



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE UNA
COLUMNA DE ADSORCIÓN DE TARTRAZINA CON BIOPOLÍMERO
A BASE DE QUITOSANO”**

**TITULACIÓN INTEGRAL
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:
ORDOÑEZ ORTEGA ATENAS**

**No. CONTROL:
12280621**

**ASESOR:
DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE**

**CODIRECTOR DE TESIS:
M. EN C. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO DE 2019



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

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

Metepec, Edo. de México, 24 / mayo / 2019.

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
D.I.Q.B-340-535/2019

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 Titulación Integral:

Nombre de la Egresada	ATENAS ORDOÑEZ ORTEGA
Carrera	INGENIERÍA QUÍMICA
No. de Control	12280621
Nombre del Proyecto	"ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE UNA COLUMNA DE ADSORCIÓN DE TARTRAZINA CON BIOPOLÍMERO A BASE DE QUITOSANO"
Producto	TITULACIÓN INTEGRAL: TESIS PROFESIONAL

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

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

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



DRA. ROSA ELVIRA
ZAVALA ARCE
ASESORA

M. en C. ALFREDO
GARCÍA GONZÁLEZ
CO - ASESOR

MTE. TERESA SORIANO
AGUILAR
REVISORA

DR. JOSE LUIS
GARCÍA RIVAS
REVISOR

MFMQ/stt



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





TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

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

Metepec, Edo. de México, 28 /mayo/ 2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TRABAJO PROFESIONAL

C. ATENAS ORDOÑEZ ORTEGA
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: "ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE UNA COLUMNA DE ADSORCIÓN DE TARTRAZINA CON BIOPOLÍMERO A BASE DE QUITOSANO". La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE
ESTUDIOS PROFESIONALES

MATM*mppd*



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



AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo otorgado a través del proyecto 5892.16-P

A nuestros docentes del Tecnológico Nacional de México campus Toluca, por haber compartido sus conocimientos a lo largo de la preparación de nuestra profesión, de manera especial, a la Dra. Rosa Elvira Zavala Arce tutor de nuestro proyecto de investigación quien ha guiado con su paciencia, y su rectitud como docente valioso aporte para nuestra investigación.

A los apoyos recibidos por parte de la División de Estudios de Posgrado (DEPI) para la asistencia al XV Congreso Internacional XXII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales (ANCA) en Quintana Roo.

A mi co-asesor de tesis M en C. Alfredo García González por haberme tenido la paciencia necesaria y por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación y sobre todo sus consejos.

A los miembros del grupo de investigación, Dra. Beatriz García Gaitán, Dr. José Luis Rivas y la Dr. María de la Luz Jiménez Núñez por su paciencia y comprensión, compartir sus conocimientos y mostrar disposición y compromiso para este trabajo.

En especial a mi madre Estelsina por apoyarme en todo momento, por los valores que me ha inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo, por ser un excelente ejemplo de vida a seguir, ya que nunca se ha dado por vencida y siempre ha sido una guerrera.

DEDICATORIAS

A Dios y los Santos.

Por permitirme llegar a este punto de mi vida y darme la oportunidad de finalizar una de mis metas y ponerme en mi camino a personas maravillosas que me han apoyado en todo momento para conseguirlo.

A mí Mamá y familia.

Por todo el amor que me han brindado a lo largo de mi vida, especialmente a mi mamá que ha realizado esfuerzos y sacrificios para permitirme realizar mi carrera y estar siempre a mi lado apoyándome. A mis hermanos por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar. A Diana Aurora y Ámbar por ser un ejemplo a seguir y por llenar mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado.

A mi novio Francisco por ser mi soporte y apoyo en todo momento siempre impulsándome a continuar y ser mejor cada día.

A mis amigos Ernesto, Estefanía, Erika y Corina por confiar y creer en mí y haber hecho de mi etapa universitaria un trayecto de vivencias que nunca olvidaré.

RESUMEN

En el presente trabajo se determinaron los parámetros de operación de una columna de lecho fijo empacada con un bioadsorbente a base de quitosano (Q) y celulosa (C) reticulado con Etilenglicol Diglicil Éter (EGDE), (Q-C-EGDE).

Se evaluó el efecto en los parámetros de operación de la columna considerando la variación de altura del lecho y el flujo de alimentación de la solución con el colorante, manteniendo constantes la temperatura, pH de la solución y concentración inicial del colorante.

Se generaron las curvas de ruptura a partir de los datos experimentales obtenidos del estudio en flujo continuo. A partir de éstas se pudieron determinar parámetros de operación como lo son el tiempo de ruptura y el de saturación, en donde se pudo observar que una mayor altura de lecho y un menor flujo de alimentación favorecen a que estos tiempos sean más largos.

Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Thomas, Dosis respuesta y BDST (Bed Service Depth Time) mostrando cada uno, una buena correlación con los datos experimentales, en su rango de aplicación de la curva de ruptura. Como resultado del ajuste a estos modelos, en particular al de Thomas, se considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de materia en la interface; otro parámetro de diseño de la columna que se estimó fué la ZTM (Zona de Transferencia de Masa) cuyos resultados mostraron que los valores obtenidos son cercanos al tamaño del lecho, lo cual indica que el frente de adsorción es amplio y la adsorción se lleva a cabo en casi toda la altura de la columna, indicando también que la velocidad de adsorción es lenta e independiente de la concentración del colorante en el influente.

Se analizó el desempeño del material durante 5 ciclos de adsorción – desorción, al término de los cuales, el material disminuyó aproximadamente 20% de su capacidad de adsorción, por otro lado, la desorción también redujo a solo el 80 % de la cantidad adsorbida.

El material empleado fue clasificado como un material de hinchamiento elevado debido al porcentaje de humedad que se obtuvo; la microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió observar que la morfología semi-esférica está formada por una amplia red porosa que

contiene en las paredes de los poros, al quitosano y celulosa en donde se difunde y adsorbe el colorante tartrazina.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1 FUNDAMENTOS	3
1.1 Colorantes	5
1.1.1 Colorantes Sintéticos.....	5
1.1.2 Colorantes Azoicos.....	6
1.1.3 Tartrazina	7
1.2 Sorción	8
1.2.1 Tipos de adsorción	11
1.3 Hidrogeles	12
1.3.1 Bioadsorción.....	12
1.3.2 Quitosano	13
1.3.3 Celulosa	14
1.3.4 Agentes entrecruzantes.....	15
1.3.5 Relación entre las operaciones de sorción y los lechos empacados.....	16
1.4 Parámetros de operación de una columna	16
1.4.1 Modelado de adsorción en flujo continuo.....	19
1.5 Desorción	22
1.6 Técnicas de caracterización	23
1.6.1 Determinación de humedad.....	23
1.6.2 Microscopia electrónica de barrido	24

2	MÉTODO	26
2.1	Síntesis del hidrogel	27
2.2	Caracterización del hidrogel	28
2.2.1	Porcentaje de humedad.....	28
2.2.2	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	28
2.3	Pruebas preliminares.....	29
2.3.1	Efecto de pH.....	29
2.4	Sistema de adsorción en flujo continuo.....	30
2.5	Desorción	31
3	RESULTADOS.....	33
3.1	Síntesis del hidrogel	33
3.2	Caracterización del hidrogel	33
3.2.1	Porcentaje de humedad.....	33
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido	34
3.3	Pruebas preliminares.....	34
3.3.1	Efecto de pH.....	34
3.4	Sistema de adsorción en flujo continuo.....	35
3.4.1	Ajuste a modelos matemáticos	38
3.5	Desorción	41
4	CONCLUSIONES	43
5	RECOMENDACIONES	44

6	FUENTES DE CONSULTA.....	45
---	--------------------------	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Colorantes utilizados en la Industria.....	6
Tabla 1.2	Ejemplos de aplicación de sorbentes	9
Tabla 3.1	Parámetros de operación obtenidos de las columnas de lecho fijo	38
Tabla 3.2	Resumen de parámetros de ajuste a los modelos matemáticos de Thomas y Dosis-Respuesta	39
Tabla 3.3	Resumen de datos obtenidos para el modelo BDST	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Reacción con ácido nitroso.	6
Figura 1.2	Reacción de sustitución electrófila.....	7
Figura 1.3	Tartrazina.....	7
Figura 1.4	Estructura molecular de la Tartrazina.....	8
Figura 1.5	Estructura química del quitosano	14
Figura 1.6	Estructura química de la Celulosa.....	14
Figura 1.7	Estructura química de etilenglicol diglicil éter (EGDE).....	16
Figura 1.8	a) Zona de transferencia de masa de la columna de adsorción y curva de ruptura ideal, b) perfil de concentración de un adsorbato en las 3 zonas de adsorción del lecho .	18
Figura 2.1	Representación esquemática de la metodología.....	26

Figura 2.2 Mezcla final Quitosano-Celulosa.....	27
Figura 2.3 Entrecruzamiento con EGDE	28
Figura 2.4 Ajuste de pH del hidrogel.....	29
Figura 2.5 Sistema de adsorción de flujo continuo.....	30
Figura 2.6 Recolección de muestras.....	31
Figura 3.1 Ajuste de pH del hidrogel.....	33
Figura 3.2 Micrografías del hidrogel Q-C-EGDE (a) x30 b) x100	34
Figura 3.3 Efecto de pH de adsorción para Q-C-EGDE en sistema discontinuo.	35
Figura 3.4 Columna de adsorción de 3 cm de longitud de lecho en operación.....	36
Figura 3.5 Curvas de ruptura de la columna de 3 cm de lecho. Efecto de la variación del flujo de alimentación	37
Figura 3.6 Curvas de ruptura de la columna de 6 cm de lecho. Efecto de la variación del flujo de alimentación	37
Figura 3.7 Ajuste al modelo BDST de los 2 caudales a las 2 alturas.....	40
Figura 3.8 Efecto de pH de desorción de la tartrazina.....	41
Figura 3.9 Ciclos de adsorción – desorción	42

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales que emplean colorantes en México, principalmente de las áreas de alimentos y textiles, se llevan a cabo con bajas eficiencias de retención de color (del 50 al 70 %), debido a esto, cantidades considerables de colorantes son descargadas a las aguas residuales; éstos, al encontrarse en el agua, pueden causar una retención de la luz solar que inhibe la fotosíntesis, lo que genera un gran impacto en el medio ambiente, pues disminuyen la actividad biológica de los organismos presentes en los cuerpos de agua y son capaces de desprenderse al medio ambiente, a la vegetación de los alrededores y seres vivos en contacto directo, lo cual representa un grave problema medioambiental.

Entre las diversas alternativas para la decoloración de efluentes líquidos contaminados con colorantes se encuentran procesos, tales como oxidación avanzada (POA), coagulación o degradación química y/o biológica, la adsorción permite la remoción de las moléculas sin generar elementos residuales en disolución, representa una alternativa viable para la decoloración del agua, pues el objetivo de la adsorción es, en este caso, concentrar los colorantes en la superficie de un material, para darles un mejor manejo, tratamiento y/o disposición final.

Teniendo como antecedentes los trabajos de Vázquez (2017) y García (2016) se propone en este trabajo determinar los parámetros de operación de una columna empacada con el biopolímero Quitosano-Celulosa (Q-C-EGDE) en forma de perlas, utilizada en la adsorción en un sistema continuo del colorante tartrazina, y también el estudio de desorción del colorante.

En el apartado 1 se presentan los fundamentos de la adsorción, colorantes y antecedentes de la adsorción con bioadsorbentes tales como el quitosano, agentes entrecruzantes, modelado de adsorción en sistemas continuos y desorción.

En el apartado 2 se describe la metodología que se siguió a lo largo de este trabajo, para la síntesis del hidrogel y su caracterización; también se explica el sistema de adsorción en flujo continuo y como se desarrolló la desorción del material bioadsorbente de Q-C-EGDE

En el apartado 3 se analizan los parámetros obtenidos de la experimentación junto con los resultados del ajuste a los modelos, y la correlación de cada uno de ellos, se analiza el comportamiento del hidrogel respecto a su capacidad de adsorción ante ciclos de adsorción y desorción del colorante.

En el último apartado se describen las conclusiones acerca de los parámetros de operación de la columna de adsorción analizando el efecto de cada uno de ellos y la relación que tienen con las capacidades de adsorción del hidrogel Q-C-EGDE en la columna.

1 FUNDAMENTOS

La salud pública y el equilibrio de los ecosistemas dependen de la calidad del agua. El agua está asociada a la transmisión de enfermedades directamente a través de la ingesta de alimentos contaminados, de ahí que el agua esté directamente relacionada a la calidad de vida de la población. El aumento en la contaminación de los cuerpos receptores de aguas residuales ha seguido una tendencia exponencial, debido al crecimiento desmesurado de las poblaciones humanas, el incremento de la actividad industrial y un mayor grado de consumo en nuevos productos (WWAP, 2017).

Dentro de este ámbito se puede considerar que la contaminación por colorantes a los efluentes líquidos y a los cuerpos receptores de agua, no ha recibido tanta atención. Sin embargo, es importante resaltar que los colorantes son una fuente alta de contaminación, principalmente por los bajos índices de aprovechamiento que se tienen en algunos procesos. El vertido de efluentes con colorantes ha llamado la atención por los daños que éstos ocasionan en altas concentraciones, este es el caso de la Tartrazina, utilizada ampliamente en la producción de dulces, medicamentos, suplementos alimenticios, bebidas energéticas, refrescos y alimentos: su uso puede ocasionar efectos negativos en la salud humana y en los ambientes acuáticos, ya que es un colorante sintético cuya principal característica es la presencia del grupo azo, el cual es difícil de degradar (Restrepo, 2007).

Debido a la problemática que representan los colorantes en los ecosistemas y la salud humana, a nivel mundial, la Comisión del Codex Alimentarios, una organización conjunta de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), y la Organización Mundial de la Salud (OMS), que se encarga de desarrollar normas internacionales sobre seguridad alimentaria, constantemente actualiza la “Normativa General sobre los Aditivos Alimentarios” (GSFA por sus siglas en inglés), con el propósito de establecer normas internacionales armonizadas, factibles e incuestionables para su comercio en todo el mundo (EUFIC, 2013; Amchova et al., 2015; FAO y WHO, 2017).

Debido a su toxicidad al ser humano es de importancia considerar el impacto en los organismos de los medios a los cuales se descarga el colorante, además de los efectos adversos que un colorante en disolución presenta en el medio acuático, debido a que la molécula de colorante, como ya se comentó anteriormente, absorbe la luz limitando la fotosíntesis y con ello la vida acuática.

Dentro de las alternativas de tratamiento es destacable la adsorción, debido a que a diferencia de metodologías de degradación biológicas y de oxidación avanzada, la adsorción es un mecanismo de decoloración de agua que implica menores gastos energéticos y preserva la estructura del contaminante por el fenómeno de superficie al concentrar los solutos en la superficie del adsorbente

Uno de los materiales adsorbentes reportados en la literatura con buenos porcentajes de remoción de color, es el quitosano, que es un polímero natural obtenido mediante un proceso de desacetilación de la quitina (la cual está presente en exoesqueletos de artrópodos y paredes celulares de hongos). Las razones que conducen a la sociedad a volver a utilizar los polímeros naturales son el creciente interés por compatibilizar la fabricación de productos manufacturados con la sostenibilidad del medioambiente y el alto costo de algunos materiales sintéticos (Fomina y Gadd, 2014). Además, el problema de una alta acumulación de residuos en los últimos tiempos ha promovido el uso de éstos, reciclándolos como materia prima (Mengibar, 2011; Deniz y Aysun, 2016).

En soluciones acuosas, los grupos amino ($-NH_2$) del quitosano son mucho más fáciles de ionizar, y adsorben fuertemente todas las clases de aniones de colorantes por atracción electrostática (Hadi, 2013).

Es por ello que la aplicación de la adsorción para la remoción de colorantes aniónicos es de gran interés, pues ha mostrado que el quitosano presenta grupos funcionales afines a dichos colorantes, la disponibilidad de quitosano es bastante alta y es un producto biodegradable.

Este biosorbente ha sido estudiado en la adsorción de colorantes en diversos estudios, aplicados a colorantes de tipo azoico en sistemas discontinuos y continuos, mostrando eficiencias de remoción aceptables: Wang et al., (2010); Esquerdo et al. (2014); Ramavandi et al. (2014); Zhou et al. (2014); Benítez, 2015; Vakili et al., (2015) y García, 2016. Zhou et al, 2014, Vakili et al. (2015).

Basado en lo anterior, en el presente trabajo se presentan los resultados de un estudio de adsorción de colorante tartrazina en un sistema dinámico usando a un hidrogel de quitosano-celulosa como material adsorbente.

1.1 Colorantes

Un colorante es una sustancia capaz de teñir las fibras vegetales y animales. En química, se llama colorante a la sustancia que puede absorber determinadas longitudes de onda del espectro visible (Arándiga y Díaz, 2008).

Los colorantes están constituidos principalmente por tres partes que son: el grupo cromóforo que es el grupo responsable de la adsorción de la luz, dándole la propiedad de color a la molécula; los auxocromos, que le dan afinidad por el material a teñir e intensifica el color; y el solubilizador que lo hace compatible a diversos solventes (Nghah, et al., 2011).

Por otro lado el colorante orgánico-sintético Tartrazina (o amarillo 5) contiene metales pesados (Pb, Ar) y con base en la OMS (Organización Mundial de la Salud), cualquier cantidad de Pb, expuesta al ambiente, se considera perjudicial para la salud.

1.1.1 Colorantes Sintéticos

Son colorantes orgánicos obtenidos por síntesis química. Los colorantes sintéticos actualmente permitidos por la legislación alimentaria aplicable a cada región, son todos ellos productos solubles en agua, se presentan en su forma pura como polvo y para colorear se disuelven previamente o se dispersa el polvo en el producto.

Los colorantes sintéticos poseen una pureza del 80-90%. El porcentaje restante son productos que provienen del proceso de fabricación, en su mayoría sales inorgánicas, y sus cantidades máximas están fijadas en las especificaciones de la CEE (Comunidad Económica Europea) (El Parlamento, 2006.)

Los colorantes sintéticos se clasifican en:

- Sintético Puro: Síntesis química, son compuestos químicos no presentes en la naturaleza.
- Sintéticos semi-natural: Síntesis química y cuya composición es idéntica a materias colorantes activas que se encuentran en la naturaleza.

Los colorantes sintéticos de uso alimenticio más usados se presentan en la Tabla 1.1 entre ellos la Tartrazina como uno de los más utilizados.

Tabla 1.1 Colorantes utilizados en la Industria

Colorantes Sintéticos Azoicos	
Tartrazina –Amarillo No. 5 (E102)	Rojo Allura- Rojo No.40 (E129)
Amarillo sol- Amarillo No.6 (E110)	Negro brillante-Negro No.1 (E151)
Azorubina- Rojo No.3 (E122)	Marrón FK- Marrón No.1 (E154)
Amaranto- Rojo No.9 (E123)	Marrón HT- Marrón No. 3(E155)
Rojo Cochinilla-Rojo No.6 (E124)	Litolrruubina BK- Rojo Rubí(E180)
Rojo 2G Rojo No.10 (E128)	

1.1.2 Colorantes Azoicos

Los colorantes azoicos son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo ($-N=N-$) en la molécula que une, al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones "móviles" (deslocalizados) que a su vez están deslocalizados con los anillos aromáticos adyacentes.

Para la preparación de colorantes azoicos se utiliza siempre una amina aromática que por reacción con ácido nitroso (preparado a partir de NaNO_2 y HCl) da lugar a un compuesto dinitrogenado llamado sal de diazonio. Esta reacción recibe el nombre de diazotación, como se muestra en la Figura 1.1

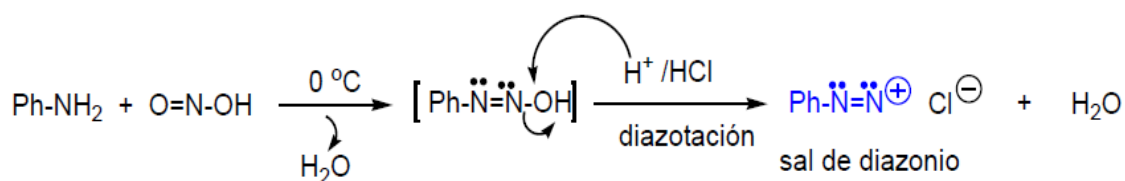


Figura 1.1 Reacción con ácido nitroso.

Las sales de diazonio aromáticas son compuestos estables que actúan como electrófilos débiles, y dan reacciones de sustitución electrófila aromática frente a fenoles y arilaminas como se muestra en la Figura 1.2; este proceso transcurre en frío y rápidamente, a esto se

le llama copulación. La copulación de fenoles se hace a pH ligeramente básico y la de aminas a pH ligeramente ácido. La sustitución se produce preferentemente en la posición *para*, salvo que esté ocupada.

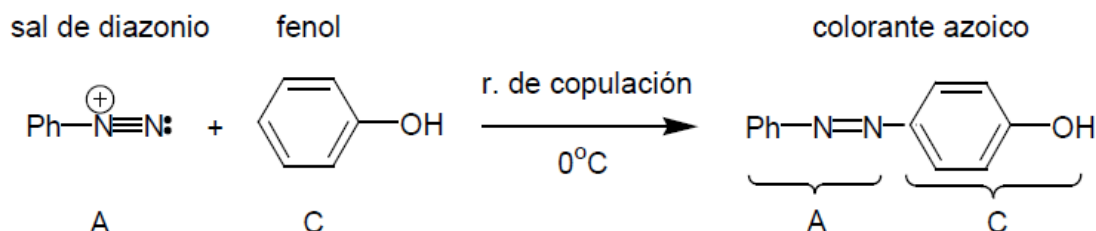


Figura 1.2 Reacción de sustitución electrófila

1.1.3 Tartrazina

La tartrazina (E-102) es un colorante amarillo de fórmula molecular ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$), su masa molar es 534.4 g/mol y su longitud de onda 428 nm. Pertenece al grupo de los colorantes azoicos, caracterizados por la presencia del grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) unido a anillos aromáticos.

Se presenta en forma de polvo brillante, de color amarillo-naranja, es inodoro, higroscópico, estable en ácidos, soluble en agua y poco soluble en etanol como se muestra en la Figura 1.3. En condiciones alcalinas adquiere una coloración rojiza (Tse-Yan, A, 2005).



Figura 1.3 Tartrazina

La Figura 1.4. Representa la estructura molecular de la tartrazina, cuyo nombre IUPAC es: ácido 4,5- dihidro-5-oxo-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil)azol]- 1-H-pirazol-3-carboxílico, sal trisódica.

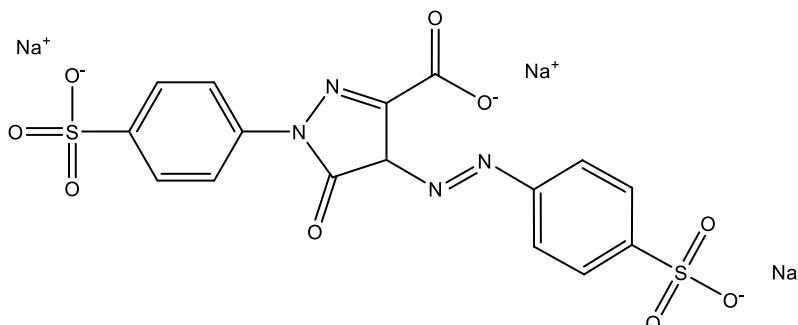


Figura 1.4 Estructura molecular de la Tartrazina

1.2 Sorción

La sorción se puede definir como la retención de una sustancia cuando está en contacto con otro medio ya sea líquido, gaseoso o sólido; ésta incluye las operaciones de absorción, adsorción, intercambio iónico y cromatografía. Los intermediarios que están presentes en la sorción son el sorbato y el sorbente.

Adsorción

La adsorción implica la transferencia de un componente de un fluido a la superficie de una fase sólida. La separación se complementa cuando el constituyente adsorbido es separado del sólido. La fase fluida puede ser un gas o un líquido, y si varios componentes son adsorbidos en distintas proporciones, se pueden separar en componentes relativamente puros.

Dentro de las aplicaciones mencionadas también se encuentran: la recuperación de antibióticos de caldos de fermentación y la separación de tierras raras.

Sorbente

Es también llamado sustrato o adsorbato, es el sólido que proporciona la superficie para la adsorción, dicho de otra manera, también se puede ver como el área específica alta con una estructura porosa adecuada y una distribución de tamaño esencial. Es necesario que cuente con una estabilidad térmica y también una fuerza mecánica.

Sorbato

Es una sustancia líquida o gaseosa que se adsorbe sobre el sólido.

Tipos y selección del sorbente

La selección de sorbentes es muy importante, los sólidos deben de ofrecer una baja caída de presión en lechos empacados de acuerdo con sus características, y una buena resistencia para soportar su manejo, como se muestra en la Tabla 1.2. Además, los adsorbentes tienen una selectividad de acuerdo a su habilidad para adsorber solutos específicos, por lo cual es necesario considerar la naturaleza química del sólido para asegurar un buen resultado.

Tabla 1.2 Ejemplos de aplicación de sorbentes

Sorbente	Ejemplo de aplicación
Carbón activado	Se suele utilizar en procesos biológicos, cuando el agua contiene elementos orgánicos que pueden resultar tóxicos. También se suele añadir al agua a tratar, y pasado un tiempo de contacto, normalmente con agitación, se deja sedimentar las partículas para su separación. Suelen ser operaciones llevadas a cabo en discontinuo.
Cribas moleculares de carbón (tamices)	Son carbones activados mediante un procedimiento especial que proporciona una distribución de tamaños de poros muy estrecha. El tamaño de poro se puede variar, modificando las condiciones de obtención del tamiz molecular. Esto hace que sea un adsorbente bastante útil desde el punto de vista de la adsorción, pues se puede fabricar con el tamaño de poro deseado para una separación dada.
Cribas moleculares de zeolita (tamices)	Poseen una estructura de poros bien definida. La diferencia estructural entre un tamiz molecular de carbón y una zeolita consiste en que, en el primero, los micro-poros están considerados como ranuras, de una determinada medida, abiertas entre dos capas de carbón grafitizado. En el caso de las zeolitas los micro-poros tienen una estructura de red de cavidades y canales entrecruzados. Las moléculas adsorbidas en las zeolitas se alojan las moléculas de agua y los cationes que mantienen la neutralidad de la estructura.

Sorbente	Ejemplo de aplicación
Gel de sílice	Es un producto muy duro, granular, muy poroso. Se prepara a partir del gel precipitado por tratamiento ácido de una solución de silicato de sodio. Cuidando las condiciones de síntesis, es posible influir sobre el tamaño de poro, que generalmente muestra una distribución unimodal. La gel de sílice adsorbe preferentemente compuestos polares sobre los no polares, por lo que se emplea fundamentalmente para secar gases y líquidos.
Alumina activada	Es un óxido de aluminio hidratado, duro, que se activa por calentamiento para eliminar la humedad. Se suele utilizar para eliminar agua de corrientes gaseosas o líquidas. Este tipo de adsorbente puede regenerarse para un posterior uso.
Arcillas	Para poder ser utilizada como adsorbente, la arcilla se calienta y se seca, y durante esta operación desarrolla una estructura porosa. En las arcillas alofónicas e imogolíticas se produce una adsorción específica y no específica, los mecanismos están íntimamente ligados a los fenómenos de protonación-desprotonación que como son función del pH se producen en los grupos OH de la red de alofán o imogolita.
Caolín	En medicina, se emplea como adsorbente, ya sea solo o en mezcla con pectina, para el tratamiento de la diarrea causada por agentes capaces de ser absorbidas, por ejemplo la diarrea provocada por el envenenamiento por alimentos o la disentería.
Resinas poliméricas	El uso más general de la resina de poliéster se encuentra en: - Resinas de poliéster pre aceleradas (aplicable a piezas encapsuladas) - Resinas coladas (se puede usar donde se requiera una resina que no se quiebre fácilmente y sea rígida) - Resinas coladas transparentes (utilizadas, sobre todo, para moldeo) - Resina tixotrópica (se incorpora a las otras resinas por agitación) - Resina elástica (ayuda a hacer elástica cualquier resina rígida)

Sorbente	Ejemplo de aplicación
Hidrogeles	Los hidrogeles tienen una gran importancia tecnológica y económica por su amplio campo de aplicaciones: se utilizan en lentes de contacto, materiales absorbentes (pañales), prótesis de tejidos, revestimientos de suturas, membranas de hemodiálisis, soportes para catalizadores, como depósitos de agua y nutrientes para plantas y cultivos.

(Tomada de Tejeda. et. al. 1995)

1.2.1 Tipos de adsorción

Al hablar de adsorción, se refiere a la transferencia física de un soluto en un líquido, a una superficie, en la que el soluto se adhiere como resultado de la atracción intermolecular con las moléculas del sólido. El soluto adsorbido no se disuelve en el sólido, pero permanece sobre la superficie del sólido o en los poros.

Diferencias entre la adsorción química y la adsorción física

Una de las diferencias más notorias entre la adsorción química y física, es que en la primera se involucra la interacción química entre el fluido que se adsorbe y el adsorbente sólido, y en muchos casos, la adsorción química es irreversible, por lo que es difícil separar el adsorbato del adsorbente, mientras que la adsorción física permite una operación continua en etapas.

La adsorción se emplea para separar elementos presentes en líquidos y gases. Entre los adsorbentes más comunes como ya se había mencionado, se encuentra la sílice gel, el carbón activado, la alúmina, las zeolitas sintéticas y varias arcillas.

Sorbentes comunes de uso industrial

1.2.1.1 *Polímeros*

La palabra 'polímero' procede del griego y significa literalmente 'muchas partes'. En ciencia y tecnología se considera material polimérico a aquel que contiene muchas unidades enlazadas entre sí químicamente.

En la naturaleza hay diversas sustancias poliméricas que intervienen en procesos vitales. Los organismos vivos son capaces de sintetizarlas a partir de pequeñas moléculas que

quedan unidas por la actividad celular en macromoléculas poliméricas. Son los denominados biopolímeros.

Desde hace más de un siglo, la tecnología química ha producido polímeros sintéticos sencillos mediante reacciones de polimerización de compuestos químicos en su mayor parte de origen orgánico. Debido al gran aumento de la producción y aplicaciones de estos materiales, en los últimos años han sustituido a los polímeros naturales e, incluso, a otro tipo de materiales como los metales y aleaciones en determinadas circunstancias.

1.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales poliméricos que poseen características interesantes: tienen una gran capacidad de absorción de agua, pero son insolubles en ella, cuando la absorben se hinchan, y aumentan considerablemente su volumen, pero mantienen su forma, son blandos y elásticos.

Originalmente, los hidrogeles se preparaban polimerizando un solo monómero hidrofílico, pero estudios posteriores demostraron que el utilizar dos o más monómeros en diferentes proporciones permitía variar en un amplio rango las características de estos materiales, lo que daba como resultado el poder preparar hidrogeles con mejores propiedades mecánicas, ópticas y de hinchamiento.

Los hidrogeles tienen una gran importancia tecnológica y económica por su amplio campo de aplicaciones: se utilizan en lentes de contacto, materiales absorbentes (pañales), prótesis de tejidos, revestimientos de suturas, membranas de hemodiálisis, soportes para catalizadores, como depósitos de agua y nutrientes para plantas y cultivos. (Katime, 2006).

1.3.1 Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso de adsorción que consiste en la captación de diversas especies por una biomasa, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico.

El proceso de bioadsorción implica una fase sólida (sorbente o adsorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas (adsorbatos) que van a ser retenidas por el sólido. Para que este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde van a ser

retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato sorbido.

Existen numerosos materiales naturales como las algas, el quitosano y microorganismos que pueden actuar como bioadsorbentes (Pinzón, 2009).

Actualmente se conocen una gran cantidad de biosorbentes que son efectivos para la separación de los metales pesados, si bien algunos de ellos se usan también para otras aplicaciones específicas. Uno de los factores principales al seleccionar un biosorbente es su origen. Éstos pueden ser los siguientes:

1. Residuos procedentes de procesos industriales, por lo que deberían obtenerse gratuitamente o a muy bajo costo.
2. Organismos fácilmente disponibles y en grandes cantidades en la naturaleza.
3. Organismos que se reproduzcan rápidamente

Además, algunas de las ventajas que presenta la biosorción son: bajo costo, alta eficacia, puede usarse en el tratamiento de efluentes con bajas concentraciones de contaminantes, minimización de lodos tanto biológicos como químicos, ya que se emplea biomasa inerte, no requiere la adición de nutrientes y es resistente a la toxicidad, es un proceso rápido y se puede recuperar el contaminante al realizar la regeneración del biosorbente (Arcos, 2012).

1.3.2 Quitosano

El nombre sistemático de la quitina es $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa. Se encuentra principalmente en las conchas de crustáceos y formando parte del exoesqueleto de los insectos, y en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas (Lárez, 2003).

Por su parte, el quitosano es también un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas; su estructura se puede observar en la figura 1.5.

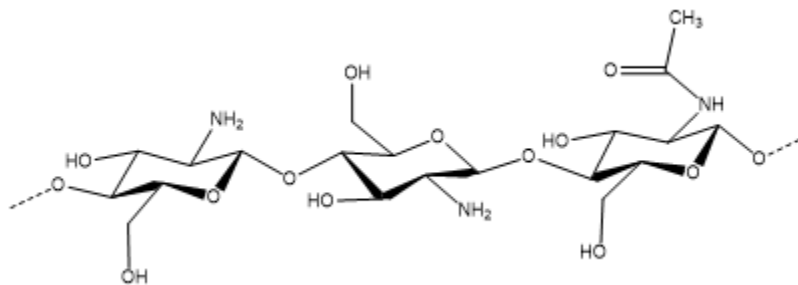


Figura 1.5 Estructura química del quitosano

El quitosano también ha sido empleado en la filtración y depurado de aguas, donde es necesario remover partículas en suspensión. Como agente floculante, agente coagulante, en agentes filtrantes para piscinas y spas, remoción de metales, remoción de surfactantes. (Arcos, 2012).

1.3.3 Celulosa

La celulosa es el polisacárido principal que constituye la pared celular de las plantas, se encuentra pura en plantas fibrosas como el algodón y el lino. La celulosa forma cadenas largas debido a su ordenación espacial de los puentes de hidrógeno como se muestra en la figura 1.6, es una sustancia incolora, insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos.

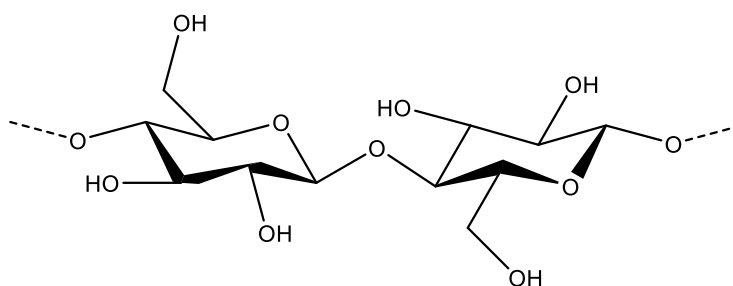


Figura 1.6 Estructura química de la Celulosa

La celulosa es el principal componente en la manufactura de papeles y cartones y también, en pequeñas cantidades, se encuentra en productos como el rayón. Este biopolímero es capaz de ofrecer cierta rigidez y resistencia a otro polímero con el que se combine.

1.3.4 Agentes entrecruzantes

Los agentes entrecruzantes son compuestos multifuncionales que pueden contener mínimo dos dobles enlaces polimerizantes, capaces de formar entrecruzamientos iónicos.

El entrecruzamiento produce diferentes tipos de redes poliméricas.

La relación de entrecruzamiento se define como la relación entre los moles del agente entrecruzantes y las unidades repetidas del monómero, a mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es incorporado en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor.

El entrecruzamiento se produce cuando un reactivo (entrecruzante) presenta puentes intermoleculares y/o enlaces cruzados entre macromoléculas. El entrecruzamiento reduce significativamente la movilidad del segmento de polímeros; por la creación de nuevos enlaces entre las cadenas, aparece una serie de cadenas interconectadas y se forma una red tridimensional.

Los entrecruzantes más comunes que son empleados para modificar el quitosano son: Glutaraldehído (GLA), Epiclorhidrina (ECH), Etilenglicol diglicil éter (EGDE) y Tripolifosfato (TPP) (Vakili et al., 2014).

1.3.4.1 Etilenglicol diglicil éter (EGDE)

El etilenglicol diglicil éter (EGDE) es un compuesto que tiene dos grupos funcionales epóxidos (éteres cíclicos constituidos por un anillo de tres miembros) situados en ambos extremos de la molécula tal como se observa en la figura 1.7. El EGDE es significativamente más reactivo en comparación con otros éteres debido a la alta energía asociada a las considerables tensiones que existen en los anillos de tres miembros (Vakili et al., 2014).

Para este tipo de agente entrecruzante la abertura del anillo epóxico ocurre simultáneamente con la reacción de entrecruzamiento. El anillo epóxico y la interacción química de los grupos funcionales amino, carboxilo e hidroxilo del quitosano pueden ocurrir en un medio ácido y básico (Arcos, 2012).

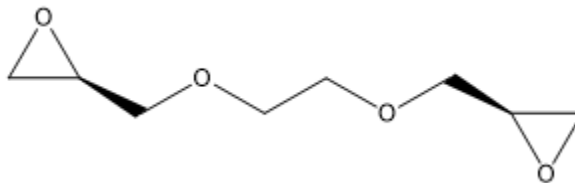


Figura 1.7 Estructura química de etilenglicol diglicil éter (EGDE)

1.3.5 Relación entre las operaciones de sorción y los lechos empacados

En operaciones como la adsorción o el intercambio iónico, es difícil diseñar un equipo para lograr un flujo del sólido, como resultado, éstas operaciones se llevan a cabo con un lecho fijo de la fase sólida, alimentando de manera continua la fase fluida.

Las torres empacadas se utilizan ampliamente para suministrar el contacto continuo entre dos fases fluidas, como se requiere para la adsorción, destilación y extracción. La retención del líquido es menor en las columnas empacadas. Las columnas empacadas pueden ser más económicas para procesar líquidos corrosivos, debido al empaque de cerámica resistente a la corrosión y las columnas empacadas de diámetro pequeño suelen ser más económicas que las columnas de platos del mismo tamaño.

Los lechos fijos se utilizan mucho para la adsorción y el intercambio iónico. Un lecho fijo puede recordar de manera superficial a una torre empacada (Lara, 2016).

1.4 Parámetros de operación de una columna

En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y la posición en el lecho. Al principio, la mayor parte de la transferencia de masa tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con el adsorbente y la concentración en el fluido disminuye en forma exponencial con la distancia hasta llegar a cero antes de alcanzar el extremo final del lecho.

El perfil de concentración se presenta en la curva que resulta de graficar la relación de concentraciones C/C_0 (efluente sobre influente) en función del tiempo, la cual se conoce como curva de ruptura. (Figura 1.8)

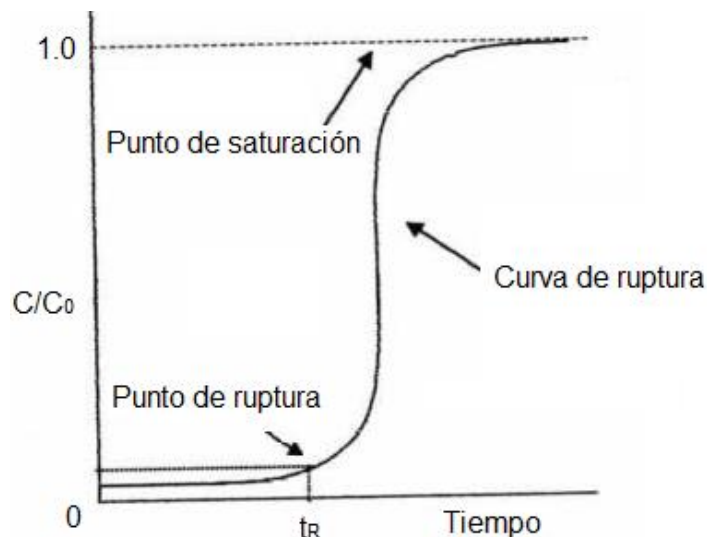


Figura 1.8 Curva de ruptura

Se denomina punto de ruptura al valor máximo en la concentración de la solución que se puede permitir a la salida de la columna; y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura (t_r) para cada una de las condiciones de operación de la columna, para el trabajo se consideró el 10 % de la concentración del influente.

Cuando la concentración en el efluente alcanza el valor inicial C_0 , para un valor t_s , llamado tiempo de saturación, el lecho está saturado de adsorbato y, por tanto, inactivado para proseguir la adsorción (Cooney, 1999). En este estudio el criterio de tiempo de saturación se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración de la solución del efluente llegue al 90-95% de la concentración inicial.

La zona de transferencia de masa (ZTM) puede ser considerada como una región dentro de la columna en la cual la concentración del sorbato cambia del 90% al 10 % de la concentración inyectada; esta varía de cero a todo el frente de saturación, área definida entre la región donde el adsorbente se ha saturado y la sección de adsorbente virgen (Figura 1.8 a) (Naja y Volesky, 2006).

La Zona de Transferencia de Masa representa la longitud del lecho donde la concentración del fluido cambia desde un valor superior de concentración (C_1) a un valor inferior (C_2), para el caso de este trabajo desde el 95 al 10 % de la solución de colorante alimentada a la columna, respectivamente. Estos límites se presentan en la figura 1.8 b

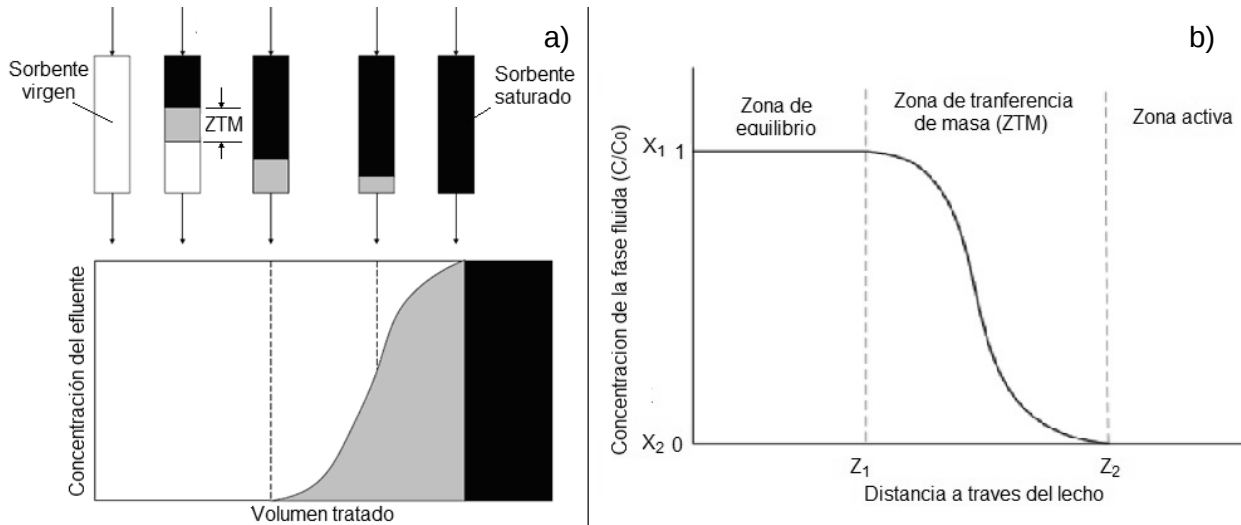


Figura 1.8 a) Zona de transferencia de masa de la columna de adsorción y curva de ruptura ideal, b) perfil de concentración de un adsorbato en las 3 zonas de adsorción del lecho

Esta zona comienza a desplazarse y la concentración de la solución alimentada aumenta a la salida hasta un tiempo t_r , conocido como tiempo de ruptura; cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado y la concentración a la salida es la misma de la entrada.

$$ZTM = L \left(1 - \frac{t_{rup}}{t_{sat}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

L = la altura del lecho empacado

t_{rup} = tiempo de ruptura

t_{sat} = tiempo de saturación

La capacidad de la columna q_c (mg), determinada por la cantidad de adsorbato que la columna es capaz de retener en base a los resultados de concentración del efluente, puede ser determinada en base a la integración matemática de la curva ($C_{ads} = C_e - C_0$). De acuerdo a la ecuación 1.

$$q_c = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t} C_{ads} dt \dots \dots \dots (2)$$

Donde:

q_c =capacidad de la columna (mg/g)

Q =cantidad de adsorbato (mg/g)

C_{ads} =Concentración removida del efluente (mg/mL)

t = tiempo de operación de la columna (min)

Por otro lado, la cantidad de adsorbato que se ha hecho pasar por la columna se determina en base al tiempo de operación, de manera que se emplea la ecuación 3:

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t}{1000} \dots\dots\dots (3)$$

Donde:

m =masa total (mg)

C_0 =Concentración inicial (mg/mL)

Q =cantidad de adsorbato (mg/g)

t =tiempo de operación de la columna(min)

La capacidad de sorción del adsorbente dentro de la columna se determina considerando la masa seca del adsorbente usado en el lecho utilizando la ecuación 4:

$$q = \frac{q_c}{x} \dots\dots\dots (4)$$

Donde:

q =capacidad de sorción del material en columna (mg/g)

q_c =cantidad de adsorbato retenido en la columna (mg)

x =masa seca del adsorbente (g)

1.4.1 Modelado de adsorción en flujo continuo

Como se mencionó anteriormente el funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante las curvas de ruptura. Se han desarrollado modelos que permiten ajustar

el comportamiento del proceso de adsorción en la columna teniendo en cuenta la altura del lecho y el caudal de alimentación (Crini y Badot, 2008).

Modelo de Adams-Bohart

La ecuación fundamental que describe la relación entre C/C_0 y t en un sistema continuo fue establecida por Bohart y Adams en 1920 y, aunque originalmente fue aplicada a un sistema gas-sólido, ha sido ampliamente utilizada para describir y cuantificar otro tipo de sistemas. Este modelo supone que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida y es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura. Este modelo viene descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_0} = e^{k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - \frac{k_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{V}} \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

C_0 = es la concentración inicial en la fase líquida (mg/L)

k_{AB} = la constante cinética (L/mg·min)

N_0 = es la capacidad de sorción volumétrica máxima (mg/L)

C = es la concentración de soluto en fase líquida (mg/L)

V = es la velocidad de flujo lineal (cm/min)

Z = es la altura de relleno en la columna (cm)

Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo. Considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase.

El modelo de Thomas viene representado por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 \cdot W - C_0 \cdot V_{ef})}} \dots \dots \dots (6)$$

Donde:

k_{Th} = es la constante de velocidad de Thomas (mL/ min·mg)

q_0 = es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g).

C_0 = es la concentración inicial en la fase líquida (mg/L)

C = es la concentración del soluto en la fase líquida (mg/L)

W = masa del adsorbente (mg)

Modelo Dosis Respuesta

Este modelo, que ha sido comúnmente utilizado en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, está siendo empleado en la actualidad para describir los procesos de adsorción en columna.

De acuerdo con el modelo de Thomas el modelo de Dosis-Respuesta quedaría representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 * V_{ef}}{q_0 * W} \right)^a} \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

q_0 = es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g)

C_0 = es la concentración inicial en la fase líquida (mg/L)

C = es la concentración de soluto en la fase líquida (mg/L)

W = masa del adsorbente (mg).

V_{ef} = velocidad transversal del influente al a través de la columna

a = representa para el modelo de Dosis-Respuesta la pendiente de la función.

Modelo BDST (Bed Depth Service Time)

BDST es un derivado del modelo de Adams-Bohart. Establece una relación entre la altura de lecho y el tiempo de servicio. Es extensamente utilizado para modelar los procesos de adsorción y asume que la velocidad de adsorción está controlada por la interacción superficial en la interfase entre el adsorbato y el adsorbente disponible (Wang et al, 2011).

$$t_s = \frac{N_o Z}{C_o U_o} - \frac{1}{k_{AD} C_o} \ln \left(\frac{C_o}{C_s} - 1 \right) \dots \dots \dots (8)$$

Donde:

N_o = Capacidad dinámica del lecho (mol de adsorbato/L adsorbente)

Z = altura del lecho (cm)

C_o = Concentración inicial del soluto (mol/L)

U_o = velocidad lineal del flujo de alimentación de la solución del colorante (cm/min)

k_{AD} = constante de velocidad de adsorción (L/(mol.min))

C_s = es la concentración al tiempo de servicio (mol/L)

El ajuste lineal se obtiene graficando tiempo de ruptura vs la altura del lecho y se realiza el ajuste lineal a los datos, obteniendo las constantes de la ecuación de la recta $y=mx+b$, donde: $m = N_o / (C_o U_o)$ y $b = \ln(C_o / C_s - 1) / (k_{AD} C_o)$.

1.5 Desorción

Es la remoción de los elementos retenidos en un sorbente por medios físicos químicos o catalíticos, permitiendo que el material regenere los sitios activos que le permiten interactuar con el elemento de interés en solución; la desorción se puede distinguir a dos niveles:

- <100 % se denomina desorción a determinado porcentaje
- 100 % Regeneración, completa liberación o reintegración de los sitios activos

Elementos físicos que generan desorción son la temperatura, los cambios en el pH, elementos de fuerzas iónicas con una sobresaturación de sales con NaCl (Salmuera) ya que ocurre un desequilibrio de cargas.

Existen distintos elementos químicos que pueden llevar a cabo la desorción generando una reacción química con algún sustrato en el medio gaseoso y/o acuoso cambiando las propiedades del material para poder regenerar los sitios funcionales.

Otro medio por el cual se puede llevar a cabo la desorción es con un medio catalítico aumentando la velocidad de una reacción química (debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y aquellas que desactivan la catálisis son denominados

inhibidores), ionizando o protonando la superficie y ésta pueda volver a regenerarse. (Jáuregui, 2015).

La ecuación 9 se empleó para calcular la capacidad de adsorción del material

$$q = \frac{C_0 - C_e}{W} * V \dots\dots\dots (9)$$

Donde:

q = es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g)

C_0 = es la concentración inicial en la fase líquida (mg/L)

C_e = es la concentración de soluto en la fase líquida (mg/L)

W = masa del adsorbente (mg)

V = Volumen (L)

Para la desorción C_0 es igual a 0, ya que la solución no contiene al colorante y éste se encuentra retenido en el adsorbente al cabo del tiempo en la concentración final C_e por lo que se obtendría para la desorción la siguiente ecuación:

$$q_d = \frac{C_e}{W} * V \dots\dots\dots (10)$$

Donde:

q_d = es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g)

C_e = es la concentración de soluto en la fase líquida (mg/L)

W = masa del adsorbente (mg)

V = Volumen (L)

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Determinación de humedad

Humedad es la pérdida en agua por evaporación que sufre el producto al someterlo a las condiciones prescritas, expresada en por ciento (SECOFI, 1995); en los materiales adsorbentes se refiere a la cantidad de solución líquida que el material es capaz de almacenar en sus poros, este parámetro tiene una relación directa con el grado de

hinchamiento de los materiales poliméricos e influye en el nivel de difusión de los colorantes dentro de los poros del adsorbente.

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 superabsorbente (> 99.5) (Infante et al., 2004; Katime et al., 2004).

El contenido de humedad se determina por gravimetría, en estufa o métodos de secado convencionales como desecadores, se calcula con la siguiente fórmula expresada en por ciento:

$$\text{Humedad en \%} = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100 \dots\dots\dots(11)$$

Donde:

M_1 = Peso del recipiente vacío (g)

M_2 = Peso del recipiente con la muestra húmeda (g)

M_3 = Peso del recipiente con la muestra seca(g)

1.6.2 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen; estos se generan con un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que se utilice.

Electrones secundarios: se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja

energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.

Electrones retro dispersados: se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, también utilizado en microscopía de barrido.

Sus aplicaciones son para la caracterización microestructural de materiales e identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, entre otros

2 MÉTODO

A continuación, en la Figura 2.1 se presenta un esquema de la metodología que se siguió para estimar los parámetros de operación de la columna de adsorción.

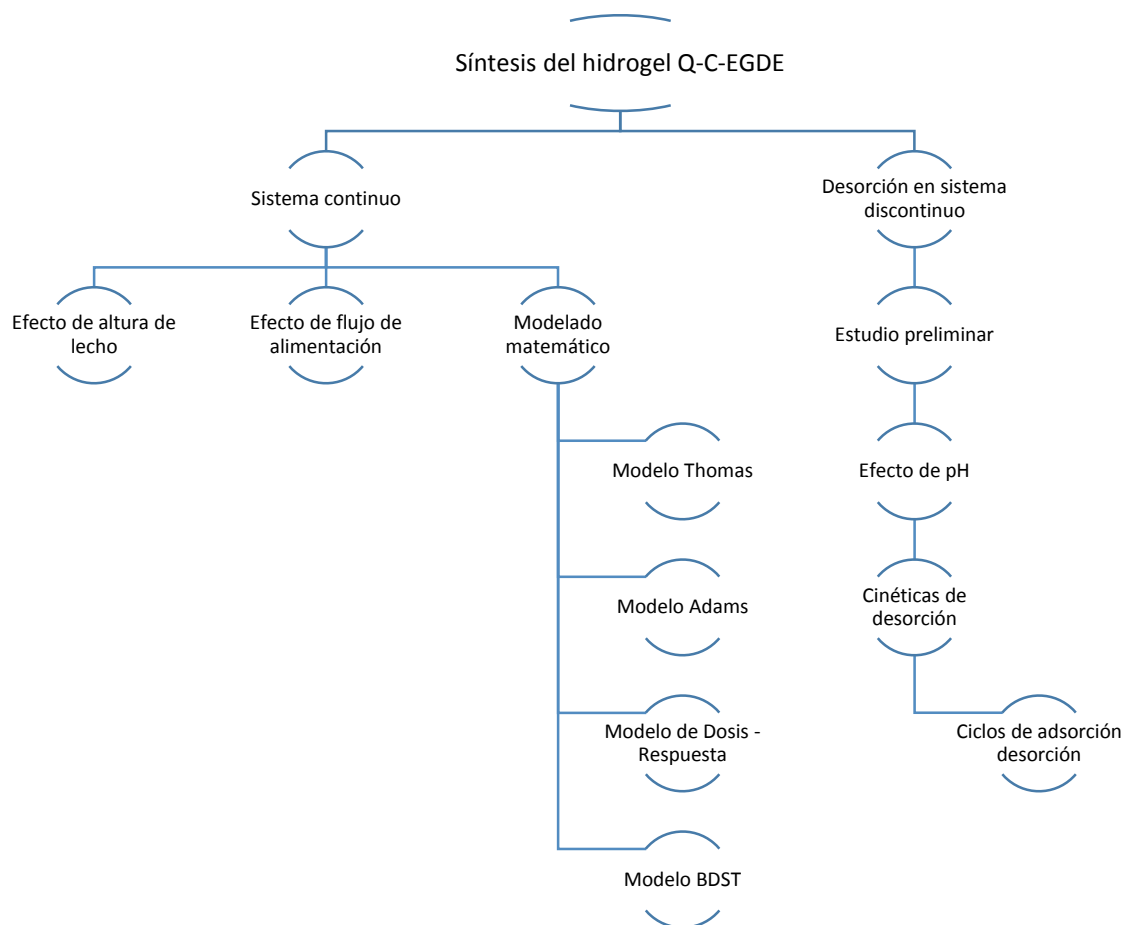


Figura 2.1 Representación esquemática de la metodología

La experimentación se realizó usando tartrazina comercial comprado a Sensient Colors Co., con una pureza del 89.6 %, quitosano (Q) grado alimenticio obtenido de la empresa Alimentos América S. A. de C. V., lote K1202029 (Grado de desacetilación (DA)=84.54, (Peso molecular) PM=82,682.5 mg/mol), celulosa (C) microgranular de Sigma-Aldrich, etilenglicol diglicidil éter (EGDE) marca Tokyo Chemical Industry Co así como reactivos grado analítico como: ácido acético glacial marca Fermont, ácido clorhídrico marca J. T. Baker, hidróxido de sodio marca Meyer, el agua de disolución para colorantes fue agua destilada y en la preparación de soluciones de reactivos se usó agua desionizada.

2.1 Síntesis del hidrogel

Para la obtención del hidrogel se siguió la metodología de Vázquez (2017), para ello primero se preparó una solución de quitosano (Q) con ácido acético 0.4 M con agitación constante a 350 rpm y 65°C durante 4 horas, posteriormente se agregó la celulosa (C) al gel formado agitando de forma vigorosa con un agitador de propela de la marca Caframo (Figura 2.2.)

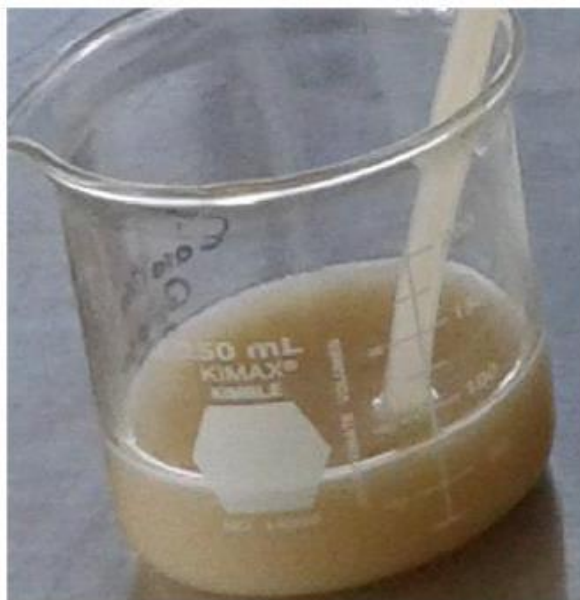


Figura 2.2 Mezcla final Quitosano-Celulosa

Esta suspensión fue goteada sobre una solución de hidróxido de sodio 1 M dando lugar a la formación de perlas. Posteriormente el material fue sometido a un proceso de lavado.

Se lavó el hidrogel con solo agua desionizada hasta que el pH del agua de enjuague fue igual al del agua utilizada; las condiciones de lavado fueron a una agitación constante a 150 rpm, temperatura de 30°C, durante 20 min para retirar lo que no reaccionó y evitar posibles interferencias con las pruebas subsecuentes.

Posteriormente para el entrecruzamiento se procedió a la adición del agente entrecruzante etilenglicol diglicil éter (EGDE) en el medio de reacción a base de agua destilada a un pH de 12.

La reacción se realizó en atmósfera inerte de N₂ con agitación constante y con una temperatura de 70 °C durante 6 horas tal como se muestra en la Figura 2.3.

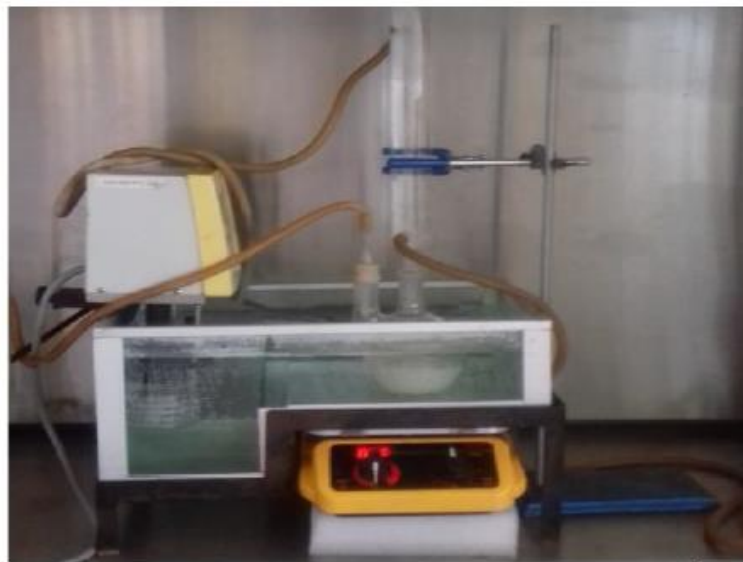


Figura 2.3 Entrecruzamiento con EGDE

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se dejaron enfriar las perlas a temperatura ambiente y se sometieron a lavados con agua destilada hasta igualar el pH del agua de enjuague al del agua destilada.

2.2 Caracterización del hidrogel

2.2.1 Porcentaje de humedad

Se determinó el porcentaje de humedad por gravimetría en un desecador en condiciones de vacío. Los cálculos se realizaron mediante la ecuación:

$$\%H = \frac{P_h - P_s}{P_h} \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

Donde, P_h corresponde al peso inicial, únicamente secando la humedad superficial, P_s indica el peso después de un proceso de secado hasta obtener valores constantes y $\%H$ corresponde al porcentaje de agua que contiene el hidrogel. La determinación se realizó por triplicado.

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para observar la morfología del material sintetizado, se tomaron muestras del hidrogel usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) JSM-6610LV equipado con un

mecanismo de alto y bajo vacío permitiendo el análisis de muestras deshidratadas con una resolución de alto vacío para muestras conductoras de 3 mm; generando imágenes de manera puntual.

2.3 Pruebas preliminares

2.3.1 Efecto de pH

El hidrogel sintetizado (Figura 2.4) fue sometido a pruebas preliminares para determinar el pH óptimo para la adsorción, lo cual permitió definir las pruebas de adsorción posteriores del sistema continuo.

Cada prueba se le agregaron 50 perlas a 10 mL de solución con una concentración de colorante de 250 mg/L a los diferentes frascos acondicionados a un pH de 2, 2.5, 3, 4, 5, 6 y 7 y una temperatura de 30 °C; todos los frascos se agitaron durante 48 horas a 200 rpm en un agitador de orbital Unimax 1010 Heidolph Inkubator 1000.

Una vez terminado el tiempo de contacto de las esferas de Q-C-EGDE con la solución de colorante tartrazina, la cantidad de colorante en el líquido se midió con un espectrofotómetro Genesys 10s de la marca Thermo Fisher Scientific a 428 nm con una celda de tamaño de paso de 10 mm. Con base en los resultados obtenidos se eligió el pH de trabajo.



Figura 2.4 Ajuste de pH del hidrogel

2.4 Sistema de adsorción en flujo continuo

El montaje del sistema de adsorción de flujo continuo se realizó usando una columna de lecho fijo, cuyas dimensiones fueron diámetro interno 2.5 cm y 13 cm de longitud; la columna fue colocada en posición vertical y se hizo pasar por ella una solución de colorante con una concentración de 250 mg/L en sentido ascendente manteniendo la solución del colorante a temperatura constante de 30 °C con un baño térmico. El flujo ascendente se obtuvo usando una bomba peristáltica Cole Parmer -Masterflex. Se probaron dos alturas de lecho de 3 y 6 cm y dos caudales de 3 mL/min y 5 mL/min. En la Figura 2.5 se muestra el dispositivo para experimentos de flujo continuo.



Figura 2.5 Sistema de adsorción de flujo continuo

La recolección de muestras se realizó de manera continua minuto a minuto durante la primera hora y posteriormente cada 15 min hasta alcanzar el 90 % de saturación de la columna con un colector de muestras automático Spectrum Labs™ CF-2 Fraction Collector (Figura 2.5). Las muestras fueron monitoreadas en tiempo real mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis usando un espectrofotómetro Genesys 10s de la marca Thermo Fisher Scientific, lo cual permitió saber en qué momento se llegó a la saturación y el tiempo de ruptura donde se alcanzó la mayor capacidad de adsorción.

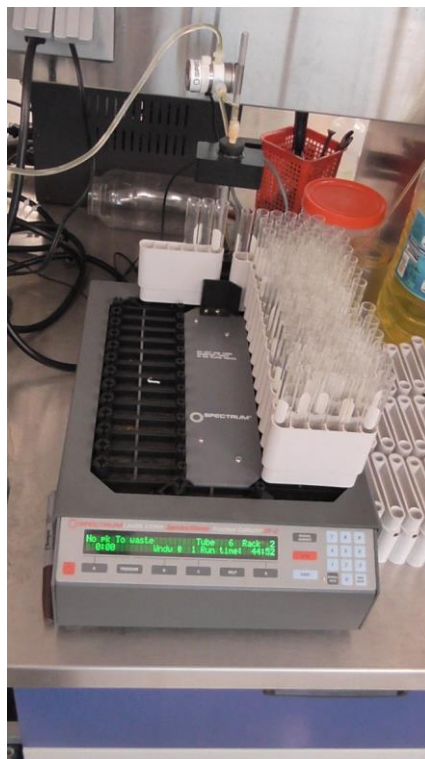


Figura 2.6 Recolección de muestras

Con los datos obtenidos se construyeron las curvas de ruptura graficando el tiempo contra la relación de la concentración a la salida de la columna entre la concentración de la entrada de la columna (C_e/C_0), generando la curva de operación de la columna hasta la saturación.

Los datos experimentales fueron empleados para calcular los parámetros de operación ajustando a las ecuaciones para ZTM (1), q_c (2), m_{total} (3), q del material en columna (4) y a los modelos de Adams-Bohart (5), de Thomas, (6) Dosis-Respuesta (7) y Modelo del tiempo de servicio de la altura de un lecho (BDST) (8) mediante software matemático Origin 9®.

2.5 Desorción

Para los experimentos de desorción del material en lotes se analizó el desempeño del material al retirar el colorante del mismo; para ello, se estudió el efecto del pH en este proceso, de acuerdo a la metodología establecida por (García, 2016), obteniendo el valor de pH más adecuado al cual se libera la mayor cantidad de colorante del hidrogel; a partir de ello se estableció la cinética de desorción para finalmente realizar un conjunto de ciclos de adsorción – desorción (5 ciclos, por triplicado) lo que permitió evaluar el comportamiento

de la capacidad de adsorción y desorción del colorante en el hidrogel conforme el incremento de ciclos. La adsorción se llevó a cabo con soluciones de colorante de concentración inicial de 250 mg/L manteniendo una relación de 0.0024 gramos de hidrogel en 10 mL de solución; mientras que la desorción se realizó en una fracción de 1/16 del volumen de adsorción utilizado para la adsorción.

3 RESULTADOS

3.1 Síntesis del hidrogel

En el proceso de síntesis del hidrogel Q-C-EGDE se obtuvieron perlas de consistencia semidura, color blanco, de forma semiesférica (Figura 3.1), de diámetro promedio de 2.8 ± 0.21 mm, resistentes al tacto e impacto al someterlas a diferentes condiciones de temperatura, agitación y empaquetamiento en columna.



Figura 3.1 Ajuste de pH del hidrogel

3.2 Caracterización del hidrogel

3.2.1 Porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad obtenido para el hidrogel Q-C-EGDE fue en promedio 92.35 % por lo que el material puede llegar a retener un alto contenido de agua aumentando el tamaño de poro y posibilitando la difusión del soluto dentro del adsorbente, al igual que materiales similares tal como estudios anteriores de Vázquez (2017) se puede clasificar como material de alto hinchamiento (Katime, 2004). Este valor se aproxima al obtenido en trabajos como los de Moreno (2015) y Benítez (2015) para el material sintetizado.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.2 se presentan las micrografías del hidrogel sintetizado, en la cual se puede observar la forma semiesférica del material y su superficie porosa, similar a hidrogeles generados por Vázquez en 2017 y Valdez en 2015.

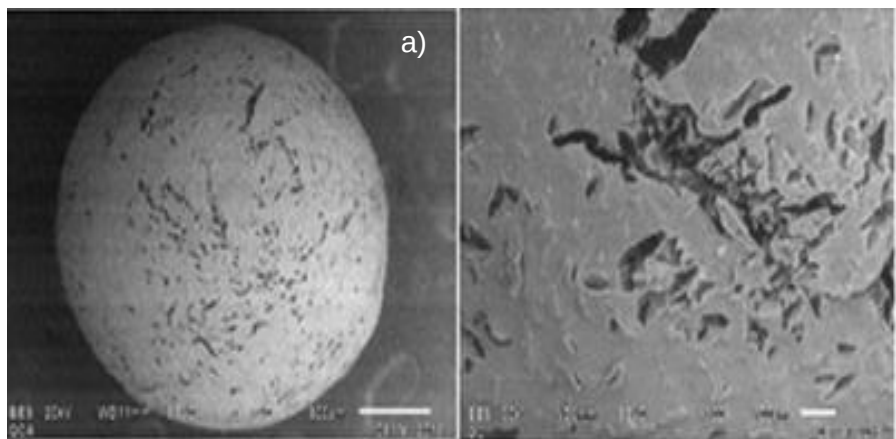


Figura 3.2 Micrografías del hidrogel Q-C-EGDE (a) x30 b) x100

3.3 Pruebas preliminares

3.3.1 Efecto de pH

Para encontrar el pH que es favorable para la adsorción del material se hicieron pruebas en el rango de 1 a 7 tal como se observa en la Figura 3.3. donde se muestran las capacidades de adsorción y el pH final.

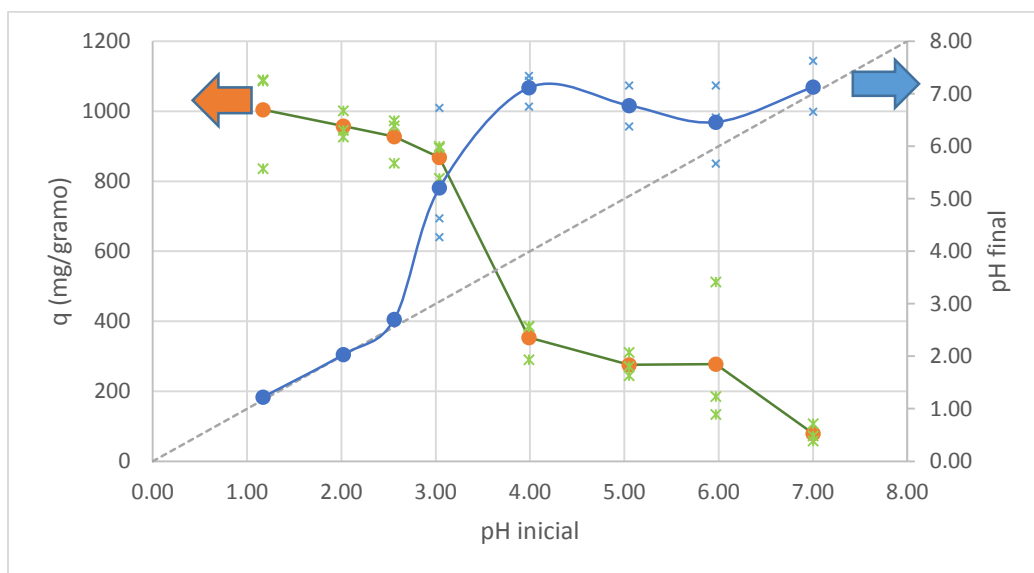


Figura 3.3 Efecto de pH de adsorción para Q-C-EGDE en sistema discontinuo.

En la figura 3.3 se observa que en el rango de pH de 1 a 3 se presentan las mayores capacidades de adsorción además de que el pH final varía poco respecto al inicial (2.65), lo cual se atribuye a que los grupos aminos se encuentran mayormente protonados y tienen la mayor afinidad a los colorantes aniónicos; el pH seleccionado fue el de 2.5 y en este valor alcanzó una capacidad de adsorción de 958.26 mg/g y la variación del pH inicial (2.5) con respecto al final es de 0.05-0.22 unidades de pH.

Este comportamiento también se ha observado en trabajos como el de Vázquez (2017) y García (2016), en donde la capacidad de adsorción es la mayor en los pH's entre 2 y 3.

3.4 Sistema de adsorción en flujo continuo

En la figura 3.4 se muestra la columna de longitud de lecho de 3 cm, en operación, en la cual se aprecia que el lecho fue fijado, con el apoyo de esferas de vidrio, al centro de la columna, lo cual se hizo para promover un flujo transversal lo más homogéneo posible.

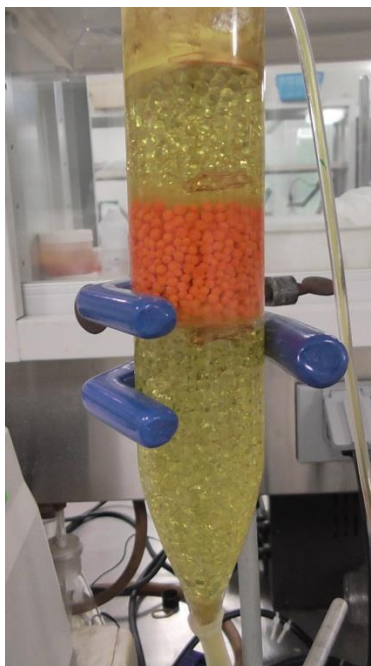


Figura 3.4 Columna de adsorción de 3 cm de longitud de lecho en operación

Los datos experimentales que fueron obtenidos de las concentraciones de las muestras tomadas del efluente a diferentes tiempos fueron tratados para obtener la relación C_e/C_0 (concentración en el efluente/concentración inicial); estos datos fueron graficados en función del tiempo, generando así las curvas de ruptura correspondientes a las alturas de lecho de 3 y 6 cm.

Tal como se observa en la Figura 3.5 y Figura 3.6, a mayor altura de lecho se obtuvo mayor tiempo de saturación, siendo de 3766 minutos para la columna de 6 cm y flujo de 3 mL/min y para la columna de 6 cm con flujo de 5 mL/min se obtuvo un tiempo de saturación de 2370 minutos, a mayor caudal y altura (5 mL/min y altura de lecho de 6 cm) disminuyó el tiempo de saturación de 870 minutos. Lo anterior se explica debido a que al aumentar la altura del lecho se aumenta la masa del adsorbente lo que requiere de una mayor cantidad de colorante para saturar una mayor cantidad del material adsorbente, siendo necesario incrementar el volumen alimentado a la columna (Cruz *et al.*, 2013). Y por otra parte un flujo mayor puede limitar una mejor difusión de los iones a través del material adsorbente y afectando los tiempos de contacto.

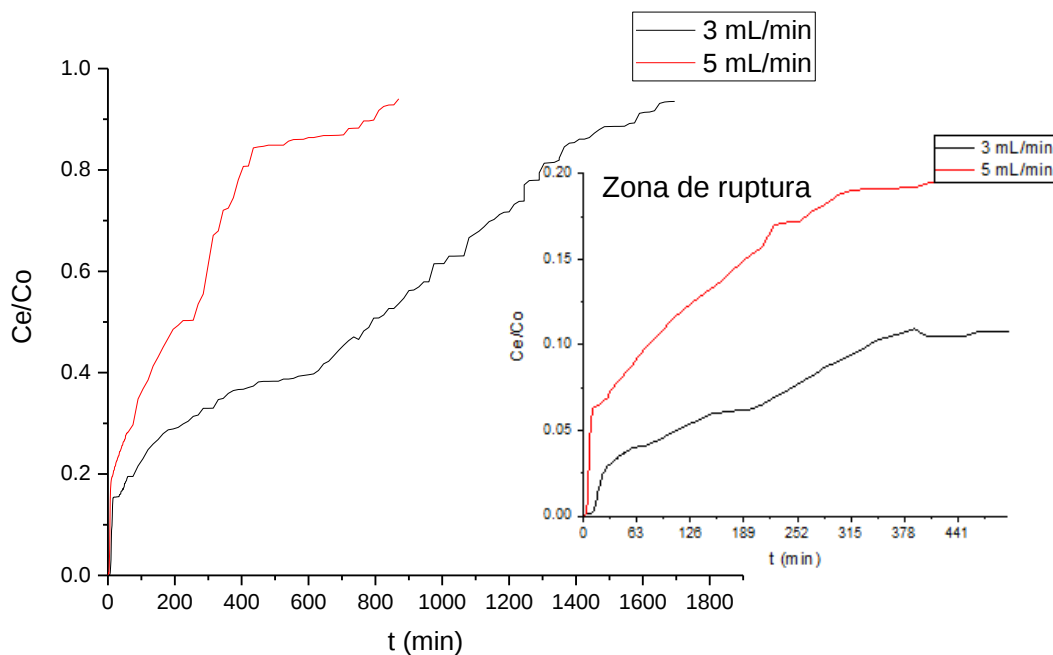


Figura 3.5 Curvas de ruptura de la columna de 3 cm de lecho. Efecto de la variación del flujo de alimentación

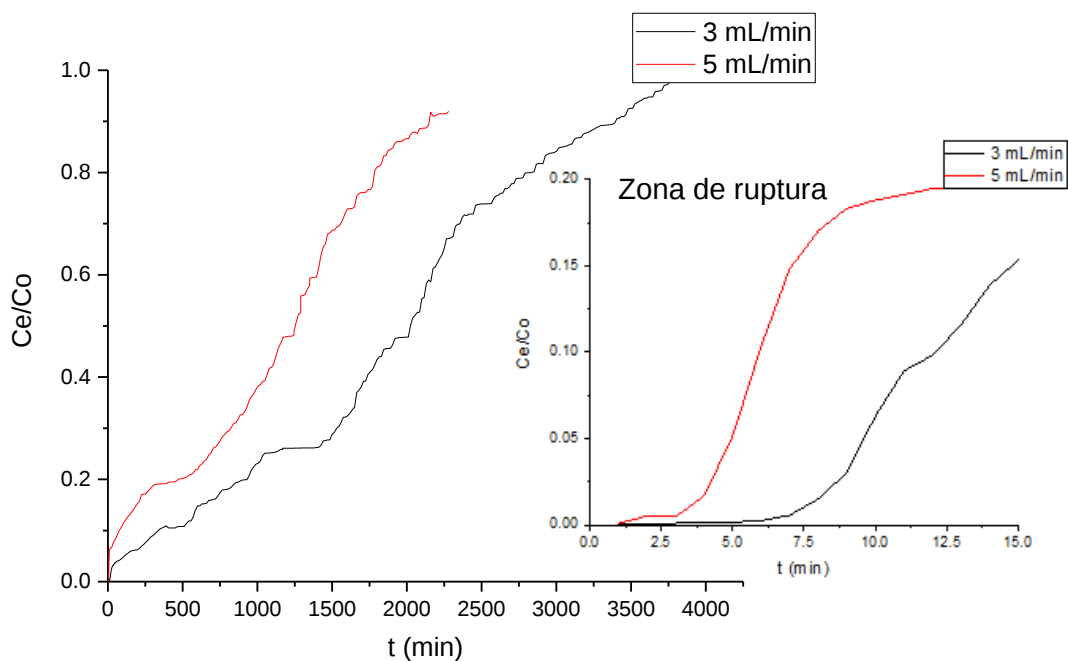


Figura 3.6 Curvas de ruptura de la columna de 6 cm de lecho. Efecto de la variación del flujo de alimentación

A partir de los datos experimentales obtenidos de las columnas se determinó el tiempo de ruptura (t_{rup}) y de saturación (t_{sat}) considerando a la salida un 10 y 95 % de la concentración de colorante que entra, respectivamente, además también se calcularon los otros parámetros de operación como se muestra en la Tabla 3.1; con base a los resultados de los parámetros de operación calculados se observó que el material sintetizado tiene una alta capacidad de adsorción siendo esta de hasta 501.31 mg/g y la mayor remoción de colorante de hasta 50.76 % cuando se usan alturas de 6 cm, en este caso para un flujo de 5 mL/min, obteniendo un tiempo de ruptura de 75 min y tiempo de saturación de 2370 min.

Tabla 3.1 Parámetros de operación obtenidos de las columnas de lecho fijo

Altura	Caudal	t_{rup}	t_{sat}	q_c	m_{total}	V_e	q	ZTM	%
(cm)	(mL/min)	(min)	(min)	(mg)	(mg)	(L)	(mg/g)	(cm)	Remoción
3	3	12	1785	577.4	1338.7	5.35	384.98	2.97	43.13
3	5	5	870	334.4	1087.5	4.35	222.97	2.98	30.75
6	3	330	3766	1421.7	2824.5	11.29	473.93	5.47	50.33
6	5	75	2370	1503.9	2962.5	11.85	501.31	5.81	50.76

Donde t_{rup} es el tiempo de ruptura, t_{sat} es el tiempo de saturación, q_c es la capacidad de adsorción de la columna, m_{total} es la masa del adsorbato que circuló en la columna hasta el tiempo de saturación, V_e es el volumen total de efluente, q es la capacidad específica del material en columna, ZTM es la altura del frente de adsorción en columna.

Por otra parte, se puede observar para todas las columnas, que la zona de transferencia de masa (ZTM) corresponde prácticamente a la altura del lecho de cada columna, lo que permite asumir que el frente de adsorción es amplio (91%), como consecuencia, las velocidades de adsorción son bajas comparados con trabajo de García (2016) en la que la ZTM abarcó únicamente el 51 % de la columna para caudales de 1.5 mL/min.

Ajuste a modelos matemáticos

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados del ajuste de los datos a los modelos de Thomas y Dosis Respuesta. Como se puede observar se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales a ambos modelos con coeficientes de correlación en su mayoría mayores al 0.9.

Tabla 3.2 Resumen de parámetros de ajuste a los modelos matemáticos de Thomas y Dosis-Respuesta

Altura (cm)	3		6	
Caudal (mL/min)	3	5	3	5
Modelo de Thomas				
K_{Th}	0.0093	0.0241	0.0064	0.0087
q_e	339.2	106.4	867.3	530.4
R^2	0.971	0.968	0.993	0.993
Modelo de Dosis Respuesta				
A	0.936	0.9379	3.0284	2.4328
q_0	189.8	50.5	685	413.9
R^2	0.886	0.948	0.97	0.945

De acuerdo a lo observado en la tabla anterior para las columnas de altura de 6 cm se obtuvieron coeficientes de correlación en el ajuste al modelo de Thomas mayores en comparación a la columna de 3 cm, además, los valores de q_e experimentales reportados en la tabla 3.1, son similares a los calculados para la altura de 6 cm, lo cual indicaría que a alturas mayores, la adsorción está controlada por interacciones entre el adsorbato y adsorbente propias de los mecanismos de adsorción y en menor medida por el fenómeno de transferencia de masa en la interfase (Saadi et al., 2013).

Para el modelo de dosis respuesta, se obtuvo un mejor ajuste a este para la altura de 6 cm y caudal de 3 mL/min, lo cual permite asumir que la relación de la cantidad de colorante presente en la solución del afluente de la columna no influye de manera directa en la capacidad de adsorción de la columna.

El modelo empírico de BDST para columnas de lecho fijo permitió predecir el rendimiento del adsorbente, este modelo permite relacionar la altura del lecho (Z) contra el tiempo de servicio de la misma (T_R). En la figura 3.6 se muestra el efecto de la altura a los diferentes caudales estudiados en la operación de la columna y con base a la proyección de estas rectas asumir los tiempos de ruptura para el escalamiento de las columnas de adsorción.

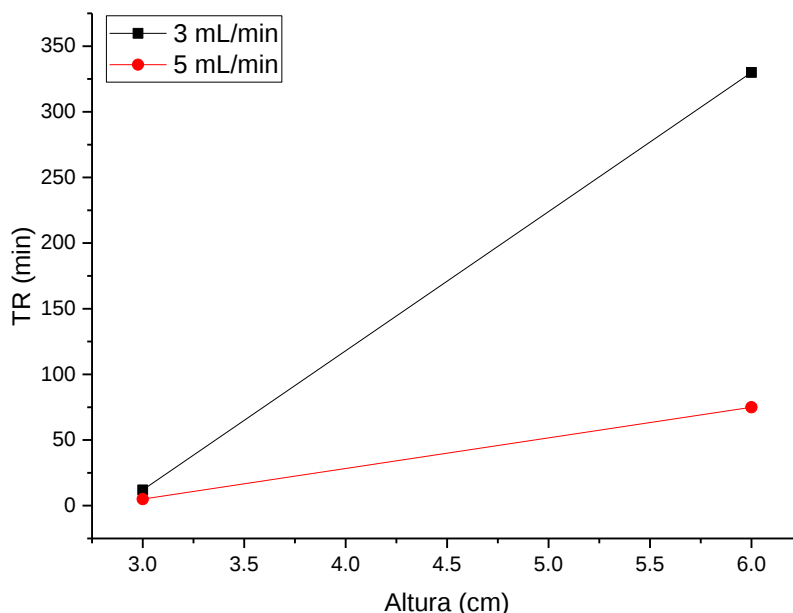


Figura 3.7 Ajuste al modelo BDST de los 2 caudales a las 2 alturas

De los parámetros que se obtienen con este modelo de acuerdo a la ecuación (8) se puede destacar el valor de N_0 que representa la capacidad de adsorción en mg/L y K_{ads} es la constante de velocidad del modelo que representa la transferencia de masa del líquido a la fase sólida en L/(mg*min), Z_0 por su parte representa la altura crítica dado que la concentración C_e en el tiempo cero tenga el valor de cero (Tabla 3.3).

El modelo BDST también permite analizar la variación de los tiempos de ruptura y tal como se observa en la figura 3.6, con base a la proyección de estas rectas se asume que los tiempos de ruptura para el escalamiento de las columnas de adsorción.

Tabla 3.3 Resumen de datos obtenidos para el modelo BDST

Modelo BDTS	3 mL/min	5 mL/min
N_0 (mol/L)	6136.3	3996.55
K (L/(mol.min))	2.07E-05	6.54E-05
Z_0 (cm)	2.88	2.81

Los datos obtenidos para ambas columnas con este modelo presentan valores similares de Z_0 por lo que esta altura es crítica para el material e independiente del caudal usado (3 o 5 mL/min), siendo la altura mínima para que se dé el tiempo de servicio t diferente de cero;

esto se obtuvo considerando las alturas de lecho de 3 y 6 cm para caudales de 3 y 5 mL/min. Los valores obtenidos de N_0 (capacidad de adsorción) son altos considerando la capacidad obtenida en los experimentos por lotes (Vázquez, 2017), por lo que se asume que es un modelo aceptable para predecir el escalamiento de las columnas; además indica que las interacciones entre los sitios funcionales del material y el adsorbato son un parámetro que no es el predominante para limitar la capacidad de adsorción del hidrogel Q-C-EGDE en columnas.

3.5 Desorción

Las pruebas preliminares para determinar el pH óptimo de desorción (Figura 3.8) muestran que la mayor capacidad de desorción encontrada se presentó en el pH de 11, lo cual permitió definir las condiciones para realizar la cinética de desorción.

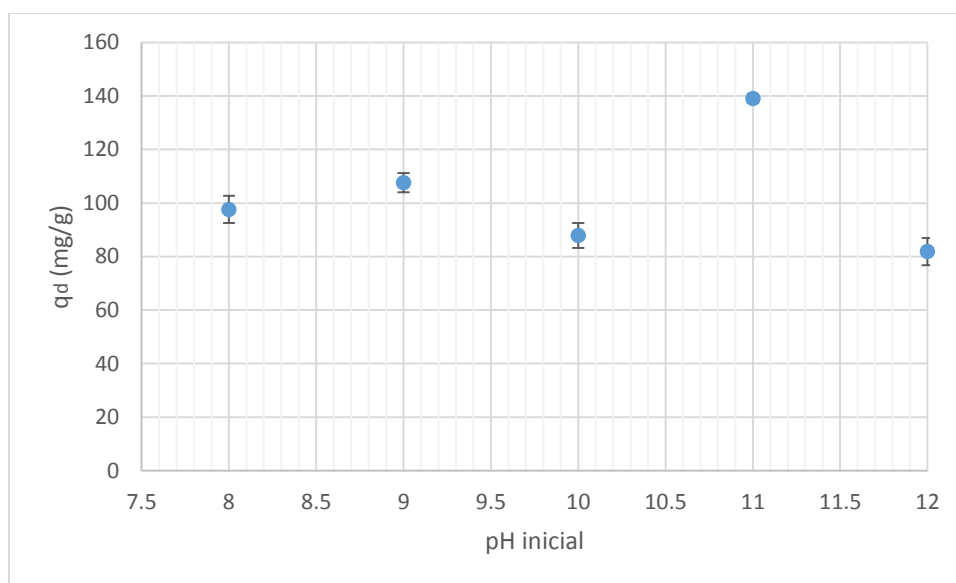


Figura 3.8 Efecto de pH de desorción de la tartrazina

La cinética de desorción fue rápida comparada con la cinética de adsorción-24 a 32 horas- (Vázquez, 2017), alcanzando el equilibrio a 3 horas de contacto a pH seleccionado de 11 en este tiempo se logró la máxima desorción. Con esta información se realizaron los diferentes ciclos de adsorción-desorción los cuales se muestran en la Figura 3.9.

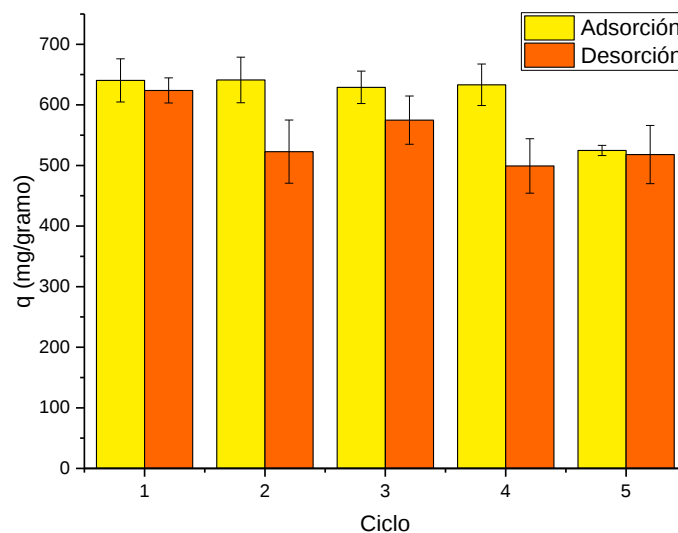


Figura 3.9 Ciclos de adsorción – desorción

Los resultados de los ciclos de adsorción - desorción muestran que después de 5 ciclos el material pierde aproximadamente 18-21 % de su capacidad de adsorción, de igual manera lo hace la desorción, siendo esta solo un 78-81 % de la cantidad adsorbida; este valor es menor al reportado por García en 2016, quien obtuvo un porcentaje de regeneración de hasta un 92 % en un criogel Q-C-EGDE; pero a su vez fue mayor al de Valdez (2015) que alcanzó el 58 % para un hidrogel Q-PVA en 5 ciclos de regeneración..

4 CONCLUSIONES

- La síntesis del hidrogel permitió obtener un material de morfología homogénea, se observó en la caracterización de MEB una estructura semi esférica porosa; por otra parte, tiene un porcentaje de humedad de 92.42% por lo que se puede clasificar como un material de hinchamiento alto.
- El pH de 2.5 fue el seleccionado como el óptimo para la adsorción del colorante, obteniendo mayores capacidades de adsorción de este compuesto en sistemas discontinuos, alcanzando una capacidad de adsorción de tartrazina de 958.26 mg/g.
- A partir de los experimentos en flujo continuo de la columna, al analizar los tiempos de ruptura, se pudo concluir que caudales más bajos y al aumentar la altura del lecho, incrementa los tiempos de ruptura desde 12 a 330 min, esto se debe al efecto directo con el tiempo de contacto y con la cantidad de sitios activos disponibles dentro de los fenómenos de transferencia de masa del colorante en de los poros del material hasta los grupos funcionales del hidrogel.
- Así mismo se observó que para todas las columnas la ZTM tiene valores cercanos al tamaño del lecho, lo que indica que el frente de adsorción se lleva a cabo en casi toda la altura de la columna; esto debido a la velocidad de adsorción del material que se empleó en la columna empacada, y al compararlo con trabajos similares se observa que el tiempo de contacto dado por el caudal afecta directamente a la ZTM y por tanto al rendimiento de la adsorción en columna; las capacidades de adsorción del material en la columna alcanzaron un valor de 501.3 mg/g.
- El ajuste de los datos a los modelos matemáticos de Thomas, dosis respuesta y BDST mostraron cada uno una buena correlación, con un $R^2 > 0.9$ en sus respectivos rangos de aplicación de la curva de ruptura; a partir de ellos se puede asumir que el valor crítico de altura del lecho de la columna para los caudales usados es de 3 cm, considerando que la adsorción en columna depende en gran medida del mecanismo de transferencia de masa; a mayor concentración este fenómeno de transporte de masa aumenta y en consecuencia incrementa la capacidad de adsorción del hidrogel en columna; es por ello que se puede asumir que el mecanismo de transferencia de masa dado en la interfase limita la velocidad de adsorción dependiendo y en consecuencia al caudal usado.
- De las pruebas de factibilidad de reuso del hidrogel Q-C-EGDE se mostró que el mecanismo de adsorción es reversible, mediante la desprotonación de los grupos

funcionales amino del quitosano a pH de 11 ya que, a este valor, la desorción del colorante alcanzó el 96 % y la cual decreció por cada ciclo hasta el 80 % y de manera proporcional se pierde la capacidad de adsorción; lo anterior permite plantear que el material puede usarse más de una vez para adsorber tartrazina disuelta en agua.

5 RECOMENDACIONES

- Se propone mejorar el diseño de columna en flujo continuo al agregar un intercambiador de calor a la alimentación del flujo para mantener constante la temperatura 30°C de la solución de colorante que se alimenta y así no tener pérdidas de calor.
- Es deseable realizar más experimentos para aumentar el número de puntos para el modelo BDST incrementando las alturas de lecho, lo cual permitiría hacer una proyección más fiable sobre el diseño de columnas para su aplicación en sistemas continuos.

6 FUENTES DE CONSULTA

Aksu, Z, Gönen, F (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry* 39(5): 599–613.

Amchova P., Kotolova H., Ruda K. J., (2015), Health safety issues of synthetic food colorants, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Volume 73, Issue 3, 2015, pp 914-922.

Arcos, A. J. A. (2012). *Síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y su estudio como adsorbente de iones Cu (II) en solución acuosa*, Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental, abril 20, 2012, de Instituto Tecnológico de Toluca.

Barron Z. J., Szygula A, Ruiz M., Sastre A. M., Guibal E. (2009). Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies, *Journal of Environmental Management* 91, pp 2669-2675

Benítez S. M. C. (2015). Estudio preliminar de la sorción del colorante Amarillo No. 5 en soluciones acuosas sobre un hidrogel de quitosano-celulosa entrecruzado, Tesis para obtener el grado de ingeniera química, Institituto Tecnológico de Toluca.

Boffey, P., (1976), Death of a Dye?. *The New York Times Magazine*, 1976, Febrero 29, 9, p. 19,

Castellar O. Grey C., Cardozo A. B. M., Suarez G. J. F., Vega T. J. E., (2013), Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular, *Prospect*. Vol. 11, No. 1, Enero - Junio de 2013, págs. 66-75.

Cooney, D.O (1999) *Adsorption desing for wastewater treatment*. 1° Ed., Lewis Publissher, USA.

Cruz-Olivares J., Pérez-Alonso C., Barrera-Díaz C. Ureña-Nuñez F., Chaparro-Mercado M. C. y Bilyeu B., (2013), Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal* 228, 21-27.

Deniz Fatih, y Aysun K. Remziye, (2016), Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 219, 2016, pp 194-200.

Esquerdo V.M., Cadaval Jr. T.R.S., Dotto G.L., Pinto L.A.A., (2014), Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*

EUFIC (Consejo Europeo de información alimentaria), (2013), Documentos básicos, 06/2006, aditivos alimentarios. Página web: <http://www.eufic.org/article/es/seguridad-alimentaria-calidad/aditivos-alimenticios/expid/basics-aditivos-alimentarios/>.

FAO (Organización De Las Naciones Unidas Para La Alimentación Y La Agricultura) Y WHO (Organización Mundial de la Salud), (2017), Norma General Para Los Aditivos Alimentarios; CODEX STAN 192-1995.

Fomina M. & Gadd G. M. (2014). Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology* 03 Jan 2014, 160:3-14.

García G. A., (2016), Estudio de adsorción de tartracina en condiciones estáticas y dinámicas de flujo con un criogel de Q-C, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca

García G. R., Zavala, R., Ávila, P., García, B., Gonzáles, J., Muro, C., Luna, B. (2014). Síntesis y Caracterización de un material criogénico a partir de quitosano y celulosa. *AFINIDAD LXXI*, 566, pp. 228 - 232.

Hadi A.G., (2013), Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Synthesized Chitosan. *International Journal of Science and Technology* Vol. 2(4).

Han R, Wang Y, Zhao X., (2009), Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. *Journal Desalination* 245(1–3): 284–297.

Hethnawi A., Nassar Nashaat N., Manasrah Abdallah D., Vitale Gerardo, (2017), Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for

adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column, Chemical Engineering Journal, Volume 320, 2017, pp 389-404.

Jáuregui N. John R. (2015), Adsorción y desorción de iones plata sobre quitina y quitosano de *Litopenaeus Vannamei*, Tesis para obtener el grado de maestro en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, pp 35-36

Karimi M, Shojaei A, Nematollahzadeh A., (2012), Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica-polyacrylamide microspheres composite. Chemical Engineering Journal 210: 280–288.

Katime I., Katime T. O., Katime T. D., (2004), Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones, Euskal Herriko Unibertsitatea. Argitarapen Zerbitzua, Universidad del País Vasco, 1ª ed., pp. 154-185.

Lei Li, Jinju Zhang, Yanxiang Li Chuanfang Yanga., (2017), Removal of Cr (VI) with a spiral wound chitosan nanofiber membrane module via dead-end filtration, Journal of Membrane Science, Volume 544, 15 December 2017, Pages 333-341

Mengibar, M. Á. L., (2011), Obtención y caracterización de quitosanos modificados: Ingredientes funcionales con aplicaciones tecnológicas y biológicas en la industria alimentaria. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Mohamed, E. (2011). Competitive adsorption of phenolic compound from aqueous using sludge-based activation carbon. Environmental Technology. Vol. 32, 1325-1336.

Moreno P. J. I., (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, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca.

Naja G1, Volesky B., (2006), Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column, Environmental Science & Technology, 2006 Jun 15;40(12):3996-4003.

Normas Mexicanas. (1975). NMX - F - 224 - 1975. *COLORANTE ORGÁNICO - SINTÉTICO ROJO No.2*. marzo 3, 2015, de NORMAS MEXICANAS. DIRECCIÓN GENERAL DE

NORMAS Sitio web: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-224-1975.PDF>

OMS (Organización Mundial de la Salud)., (1975), *Evaluación de ciertos aditivos alimentarios*. Abril 20, 2015 , de Organización Mundial de la Salud Sitio web: http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_576_spa.pdf

Ramavandi B., Farjadfard S., Ardjmand M., (2014), Mitigation of orange II dye from simulated and actual wastewater using bimetallic chitosan particles: Continuous flow fixed-bed reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 1776–1784.

Restrepo, M., (2007), Sustitución de colorantes. *Revista. Lasallista Investigación*. Vol.4 No.1 Caldas Enero- Junio 2007

Ríos, N., Carranza, R., García, R., Blanco, A., García, B., & Mendizábal, E., (2013), Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14, pp. 256-263.

Royer, B. (2008). Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente. *Porto Alegre*.

Saadi Z., Saadi R., Fazaeli R. (2013). Fixed-bed adsorption dynamics of Pb(II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, December 2013, 3:48.

SECOFI (Secretaría de Comercio y Fomento Industrial), (1995), Ley Federal sobre Metrología y Normalización, Diario Oficial de la Federación, México, D.F..

Singha, S, Sarkar, U., (2015), Analysis of the dynamic column using semi-empirical models: Case studies with removal of hexavalent chromium from effluent wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering* 32(1): 20–29.

Vakili M., Rafatullah M., Salamatini B., Abdullah A. Z., Ibrahim M. H., Tan Kok B., Gholami Z., Amouzgar P., (2014), Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, *Carbohydrate Polymers*, Volume 113, 26 November 2014, Pages 115-130.

Vázquez Esquivel C. J., (2017), Efecto del tamaño de partícula de un hidrogel de Q-C en la adsorción de tartrazina, Tesis para obtener el grado de ingeniera química, Instituto Tecnológico de Toluca.

Wang N.W.S., Ariff N.F.M, Hashim A., Hanafiah M. A. K. M., (2010), Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 206(1), pp 225-236.

Wen Y., Shen C., Ni Y., Tong S., Yu F., (2011), Glow discharge plasma in water: A green approach to enhancing ability of chitosan for dye removal, *Journal Of Hazardous Materials*, 201, pp. 162-169.

WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas)., (2017), Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. París, UNESCO

Zhou Z., Lin S., Yue Tianli, Lee Tung-Ching, (2014), Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles, *Journal of Food Enigineering* 126, 133-141