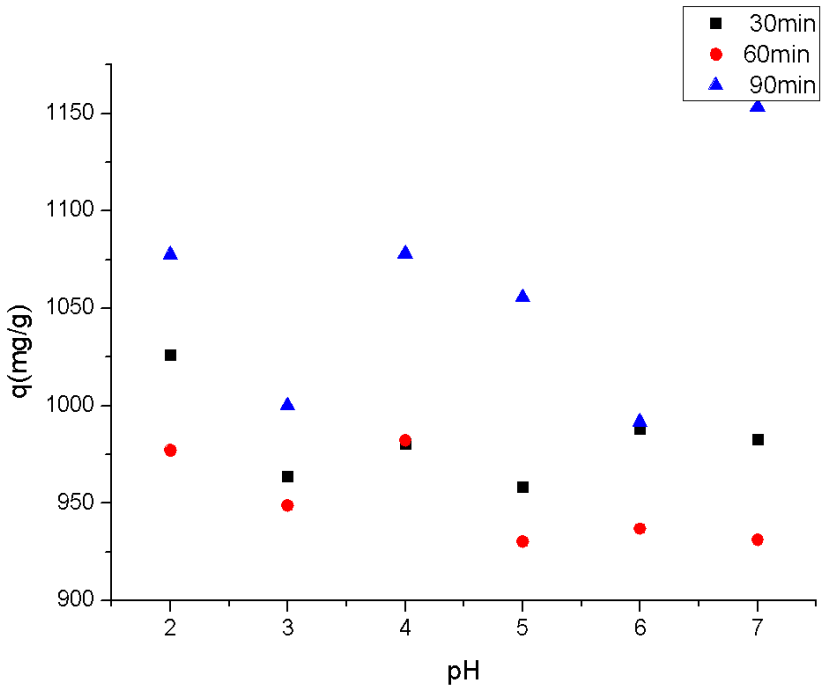

Figura 3.14 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la solución con esferas modificadas por plasma a tres diferentes tiempos (esfera de 3.1 mm Ø).

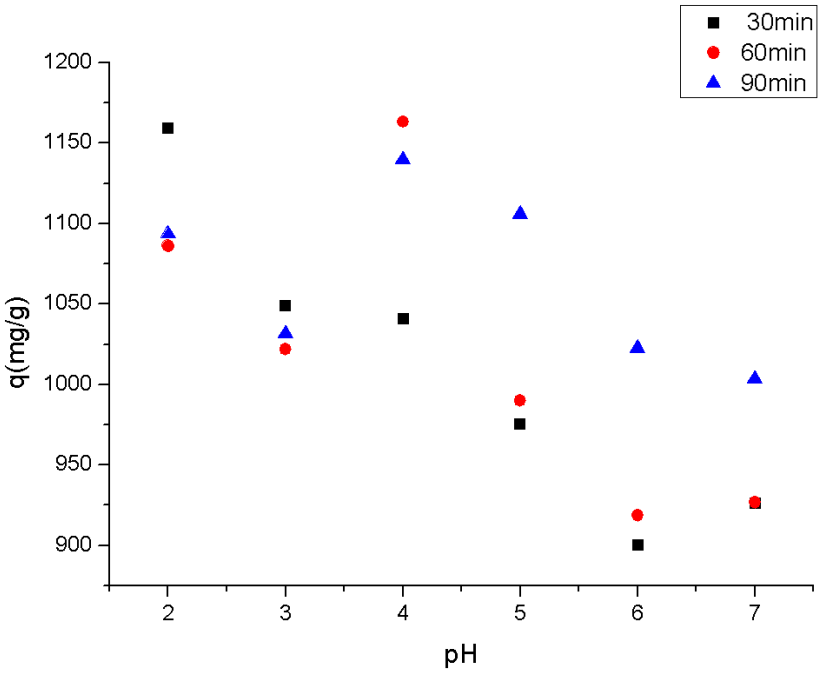

Figura 3.15 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la solución con esferas modificadas por plasma a tres diferentes tiempos (esfera de 2.1 mm Ø).

Se puede observar que entre mayor es el volumen de la solución contenida en el reactor la capacidad de adsorción de las esferas aumenta, especialmente para esferas modificadas por el plasma entre 30 y 60 minutos. También se puede observar que el tiempo de modificación y la cantidad de solución en el reactor es directamente proporcional a la capacidad de adsorción ya sea, en esferas de 3.1 o 2.1 mm.

Con base en los resultados arrojados por la experimentación, se observa la relación que existe entre tiempo de exposición al plasma y capacidad de adsorción, entre mayor es el tiempo de exposición del material, la capacidad de adsorción también es mayor, sin embargo, es importante mencionar que entre mayor es el tiempo de exposición, el material se vuelve más frágil y por lo tanto es más fácil romper la esfera. Es por todo lo anterior que se concluye que el mejor material son las esferas expuestas a plasma durante 60 minutos debido a sus características físicas, puesto que se tiene un mejor manejo y una mayor resistencia comparando con las esferas que se expusieron durante 90 minutos.

En las Figuras 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 se observa que a un pH de entre 1 y 3 se obtienen capacidades de adsorción semejantes, sin embargo, mientras se encuentran en un pH de 4 a 7 se logra una mejor capacidad de adsorción gracias a la modificación con plasma. Así mismo, se observa como la experimentación señala una mayor capacidad de adsorción con un pH de 4 para ambos tamaños de esfera.

4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

Se observó que al modificar la técnica de síntesis aumentando la concentración de quitosano y Poli (vinil alcohol), se presenta un aumento en la resistencia del material perceptible, mejorando las propiedades físicas y mecánicas del material sintetizado.

Se identificó variación en las características físicas de las esferas de quitosano y Poli (vinil alcohol) modificadas por plasma expuestas a diferentes tiempos, concluyendo que el material expuesto a 30 y 60 minutos posee una mayor resistencia mecánica en comparación a las esferas expuestas a plasma por 90 minutos.

Mediante la caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se identificaron los principales grupos funcionales característicos del quitosano que son: N-H, O-H, C-H y C-O. Después del proceso de adsorción además de los grupos funcionales del quitosano, apareció el grupo funcional S-O característico del colorante Rojo No. 2.

Se identificó mediante la caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, que la banda representativa del grupo funcional O-H, sufre un estiramiento proporcional al tiempo de tratamiento en el reactor de plasma, puesto que el plasma generó la exposición de los iones O-H lo cual es notablemente visible en los espectros.

Mediante el microscopio electrónico de barrido se obtuvieron imágenes que muestran la superficie rugosa del material y la notable modificación en la porosidad del mismo después de ser expuesto al plasma, incrementando con esto los sitios activos disponibles, lo que permite una mayor difusión del adsorbato.

Los datos obtenidos gráficamente muestran que la modificación del volumen en el reactor no impactó en la capacidad de adsorción del material, puesto que la altura entre el ánodo y el cátodo se mantuvo constante para los tres volúmenes de solución, por lo cual la descarga de iones generada por el plasma fue la misma.

Los experimentos de adsorción mostraron que al aumentar el tiempo de exposición al plasma se genera una tendencia de linealidad en la capacidad de adsorción, puesto que en el intervalo de pH entre 2 y 3 no se aprecia una modificación significativa en la capacidad de adsorción; sin embargo, en intervalos de pH entre 4 y 7 se observa un aumento proporcional al tiempo de exposición, en la capacidad de adsorción del material. Esto permitió obtener un material con capacidad de adsorción similar a intervalos de pH de entre 2 y 7 y un tiempo de modificación de 90 minutos.

El principal mecanismo de adsorción es por atracción electrostática. Esta aseveración está fundamentada en el hecho de que a valores ácidos de pH, el hidrogel sin modificar tiene mayor capacidad de adsorción y después de modificar las esferas con plasma, la descarga de iones sobre el material permite que exista una mayor atracción electrostática entre la solución y el adsorbente.

5. Recomendaciones

De acuerdo con las pruebas realizadas se presentan las siguientes recomendaciones:

Se recomienda calentar la solución de quitosano y Poli (vinil alcohol) previo a ser goteada con aguja 21G para generar una reducción en la viscosidad y permitir un goteo contínuo evitando que se tape la aguja.

El espacio entre la aguja de goteo y la solución de NaOH es recomendable que sea de 2.5 cm para evitar la deformación de las esferas al momento de ser reticuladas; y el tamaño del recipiente de la solución debe ser lo bastante amplio (diámetro recomendado 15 cm) para evitar la formación de aglomerados.

Se recomienda llevar a cabo experimentos variando la distancia entre el ánodo y el cátodo del reactor a volumen constante, así como realizar experimentación en flujo continuo.

6. Fuentes de consulta

Adii, H., Kadhem H., Mustafa, N., Abdulsaheb, N., & Saleh M., (2013). *Removal of Amaranth Dye from aqueous Solution using Pomegranate Peel*. International Journal of Basic & Applied Sciences*, 13*(4), pp. 57-64.

Agnihotri, S., Mukherji, S. & Mukherji, S., (2012). *Antimicrobial chitosan-PVA hydrogel as a nanoreactor and immobilizing matrix for silver nanoparticles*. Appl Nanosci*, 2* pp. 179-188.

Ali, H., (2010). *Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review*. Water Air Soil Pollut*, 213,* pp. 251-273.

Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., & Suman Raj, S., (2005). *Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging. Reviews in Environmental* Science and Bio/Technology, pp. 245-273.

Arredondo, A., & Londoño, M. E., (2009). *Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos*. Revista Ingeniería Biomédica*, 3*(5), pp. 83-94.

Bae, J., Freeman, H. S., & Kim, S. D., (2006). *Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem*. Fibers and polymers, *7,*(1), pp. 30-35.

Belmonte, J. L., Arroyo, I. J., & Vázquez, M. A., (2016). *Colorantes artificiales en alimentos*. Revista Naturaleza y Tecnología, pp. 24-38.

Crini, G., (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.* Elsevier*,* pp. 1061-1085.

Crites, R., & Tchobanoglous, G., (2000). *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones.* México, McGraw-Hill, p-15.

Day, R., & Underwood, A., (1989). *Química Analítica Cuantitativa.*Quinta ed. México, Prentice-Hall Hipanoamericana, S.A., pp. 66-505.

Dubinov, A. E., L´vov, I. l., Sadovoy, S. A., Selemir, V. D., & Vyalykh D. V., (2010*). Low-Pressure Dynamical Glow Discharge with electrolytic cathode in the form of aqueous solution of NaHCO3*, IEEE Transactions on plasma science, *38* (8). pp. 2027-2030.

Elche, U. M. H., 2017. *Toxicología Ambiental y Salud Pública.* [Online] Available at: http://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P_22CursoMateriales/Miguel_Angel_Sogorb/Wimba/Espectroscopia_05.htm.

Escalona, O., & Quintanar, D., (2014). *Nanogeles poliméricos: una nueva alternativa para la administración de fármacos*. Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 45*(3). pp. 17-38.

Escobar, J. L., García, D. M., Zaldivar, D., & Katime, I., (2002). *Hidrogeles, principales características en el diseño de sistemas de liberacion controlada de fármacos.* Revista Iberoamericana Polímeros*, 3*(3). pp. 1-25.

García-Rivas, L., Garcia-Gaitán, B., Antonio-Cruz, R., Zavala-Arce, R. E., Granados-García, M., Dadó-Lujano, I., Reyes-Gómez, J., & Luna-Bárcenas, G., (2010). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE QUITOSANO-EGDE-PVA PARA ADSORCIÓN DE Cu(II).* Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11*(7). pp. 541-549.

Guerrero-Coronnilla, I., Morales-Barrera, L., Villegas-Garrido, T. L., & Cristiani-Urbina, E., (2014). *BIOSORPTION OF AMARANTH DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ROOTS, LEAVES, STEMS AND THE WHOLE PLANT OF E. crassipes*. Environmental Engineering and Management Journal*, 13*(8), pp. 1917-1926.

Gupta, V.K., & Suhas, (2009). *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.* Journal of Environmental Management*, 90,* pp. 2313-2342.

Harris, R. E., (2010). *Quitosano, un biopolímero con Aplicaciones en sistemas de liberación controlada de fármacos*. In: Tesis Doctoral Universidad Complutense de Madrid. Madrid, p-19.

Kanagaraj, J., Velan, T. S., & Mandal, A. B., (2012). *Biological method for decolourisation of an azo dye: clean technology to reduce pollution load in dye waste water*. Clean Techn Environ Policy, *14*, pp. 565-572.

Katime, A.I.A., Katime, T. O., Katime, T. D., (2003). *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Ed. Servicio editorial de la Universidad de París Vasco, España.

Lárez V. C., (2006). *Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro*. Avances en Química*, 1*(2), pp. 15-21.

Lieberman, M. A., & Lichtenberg A. J., (2005). Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Segunda Edición, Canada, Wiley-Interscience. pp. 1-7.

Mármol, Z., Rincón, M., Araujo, K., Aiello, C., Chandler, C., & Gutiérrez, E., (2011). *Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones*. Revista Tecnocientifica URU, pp. 53-58.

Mezei, P., & Cserfalvi, T., (2012). *A critical review of published data on the gas temperature and the electron density in the electrolyte cathode atmospheric glow discharges*. Sensors, *12*, pp. 6576-6586.

McMurry, J., (2000). *Quimica Organica.* Quinta ed. México, International Thomson, p. 1255-1261.

Miranda, M. E. V., (2018). *Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil utilizando peroxidasas del frijol de soya*. In: Tesis Doctoral Universidad Nacional Autonoma de México. México, pp. 1-15.

Pastor, A. A. & Higuera, I., (2004). *Generalidades. En: quitina y quitosano: Obtención, características y aplicaciones.* Primera ed. Lima, Perú, Fondo Editorial Pontificia Universidad Católica de Perú.

Piña, M. S., (2018). *Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio*. In: Tesis Doctoral Universidad Nacional Autonoma de México. México, pp. 17-20.

Prashanth, K. V. H., & Tharanathan, R. N., (2007*). Chitin/chitosan: modification and their unlimited application potencial an overview*. Trends in Food Science & Technology*, 18*(3), pp. 117-131.

QuimiNet (2011). La importancia de los colorantes en la industria textil. México: QuimiNet.com. Recuperado de https://www.quiminet.com/articulos/la-importancia-de-los-colorantes-en-la-industria-textil-2637578.htm.

Rattee, I. D., & Breuer, M. M., (1974). *The physical chemistry of dye adsorption.* London, Academic Press.

Rehman, R., & Afzal, A., (2015). *Batch Scale Removal of an Organic Pollutant Amaranth Dye from Aqueous Solution using Pisum sativum Peels and Arachis hypogaea Shells as Adsorbents*. J.Chem.Soc.Pak*,* 37(5), pp. 930-938.

Roel, D. 2007. Plasma Deposition of canjugatedpolymers at atmospheric pressure.Tesis de Maestría

Rodriguez, C. J., (2005). *Sistema de recuperación de agua residual textil mediante nano filtración y ozonificación para reúso en teñido*. In: Tesis Instituto Tecnologico y de Estudios Superiores de Monterrey. Nuevo León, México.

Rodriguez, M., Schenone, A., Sobrero, M., & Marsilli, N. (2013). Cuantificación simultánea de colorantes. *Revista FABICIB*, 74-84.

Sánchez, J. R., (2013). *La química del color de los alimentos.* Química Víva*, 3,* pp. 234-246.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch S. R., (2008). *Principios de Análisis Instrumental.* Sexta ed. México, Cengage Learning.

Vargas, G., Acevedo, J. L., López, J., & Romero, J., (2008). *Study of cross-linking of gelatin by ethylene glycol diglycidyl ether*. Materials Letters*,* 62, pp. 3656-3658.

Vázquez Ortega, M. (2004). *Síntesis por plasma y caracterización de compuestos derivados del poliacetileno*. Tesis de Maestría del Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.

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, pp. 162-169.

Yurkanis, P., (2007). *Química orgánica.* Quinta ed. México, Pearson, p-436.

Zhu, Y. H., Fu, Y.Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G. M., (2012). *Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution*. Bioresource Technology, *105*, pp. 24-30.