

S.E.P.

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

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AMBIENTAL**

TESIS

**“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE TARTRACINA EN CONDICIONES
ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE FLUJO CON UN CRIOGEL DE Q-C”**

PRESENTA:

I.Q. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE

CODIRECTOR DE TESIS

DR. PEDRO AVILA PEREZ

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., 28/Junio /2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-915/2016

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

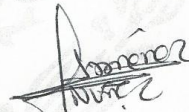
Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE TARTRACINA EN CONDICIONES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE FLUJO CON UN CRIOGEL DE Q-C"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ, con número de control 0628M0584 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
DIRECTORA DE TESIS


DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
CO-DIRECTOR DE TESIS


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR


DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ
REVISORA


DRA. BEATRÍZ GARCÍA GAITÁN
REVISORA



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





Metepec, Méx., 01/Julio/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1009/2016

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "**ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE TARTRACINA EN CONDICIONES ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE FLUJO CON UN CRIOGEL DE Q-C**" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación. Integridad y Ciencia

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

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

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, 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@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx



DEDICATORIAS

A ti mi **Dios** te bendigo y agradezco por la vida y por la familia que me diste. Gracias por permitirme llegar a ésta etapa de la vida. Gracias también por las lecciones que me has dado algunas muy gratas y otras no tan fácil de aceptar; sin embargo, tú sabes mejor que nadie el porqué de las cosas.

A mi **Madre** que siempre ha estado conmigo; cuidándome, procurándome y apoyándome. Gracias por darme la vida, por darme tu amor, ternura y cariño, por tu paciencia, por tus consejos, por tus cuidados, por tus desvelos, por ser parte de mi motivación, por tu ejemplo, por ser mí guía. Gracias por dejarme tomar mis decisiones; buenas o malas, aprender de ellas, pero siempre tú estando a mi lado e impulsándome a continuar.

A mi **Padre** que es mi mayor admiración. Gracias por instruirme en la vida, por inculcarme valores como el respeto, perseverancia, la tolerancia, solidaridad y responsabilidad. Gracias también por tus regaños, por tus palabras de aliento cuando las he necesitado; por tus cuidados.

A mis **compañeros y maestros** que contribuyeron en muchas formas a la culminación de este proyecto a los maestros por ser guías y motivadores en los caminos del desarrollo profesional.

AGRADECIMIENTOS

Al PRODEP por el apoyo a través del proyecto “Estudios de adsorción de amarillo 5 con criogeles e hidrogeles a base de quitosano y celulosa” con folio ITTOL-PTC-009 y al Tecnológico Nacional de México por el apoyo complementario mediante el proyecto “Estudio dinámico de la adsorción de amarillo 5 con hidrogeles y criogeles a base de quitosano” clave 5892.16-P.

Al CONACYT por la beca otorgada, número 631739, para el desarrollo de la investigación de maestría y al COMECYT por la beca de titulación 16BTIM0145, que me permitió dar por concluida esta etapa.

A los apoyos recibidos por parte del División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPI) para la asistencia al Congreso XXVIII Congreso Nacional de la sociedad Polimérica de México en San Miguel de Allende, 2015.

A mis directores de tesis, Dra. Rosa Elvira Zavala Arce, en el Instituto Tecnológico de Toluca (ITT) y al Dr. Pedro Ávila Pérez, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por su apoyo, consejos y facilitar la infraestructura para realizar la investigación.

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

RESUMEN

El impacto que tienen los colorantes en el agua residual ha sido en los últimos años de mayor importancia, esto debido a los niveles de contaminación que se han alcanzado y al ser los colorantes contaminantes recalcitrantes en el agua residual. Diversos métodos de decoloración del agua residual se han desarrollado, entre ellos procesos físicos y químicos, dentro de los que se incluye el proceso de adsorción, el cual es un proceso mediante el cual un compuesto (adsorbato) es retenido en las paredes del adsorbente, generando la acumulación de estos, lo cual permite la remoción de los contaminantes del efluente contaminado.

El quitosano es un excelente polisacárido que se ha reportado tiene buenas capacidades catiónicas en medios ácidos que le permiten realizar la adsorción de contaminantes por diferencia de cargas, siendo usado sólo o en compositos químicos, tal como hidrogeles y criogeles. El presente trabajo muestra las capacidades de adsorción de un criogel formado por Quitosano (Q) y Celulosa (C) entrecruzado con Etilenglicol Diglicidil Éter, (EGDE) denominado Q-C-EGDE, el cual fue estudiado para la remoción de la tartracina.

El estudio consideró sistemas por lotes y en sistema continuo, observando el efecto del pH sobre el proceso de adsorción del colorante, su cinética de adsorción y su equilibrio de adsorción a temperaturas de 10, 30 y 50 °C observándose que sus tiempos de equilibrio varían entre 24 y 40 horas dependiendo la temperatura, el proceso de adsorción es endotérmico y espontáneo; las capacidades de adsorción al equilibrio obtenidas fueron de 613 mg/g para 10 °C, 664 mg/g para 30 °C y 807 mg/g para 50 °C, ajustando de mejor manera a los modelos cinéticos de Elovich y de isothermas de Freundlich, lo cual permitió asumir un proceso en el cual la quimisorción es predominante.

Las experimentaciones realizadas en sistema en continuo muestran que, (conforme aumenta el caudal el tiempo de ruptura y saturación también aumenta (con mayor énfasis en los caudales de 1.5 a 3 mL/min), y con respecto a la altura del lecho conforme esta aumenta también se incrementan ambos tiempos. El modelo de

Adams-Bohart mostró un buen ajuste a los datos experimentales. Lo mismo que el modelo de dosis respuesta.

ABSTRACT

The impact that the dyes have in the wastewater has been in the last years of major importance, this due to the contamination levels that they have been reached and to the being the recalcitrant pollutant colourings in the waste water. Diverse methods of bleaching of the waste water have developed, between them physical and chemical processes, inside which the adsorción process is included, which one is a process by means of which a compound (adsorbato) is retained in the walls of the adsorbent one, generating the accumulation of these, which allows the removal of the pollutants of the contaminated effluent one.

The quitosano is an excellent polysaccharide that has been brought he has good capacities catiónicas in acidic means that allow him to realize the pollutants' adsorción for charges difference, being used only or in compositos chemists, as hidrogeles and criogeles. The present work shows the capacities of adsorción of a criogel formed by Quitosano (Q) and Cellulose (C) interlaced with Etilenglicol Diglicidil Ether, (EGDE) named Q-C-EGDE, which was studied for the removal of the tartracina.

The study considered systems for lots and in continuous system, observing the effect of the pH on the process of adsorción of the coloring, its kinetics of adsorción and its balance of adsorción to temperatures of 10, 30 and 50 °C it being observed that its balance times change between 24 and 40 hours depending the temperature, the adsorción process is endotérmico and spontaneously; the adsorción capacities obtained were 613 to the balance mg/g for 10 °C, 664 mg/g for 30 °C and 807 mg/g for 50 °C, fitting of better way to the kinetic models of Elovich and of isotherms of Freundlich, which allowed to assume a process in which the quimisorción is predominant.

The experimentations realized in system in continuous show that, (the same way as the wealth increases the rupture time and saturation also it increases (with major emphasis on the wealths from 1.5 to 3 mL/min), and with regard to the height of the similar bed it increases this one also both times increase. The Adams-Bohart model showed a good adjustment to the experimental information. The same as the model of dose answer.

ÍNDICE

RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xvi
INTRODUCCIÓN	1
1 FUNDAMENTOS.....	4
1.1 Colorantes en el agua residual.....	6
1.2 Colorantes.....	7
1.3 Colorantes tipo azo	8
1.3.1 Colorantes ácidos	8
1.3.2 Colorantes básicos	9
1.3.3 Colorantes reactivos	9
1.3.4 Colorantes dispersos	10
1.3.5 Colorantes mordentes.....	10
1.3.6 Colorantes directos	10
1.3.7 Pigmentos.....	10
1.3.8 Amarillo 5 (Tartracina)	11
1.4 Tratamientos comunes para la decoloración de agua.....	12
1.4.1 Tratamientos biológicos	12
1.4.2 Tratamientos fisicoquímicos	13
1.5 Adsorción	16

1.5.1	Cinética de adsorción	18
1.5.2	Modelos cinéticos de adsorción	19
1.5.3	Modelos en el equilibrio de adsorción.....	22
1.5.4	Parámetros termodinámicos de adsorción.....	24
1.5.5	Biosorbentes.....	26
1.5.6	Sistemas de adsorción.....	34
1.5.7	Parámetros de diseño de columnas de adsorción	41
1.6	Caracterización de materiales.....	42
1.6.1	Microscopía electrónica de barrido acoplada con EDS.....	42
1.6.2	Espectroscopia Infrarroja	44
1.6.3	Área superficial específica (S_{BET}).....	44
1.6.4	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	45
1.6.5	Punto de carga cero.....	46
2	METODOLOGÍA.....	47
2.1	Síntesis de criogel Q-C-EGDE	48
2.2	Caracterización de los adsorbentes sintetizados	49
2.2.1	Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	50
2.2.2	Área superficial por el método BET	50
2.2.3	Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X (XPS)	50
2.2.4	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	51
2.2.5	Punto de carga cero.....	52
2.2.6	Porcentaje de humedad del material	52
2.2.7	Pruebas de hinchamiento	53
2.3	Pruebas preliminares de adsorción.....	54

2.3.1 Metodología para cuantificación del colorante	54
2.3.2 Efecto del pH en la adsorción	55
2.3.3 Efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción de colorantes	56
2.4 Cinéticas de adsorción	56
2.5 Isotermas de adsorción	57
2.5.1 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción	57
2.6 Sistemas en continuo	58
2.7 Pruebas de desorción en batch.....	59
2.7.1 Pruebas preliminares de desorción.....	59
2.7.2 Cinética de desorción	60
3 RESULTADOS	61
3.1 Síntesis de los materiales	61
3.2 Caracterización de los materiales	62
3.2.1 Análisis mediante espectrofotometría FTIR	62
3.2.2 Área superficial por el método BET	64
3.2.3 Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X (XPS)	65
3.2.4 Microscopia electrónica de barrido	71
3.2.5 Punto de carga cero.....	76
3.2.6 Porcentaje de humedad del material	77
3.2.7 Pruebas de hinchamiento	77
3.3 Pruebas preliminares	79
3.3.1 Cuantificación del colorante.....	80

3.3.2 Efecto del pH en la adsorción del criogel.....	81
3.3.3 Efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción del colorante	84
3.4 Cinéticas de adsorción.....	85
3.5 Isotermas de adsorción.....	90
3.5.1 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción	94
3.6 Sistemas en continuo.....	95
3.7 Pruebas de desorción	108
3.7.1 Pruebas preliminares de desorción.....	108
3.7.2 Cinética de desorción	110
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	112
5 FUENTES CONSULTADAS.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química de la tartracina.....	11
Figura 1.2 Mecanismos de adsorción representando las cuatro etapas, según Weber y Smith (Modificado de Kirk-Othmer, 2004)	19
Figura 1.3 Comparación de las isothermas Lineal, Langmuir y Freundlich	23
Figura 1.4 Estructura del quitosano parcialmente desacetilado.	27
Figura 1.5 Estructura de la quitina y sus derivados de la desacetilizacion	28
Figura 1.6 Curva de ruptura, representativa de la concentración de salida en sistemas continuos.....	36
Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología desarrollada	47
Figura 2.2 Equipo ThermoScientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer para el análisis XPS.....	51
Figura 3.1 Criogel Q-C-EGDE A sorbido.....	61
Figura 3.2 Criogel Q-C-EGDE B a) sin sorber b) sorbida.....	62
Figura 3.3 Espectro infrarrojo de los criogeles Q-C-EGDE, en sus diferentes etapas de síntesis	63
Figura 3.4 Análisis por XPS del criogel Q-C-EGDE B sin sorber	66
Figura 3.5 Análisis por XPS al criogel Q-C-EGDE B sorbido	66
Figura 3.6 Deconvolución del pico correspondiente a C1s sorbido (superior) y sin sorber (inferior)	67
Figura 3.7 Deconvolución del pico correspondiente a N1s sorbido (superior) y sin sorber (inferior)	68

Figura 3.8 Deconvolución del pico correspondiente a O1s sorbido (superior) y sin sorber (inferior)	69
Figura 3.9 Deconvolución del pico correspondiente a S2p sorbido.....	70
Figura 3.11 Micrografías obtenidas de la muestra M1, (a)Esfera de Q-C Liofilizado, se puede determinar el diámetro de 2380 μm (b) Superficie del criogel (c) Morfología de la esfera de Q-C (d) Protuberancia en la superficie del criogel.....	71
Figura 3.12 Micrografías obtenidas de la muestra M2, (a) Esfera de Q-C Hidratado, se puede determinar el diámetro de 1960 μm , (b) Porosidad de la superficial del criogel, (c) Morfología de la esfera de Q-C hidratado, superficie dañada por la agitación, (d) Zona de poros abiertos en la superficie	72
Figura 3.13 Micrografías obtenidas de la muestra M3, (a) Esfera de criogel Q-C-EGDE, el diámetro de 2350 μm , se nota la capa de entrecruzante (b) Superficie del criogel (c) Porosidad superficial del criogel Q-C-EGDE (d) Corte longitudinal del criogel, se hace notar la porosidad interna del material	73
Figura 3.14 Micrografías obtenidas de la muestra M4, a) Esfera de criogel Q-C-EGDE, con colorante sorbido, el diámetro es de 2089 μm , (b) Superficie porosa del criogel sorbido, se notan fragmentos de celulosa (EDS) (c) Porosidad superficial del criogel Q-C-EGDE una vez sorbido (d)Corte longitudinal del criogel sorbido	74
Figura 3.14 Diagrama de punto de carga cero del criogel Q-C-EGDE.....	76
Figura 3.15 Cinética de hinchamiento del criogel Q-C	78
Figura 3.16 Resistencia al hinchamiento del material, diferentes soluciones.....	79
Figura 3.17 Conjunto de barridos en intervalo UV-Vis a diversas concentraciones de colorante amarillo 5	80

Figura 3.18 Curva de calibración extensa del colorante amarillo 5	81
Figura 3.19 Efecto del pH en la adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE A.....	82
Figura 3.20 Efecto del pH en la adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE B.....	83
Figura 3.21 Efecto de la concentración inicial de la tartacina en la capacidad de adsorción del criogel Q-C-EGDE.....	84
Figura 3.22 Cinéticas de adsorción de la tartracina por el criogel Q-C-EGDE a tres temperaturas diferentes.....	85
Figura 3.23 Gráfico de los ajustes a modelos matemáticos de cinéticas de adsorción para la temperatura de 10 °C.....	88
Figura 3.24 Gráfico de los ajustes a modelos matemáticos de cinéticas de adsorción para la temperatura de 30 °C.....	88
Figura 3.25 Gráfico de los ajustes a modelos matemáticos de cinéticas de adsorción para la temperatura de 50 °C.....	89
Figura 3.26 Isotermas de adsorción de la tartracina por el criogel Q-C-EGDE a tres temperaturas diferentes.....	90
Figura 3.27 Ajustes a modelo de isotermas para la temperatura de 10 °C	92
Figura 3.28 Ajustes a modelo de isotermas para la temperatura de 30 °C	92
Figura 3.29 Ajustes a modelo de isotermas para la temperatura de 50 °C	93
Figura 3.30 Gráfico del ajuste a la ecuación de Van't Hoff.....	94
Figura 3.31 Columna de adsorción de 3 cm de altura de lecho en operación.....	96

Figura 3.32 Curvas de operación en las columnas de lecho empacado de 3 y 6 cm con caudal de 1.5 mL/min.....	96
Figura 3.33 Curvas de operación en las columnas de lecho empacado de 3 y 6 cm con caudal de 3 mL/min.....	97
Figura 3.34 Curvas de operación en las columnas de lecho empacado de 3 y 6 cm con caudal de 5 mL/min.....	98
Figura 3.35 Comparativo del efecto del caudal en sistema continuo para altura de lecho empacada de 3 cm	98
Figura 3.36 Comparativo del efecto del caudal en sistema continuo para altura de lecho empacado de 6 cm	99
Figura 3.37 Curvas de ruptura a una altura de 3 cm a los 3 diferentes caudales	102
Figura 3.38 Curvas de ruptura a una altura de 6 cm a los 3 diferentes caudales	102
Figura 3.39 Ajustes matemáticos de la columna de 3 cm de altura de lecho y caudal 1.5 mL/min	104
Figura 3.40 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 1.5 mL/min	105
Figura 3.41 Ajustes matemáticos de la columna de 3 cm de altura de lecho y caudal 3 mL/min.....	105
Figura 3.42 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 3 mL/min.....	106
Figura 3.43 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 5 mL/min.....	106

Figura 3.44 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 5 mL/min.....	107
Figura 3.45 Efecto del pH de desorción	109
Figura 3.46 Efecto de pH en la absorbancia del colorante.....	109
Figura 3.47 Cinética de desorción del criogel.....	110
Figura 3.48 Ciclos de adsorción-desorción	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Estudios de adsorción de colorantes con quitosano	29
Tabla 3.1 Resultados del análisis superficial del criogel	64
Tabla 3.2 Análisis elemental, semi-cuantitativo EDS del criogel Q-C-EGDE	75
Tabla 3.3 Resumen de parámetros cinéticos obtenidos del ajuste a modelos de adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE	87
Tabla 3.4 Resumen de parámetros de ajuste a los modelos de equilibrio de adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE	91
Tabla 3.5 Resumen de resultados de ajustes termodinámicos	95
Tabla 3.6 Comparación de los ajustes de curvas al modelo de Adams-Bohart a 15 y 10 % de saturación considerado para el punto de ruptura	101
Tabla 3.7 Resumen, ajuste a modelos matemáticos de columnas.....	103
Tabla 3.8 Resumen de parámetros de adsorción de las columnas empacadas desarrolladas.....	108

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el valor que se le da al agua en la sociedad es vital, se ha notado que a pesar de que se creía que este recurso era renovable, no es posible recuperar la calidad del agua, debido a los altos niveles de contaminación tan altos por la sociedad en la actualidad.

En diversos países, se han dedicado recursos y tecnología en el tratamiento del agua para reducir las descargas a cuerpos de agua y para la reutilización de la misma, de forma que el agua en efluentes naturales sea nuevamente fuente de agua potable; estos tratamientos, requieren de procesos eficientes para la remoción de contaminantes, algunos de ellos selectivos al tipo contaminantes que un efluente puede contener, sobre todo en contaminantes recalcitrantes tales como los colorantes.

Los colorantes son compuestos orgánicos ampliamente usados en las industrias, para brindar una apariencia agradable a sus productos, tanto textiles, alimenticios o farmacéuticos; éstas substancias son capaces de absorber la luz en longitudes de onda específicas, su estructura química, sobre todo la de colorantes sintéticos, se conforma de compuestos aromáticos unidos mediante fuertes enlaces que brindan a las moléculas estabilidad química para su uso y almacenamiento por largos periodos; estos compuestos son capaces de absorber la luz en su estructura debido a un grupo funcional dentro de la molécula llamada cromóforo que le confiere a ésta la propiedad de color; como consecuencia al encontrarse disuelto en un cuerpo de agua, genera impactos como la limitación del paso de la luz, reduciendo la fotosíntesis de la flora presente en el agua, además de las consecuencias generadas por la ingestión de la fauna acuática y terrestre que pudiese ingerirla; diversos estudios muestran que los colorantes sintéticos, principalmente los colorantes azoicos, producen irritación en la mucosa intestinal en donde al ser digeridos, generan aminas y compuestos carcinógenos (Bafana *et al.*, 2011).

Los colorantes azoicos son compuestos ampliamente usados en las industrias, son moléculas de colorantes unidas fuertemente por un enlace doble de nitrógeno

(grupo azo), conjugando anillos aromáticos en su estructura, estos compuestos son fácilmente absorbibles por el ser humano a través de la piel y por ingesta.

Dentro de los tratamientos desarrollados con el fin de reducir la concentración de colorantes en las descargas de aguas residuales, se encuentran los procesos biológicos, que ofrecen un bajo costo, pero no logran degradar de forma eficiente a los colorantes, los procesos de oxidación avanzada, que tienen probada efectividad en la oxidación de estructuras, pero generan contaminantes secundarios que pueden ser carcinógenos, y procesos de adsorción cuyo objetivo es retener el contaminante en una estructura sólida almacenable o tratable.

En los procesos de tratamiento han sido usados materiales sintéticos, cuya eficiencia es alta, pero al completar su ciclo de adsorción genera la dificultad de confinamiento de dicho material; entre los materiales de origen natural se destaca el quitosano (Q) que al ser un polisacárido natural es biodegradable y que probados estudios (Bafana *et al.*, 2011) han reportado su eficiencia en la capacidad de remover contaminantes en su estructura, debido a que en ésta se encuentran grupos funcionales amino, que pueden interactuar con contaminantes del tipo aniónico en condiciones ácidas. Dentro de las diversas formas que encuentra el quitosano se puede nombrar en polvo, hojuelas, películas y como en compositos en forma de hidrogel y recientemente criogel, que aumentan su resistencia y facilitan su recuperación para la aplicación en efluentes de agua.

La generación de compositos, en diferentes formas, ha sido estudiada en la obtención de hidrogel y criogel para la adsorción de contaminantes; las estructuras porosas generadas dentro de hidrogel y criogel pueden brindar una mejor superficie de interacción con los contaminantes para los procesos de adsorción, es por ello que un criogel (material que recién se empieza a estudiar en aplicaciones ambientales) se ha propuesto como adsorbente en el presente trabajo para llevar estudios de remoción del colorante amarillo No. 5 en sistemas de lote y continuos.

De ahí que el presente trabajo se encuentra distribuido de la siguiente manera:

En el primer apartado se presentan los fundamentos de adsorción, cinéticas e isothermas, modelos matemáticos de estos procesos y de los sistemas en lotes y continuos, así como la base de las técnicas de caracterización.

En el segundo apartado se muestra la metodología en la cual se describen experimentaciones de cinéticas, isothermas, el sistema en flujo continuo y la regeneración del material. A través de los ciclos de sorción – desorción, seguida para alcanzar los objetivos planteados.

En el tercer apartado se encuentran los resultados y la discusión de los mismos.

Y por el último las conclusiones de la investigación realizada.

1 FUNDAMENTOS

Los estudios acerca de la aplicación de adsorbentes como alternativa de tratamiento de aguas residuales contaminadas con varias clases de colorantes sintéticos, se han desarrollado en los últimos años.

Debido a su buena solubilidad, los colorantes sintéticos son contaminantes comunes del agua residual, son usados en procesos de teñido de materiales y en la industria alimenticia, su baja eficiencia de fijación en su aplicación genera que parte de ellos sean descargados disueltos en agua (Crini G., 2006; Bafana *et al.*, 2011), la presencia de colorantes en un efluente causa un serio impacto ambiental, dando color al efluente, lo que evita el paso de la luz limitando la fotosíntesis, además de incrementar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO).

Diversos procesos fisicoquímicos tales como electrocoagulación, ozonificación, fotocátalisis, filtración por membranas y adsorción han sido empleados para tratar los colorantes contenidos en el agua residual, de entre ellos, la adsorción representa una tecnología ventajosa en el análisis de costo, y para ello se han probado varios sorbentes (Bafana *et al.*, 2011).

En los últimos años, se han realizado numerosos estudios acerca del quitosano (Q), que es un material versátil con buenas propiedades como biosorbente; algunos estudios mencionan la actividad catiónica en medios ácidos; es un polisacárido preparado por la desacetilización alcalina de la quitina, el segundo polímero más abundante en la naturaleza, la cual se deriva de desechos de la industria alimenticia, pues está presente en los exoesqueletos de crustáceos, cutículas de insectos y pared celular de hongos (Pastor, 2004).

El quitosano ha sido estudiado ampliamente como biosorbente de materiales iónicos, incluidos los colorantes en solución acuosa, esto debido a su carácter catiónico, junto con la presencia de grupos reactivos funcionales en la cadena polimérica del quitosano y sus derivados (Szygula *et al.*, 2008).

En un estudio reportado en 2008 se probó la capacidad de adsorción del colorante aniónico reactivo negro 5 el cual contiene en su estructura dos grupos funcionales sulfónicos, que se asume son involucrados en el proceso de adsorción, además se mostró que el quitosano en hojuelas tiene las propiedades de regenerarse, es decir que tiene un periodo de reutilización (Szygula *et al.*, 2008).

En diversos estudios se ha considerado que las moléculas de celulosa (C) y quitosano (Q) tienen similitud en su estructura, esto permite a los polisacáridos acoplarse de mejor manera entre las moléculas, se estudio generar micro esferas de Q-C a partir de la disolución homogénea de Q y C en ácido acético y NMMO (N-Oxido de N-Metilmorfolina) respectivamente; el resultado morfológico presento para esferas de los componentes de manera individual, superficies homogéneas y estables en el secado, mientras que las esferas generadas de la mezcla Q:C (0.1:9.9 a 0.5:9.5) colapsaron su estructura durante el proceso de secado, por lo que se reconoce que el procedimiento de secado tiene gran influencia en la conservación de los poros en la estructura del gel producido con Q-C (Twu *et. al.*, 2003; Shih *et al.*, 2009).

En estudios más recientes se han probado materiales a base de Q-C en relaciones mayores a los probados por Twu *et al.* en 2003, se probaron proporciones de Q:C entre 0.5:1 y 1:1 para la adsorción de plata esto con el fin de ser usado como filtros con propiedades antibacteriales; los iones de plata (Ag) fueron fijados en su estado reducido con energía UV a la superficie de las fibras porosas de gel, a las cuales se le aplicó un proceso de secado controlado con solventes etanol-amonio evitando el colapso de su estructura, esto demostró que al igualar la proporción Q:C 1:1 se produce estructura que tiene gran fuerza mecánica y que refuerza la estructura de las redes de quitosano evitando su colapso, además de permitir la formación de macro poros en su estructura que facilita el paso del líquido en su interfase, accediendo a los grupos activos donde se retienen los iones de plata, favoreciendo su efecto bactericida, brindando la posibilidad de evaluar la adsorción de otros compuestos sobre esferas de gel generadas con proporciones de Q:C iguales (Guibal *et. al.*, 2013).

1.1 Colorantes en el agua residual

El uso de los colorantes surge en la antigüedad, sobre todo para teñir prendas textiles; su uso era restringido, pues su estructura natural limitaba cantidades y aplicaciones, esto debido a que dichos colorantes se degradaban con facilidad. Alrededor de 1870 (Garfield, 2002) se generaron los primeros colorantes sintéticos, basados principalmente en anilinas, que al tener una estructura más compleja, tenían más aplicaciones pues no generaban degradación y su producción se basaba en alquitrán de hulla, que es una mezcla de hidrocarburos aromáticos y agentes carcinógenos; la facilidad de obtener dicho recurso ayudó a aumentar su producción y su uso de manera intensiva en alimentos, textiles farmacéuticos, cosméticos, tintas y pinturas, entre otros.

Entre los diferentes grupos de colorantes sintéticos se encuentran los colorantes azoicos, generados en base a aminas carcinogénicas como la bencidina; los colorantes así obtenidos son más estables que los compuestos que los generan, sin embargo la descomposición de los mismos por enzimas metabólicas, bacterias anaeróbicas, incluso la digestión en la flora intestinal de mamíferos, genera aminas aromáticas carcinogénicas, derivadas de la degradación o ruptura de los enlaces de colorantes azoicos (Bafana *et al.*, 2011).

El uso de colorantes en las diversas industrias, principalmente alimenticias y textiles se lleva a cabo con bajas eficiencias de retención de color siendo este del 50 al 70 %, y debido a esto, cantidades considerables de colorantes son descargadas a las aguas residuales, ahí generan una retención de la luz solar que inhibe la fotosíntesis, al permanecer en el medio líquido, puede llegar a degradarse en agentes carcinógenos que generan un gran impacto en el medio ambiente, pues inhiben la actividad biológica de los organismos presentes en los cuerpos de agua y se desprenden al medio ambiente, generando un impacto además a la vegetación de los alrededores y seres vivos en contacto directo, incluso el arrastre por volatilización, lo cual representa un grave problema medioambiental (Bafana *et al.*, 2011).

Debido a que por su composición química, en especial los azoicos, resisten diversas técnicas de degradación y/o decoloración por medios físicos, químicos y biológicos, no pueden ser degradados por métodos convencionales de tratamiento (Kirk-Othmer, 2004a).

Diversas técnicas de degradación de colorantes se han desarrollado para tratar este problema, los más ampliamente estudiados son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), pero la principal consecuencia de ellos es la formación de complejos sedimentables, que se depositan en los lodos residuales, por otro lado los procesos biológicos requieren de un pre-tratamiento o ablandamiento de su estructura de los colorantes para su digestión y/o degradación que dan como resultado un incremento en la DQO y acumulación de residuos de la digestión en los lodos; es por ello que la remoción de dichos contaminantes mediante adsorción en materiales representa una alternativa viable de tratarlos, pues el objetivo de la adsorción es concentrar los colorantes, para darles un mejor manejo, tratamiento y/o disposición final (Bafana *et al.*, 2011).

1.2 Colorantes

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

El color de los colorantes depende de su capacidad de absorber luz en el rango electromagnético visible; de acuerdo con la Teoría de Witt, el color del compuesto se compone de un grupo cromóforo y un grupo auxocromo; los cromóforos imparten el color a la molécula en disolución, porque son capaces de absorber luz en la región visible (ejemplo: grupos nitro azo y quinoleína), mientras que los auxocromos fijan el color cuando son introducidos a una molécula de colorante (Bafana *et al.*, 2011; Kirk-Othmer, 2004). En la actualidad la teoría de Witt ha sido remplazada por la

teoría electrónica moderna, de acuerdo con esta teoría, el color es causado por la excitación de los electrones de valencia π por la luz visible (Bafana *et al.*, 2011).

La clasificación de los colorantes que se hace con base en el grupo cromóforo principal que constituye el colorante; en base a lo reportado en el Color Índice usa la siguiente clasificación: nitroso, nitro, azo, azoico, estilbeno, diarilmetano, triarilmetano, santeño, quinoleína, metino, acridina, azufre, tiazol, tiamina, indamina, azina, oxacina, lactona, antraquinona, indigoide y ftalocianina (Piña, 2007).

Las dos principales formas de clasificar los colorantes azo son por, su estructura química y por su método de aplicación en el teñido. Propiedades datos de los colorantes tal como su constitución, propiedades, preparación, fabricación se encuentran en el Color Index (Cruz y Buitron, 2003).

1.3 Colorantes tipo azo

Estos colorantes son los más empleados en la industria textil. Se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está representado por $-N=N-$ (Ríos *et al.*, 2013). En base a el número de grupos presentes en la molécula del colorante se distinguen tres grupos: monoazo, diazo y triazo; cada una de ellas existe con diferentes propiedades. A su vez se encuentran los colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos, mordentes y pigmentos, de estas clasificaciones los monoazo dispersos son los que mayor consumo tienen debido a que se usan para teñir fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico (Piña, 2007).

1.3.1 Colorantes ácidos

Este término se le da a los colorantes capaces de tener interacciones de carga con el sustrato como la fibra de lana o seda. Los colorantes ácidos son compuestos orgánicos aniónicos que requieren para fijarse a la fibra que ésta se encuentre disponible con sitios catiónicos. La ionización del colorante se logra al aplicar junto con él un ácido orgánico, puede ser ácido acético o sulfúrico, a un pH entre 2-6 unidades.

1.3.2 Colorantes básicos

Son colorantes catiónicos que llevan una carga positiva en la porción cromófora de la molécula, aunque también la carga puede estar deslocalizada o distribuida a través de la porción catiónica del colorante. El catión es formado por protonación bajo condiciones ácidas. En condiciones alcalinas o neutras estos colorantes se comportan como colorantes dispersos (Cruz y Buitron, 2003).

Estos colorantes se utilizan a menudo para teñir fibras de poliéster y nylon modificado debido a que producen alta intensidad de color y mayor brillantez en la fibra que otros colorantes. Se aplican en solución acuosa con suficiente ácido acético para mantener el pH entre 4 y 6 unidades, tienen gran capacidad de teñido ya que sólo 1 mg/l de colorante produce una fuerte coloración al agua, además de que tiene la capacidad de ser adsorbido en muchos minerales y en la materia orgánica del agua (Kirk-Othmer, 2004).

1.3.3 Colorantes reactivos

Son colorantes aniónicos con varios grupos sulfónicos, que los hacen ser muy solubles en agua. Consisten básicamente de tres componentes: un colorante o grupo cromóforo, un grupo de unión y un grupo reactivo. Durante el teñido, el colorante se hidroliza lo que causa baja fijación de la fibra, además de incrementar su solubilidad.

Estos colorantes se caracterizan por tener en su estructura uno o más grupos reactivos complejos que pueden ser sensibles a la hidrólisis. Ejemplos de grupos reactivos son mono o diclorotriazina y tricloropirimidina, entre otros. La disminución de la reactividad de estos colorantes es causada por la presencia de grupos donadores de electrones, y el incremento de triazina sustituida con aminas se debe a grupos receptores de electrones como cloro, flúor o bromo en la estructura de la triazina. El principal uso de estos colorantes es para teñir fibras naturales como algodón, lana y sintéticas como la poliamida (nylon).

1.3.4 Colorantes dispersos

Son colorantes aniónicos insolubles en agua por lo que se emplean en forma de dispersiones acuosas para teñir fibras sintéticas hidrófobas. Se utilizan en la tinción de poliéster, nylon, diacetato y triacetato de celulosa así como fibras acrílicas (Piña, 2007).

1.3.5 Colorantes mordentes

Su característica principal es que no se fijan por sí mismos a la fibra, sino que necesitan de un metal, que generalmente es cromo, para formar lacas. El proceso se llama “mordentado” el cual consiste en tratar en medio ácido (pH 2-6) el colorante junto con sales metálicas tales como cromato de sodio para formar el complejo metálico en el sitio de teñido.

La mayoría de los colorantes tienen estructuras con una sola ligadura azo. Son estables, no se desmetalizan fácilmente y no son afectados al tratarlos con soluciones alcalinas o con ácidos débiles (Kirk-Othmer, 2004).

1.3.6 Colorantes directos

Son colorantes aniónicos que se aplican en solución acuosa en presencia de un electrolito para hacer el teñido de la fibra, su estructura es compleja ya que contiene usualmente más de dos ligaduras azo; su principal uso es para teñir fibras de algodón, celulosa y viscosa entre otras. La ventaja principal de éstos es que son muy estables a la luz y se absorben fácilmente en las impurezas del agua (Kirk-Othmer, 2004).

1.3.7 Pigmentos

Los pigmentos azoicos son partículas incoloras, que han sido coloreados con un compuesto azo. Los pigmentos azoicos son importantes en una variedad de pinturas, incluyendo pinturas de artista. Tienen excelentes propiedades colorantes, de nuevo principalmente en el amarillo al rojo sierra, así como resistencia a la luz.

La resistencia a la luz no sólo depende de las propiedades del compuesto azo orgánicos, sino también de la forma en que han sido absorbidos en el soporte de pigmento. Muchos pigmentos azoicos no son tóxicos, aunque algunos, tales como naranja de dinitroanilina, orto-nitroanilina naranja, pigmento naranja o 1, 2, y 5 se han encontrado para ser mutagénico. Asimismo, varios estudios de casos han vinculado pigmentos azoicos con el carcinoma de células basales (Cruz y Buitron, 2003).

1.3.8 Amarillo 5 (Tartracina)

El amarillo número 5 (Tartracina o tartracina) es un colorante artificial comúnmente usado en la industria alimentaria, es parte de los colorantes azoicos, siendo un colorante sintético derivado de aminas aromáticas, las cuales generan impactos en los organismos que las consumen o entran en contacto con ello, pues los elementos secundarios generados en su descomposición, regularmente compuestos aromáticos, atraviesan fácilmente la barrera intestinal y son solubles en grasas, diversos estudios han demostrado que los colorantes azoicos son dañinos puesto que los colorantes de esta familia han demostrado ser cancerígenos (Bafana *et al.*, 2011).

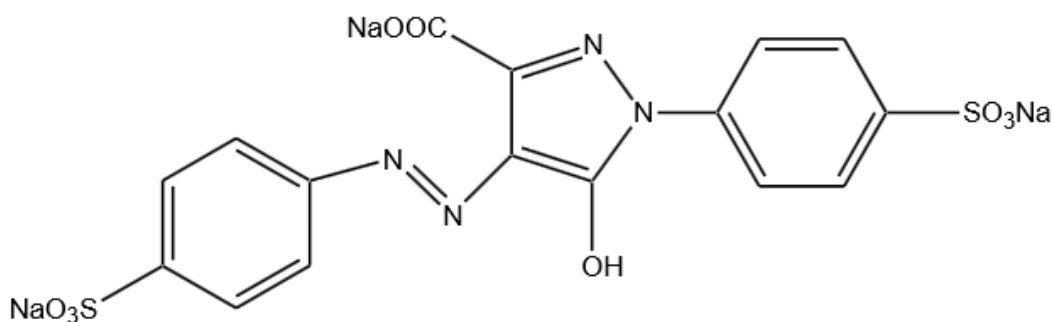


Figura 1.1 Estructura química de la tartracina

Fórmula Molecular: $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$

Masa Molar: 534.3 g/mol

Nombre IUPAC: ácido 4,5-dihidro-5-oxo-1-(4-sulfofenil)-4-[4-sulfofenil]azol-1-H-pirazol-3-carboxílico, sal trisódica

Su uso está autorizado en más de sesenta países, incluyendo la CE y Estados Unidos (Figura 1.1). Es un colorante ampliamente utilizado, por ejemplo, en productos de repostería, fabricación de galletas, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, helados y caramelos, o en la elaboración de bebidas refrescantes, a las que confiere color de "amarillo-limón". Se presenta en forma de polvo brillante, de color amarillo-naranja, es inodora, higroscópica, estable en ácidos, soluble en agua y poco soluble en etanol. En condiciones alcalinas adquiere una coloración rojiza (Restrepo, 2007).

1.4 Tratamientos comunes para la decoloración de agua

El colorante aún en cantidades mínimas genera impactos en las actividades biológicas del agua, pues inhibe el paso de la luz, lo cual limita la fotosíntesis, y al ser compuesto iónico genera el aumento en la conductividad y puede llegar a disminuir el oxígeno disuelto, además de representar un aumento en la carga orgánica de un cuerpo de agua en el que se descargue.

Debido a su complejidad molecular, los colorantes son contaminantes recalcitrantes, es decir que prevalecen a diversos tratamientos, en particular los colorantes azoicos, pues el enlace -N=N- es de difícil degradación, por lo que la ruptura de dicho enlace requiere de parámetros específicos para no generar compuestos intermedios carcinógenos.

1.4.1 Tratamientos biológicos

Debido a los costos que se generan por el tratamiento de agua, los tratamientos biológicos presentan una alternativa económica para tratar el agua contaminada con colorantes, existe variedad de bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas que son capaces de degradar los colorantes azo (Bafana *et al.*, 2011), siendo ellos poco

eficientes en mineralizar el colorante en sistemas individuales, aumentando su eficacia en sistemas combinados anaerobios y aerobios de alta complejidad para grandes volúmenes.

a) Procesos aerobios

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

b) Procesos anaerobios

Bajo condiciones anaerobias muchos tipos de bacterias pueden reducir esta clase de colorantes, eliminando la ligadura azo y formando aminas aromáticas como producto intermedio, representando un problema tóxico en el agua tratada, pues en procesos anaeróbicos no es posible la degradación de dichos compuestos aromáticos (Piña, 2007; Bafana *et al.*, 2007).

La degradación anaerobia de los colorantes textiles produce solamente la reducción del grupo azo; mientras que la mineralización del colorante generalmente no ocurre, como sucede en un típico proceso anaerobio donde se genera metano, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros gases (Garzón, 2009).

1.4.2 Tratamientos fisicoquímicos

Los procesos fisicoquímicos comúnmente empleados a nivel industrial en el tratamiento de efluentes de la industria de colorantes como la textil y alimenticia son la coagulación y precipitación, ósmosis inversa y ultrafiltración, así como el tratamiento por electrólisis, tratamiento con ozono, tratamiento por adsorción y tratamiento con cloro (Metcalf y Eddy, 2003). Su uso está restringido por su elevado

costo, el empleo de materiales de importación o el impacto que generan al ambiente.

a) Coagulación precipitación

El agua a tratar se hace pasar a través de celdas electroquímicas en la cuales se generan especies coagulantes que absorben y precipitan los contaminantes. Las eficiencias de eliminación son superiores al 90% para diferentes tipos de colorantes (Cruz y Buitrón, 2003). Este tipo de tratamiento es capaz de oxidar las moléculas el colorante, generando compuestos intermedios, y debido a que el parámetro de control es la densidad de corriente por unidad de volumen tratado no es recomendado para volúmenes altos, debido a los consumos de corriente.

b) Ósmosis inversa y ultrafiltración

Es un proceso en el que el agua se separa de las sales disueltas en solución, filtrándola a través de una membrana semipermeable a una presión mayor que la osmótica causada por las sales disueltas en el agua residual. Mediante este proceso se obtienen eficiencias de eliminación de 95-100% y es eficiente en el tratamiento de colorantes básicos, ácidos, directos, dispersos y reactivos (Moza *et al.*, 2005; Tchobanoglous, 2003).

Los tratamientos de osmosis inversas son recomendados para concentraciones bajas, puesto que las membranas tienden a saturarse a altas concentraciones de contaminantes, requiriendo pretratamientos combinados de ultrafiltración, que requieren de bombeo a alta presión y en consecuencia consumos de energía altos.

c) Tratamiento por electrólisis

En este tratamiento se utilizan electrodos que generan especies altamente oxidadas que disminuyen, vía oxidación, todas las sustancias hasta CO₂, agua y óxidos de los elementos, por este proceso se obtienen eficiencias de eliminación superiores al 96% (Cruz y Buitrón, 2003).

La posibilidad de no llegar a la completa oxidación de los contaminantes y generar contaminantes secundarios es amplia pues la energía de activación para la ruptura de los compuestos aromáticos es alta, generando que el tiempo del tratamiento aumente significativamente.

d) Tratamiento con ozono

El ozono es un oxidante más potente que el cloro. Es eficaz en la oxidación de colorantes básicos, ácidos y directos. Produce efluentes sin color, pero la materia orgánica alcanza una remoción del 5-20% de DQO en aguas residuales textiles contaminadas con colorantes reactivos (Piña, 2007). La dosis de ozono se incrementa de manera proporcional con la concentración de materia orgánica y tiene la ventaja en los colorantes diazo que la decoloración se logra en un corto tiempo. Sin embargo, la generación de compuestos secundarios derivados de la descomposición, así como la liberación de ozono troposférico durante el proceso de tratamiento, es significativa.

e) Tratamiento con cloro

Es uno de los métodos más utilizados para la eliminación de color por oxidación, además de que es eficiente para la degradación de colorantes disueltos. La oxidación con cloro produce una coloración amarillenta o naranja, es aplicable para colorantes dispersos. Se han obtenido eficiencias de eliminación del 90% (Piña, 2007), sin embargo, puede producir compuestos poli clorados y cloro fenoles.

f) Tratamiento por adsorción

La adsorción implica la acumulación o la concentración de sustancias disueltas en el agua en una superficie o interfase (Vargas *et al.*, 2013). En el caso del tratamiento de colorantes azo se utiliza como adsorbente el carbón activado, sílica, biosorbentes, resinas, polímeros y biopolímeros que retienen los colorantes en su superficie.

En general los tratamientos fisicoquímicos tienen la desventaja de producir lodos relativamente hidrofílicos, que deben ser sometidos a filtración o centrifugación para eliminar el exceso de agua, además que la mayoría de las técnicas son costosas (Piña, 2007), por otra parte, la adsorción es un método que no destruye los contaminantes solo los concentra y los separa, de modo que la contaminación se transfiere a volúmenes menores para ser tratados por procesos más específicos (Metcalf y Eddy, 2003).

1.5 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que puede ser definido como el incremento de concentración de un determinado componente a la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser de las siguientes combinaciones: líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido. En la práctica, por adsorción se entiende la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido. La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama adsorbato (Vargas *et al.*, 2013; Canadell, 2010).

Se considera que existe una relación entre la solubilidad y el fenómeno de adsorción, esto se debe a la interacción del soluto con el disolvente. Cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto disolvente e inferior es el grado de adsorción (Canadell, 2010). En el fenómeno de adsorción intervienen una serie de fuerzas activas entre la superficie del sólido, generadas de la afinidad específica del soluto, son fuerzas normales a la superficie del mismo, en base a la naturaleza de estas fuerzas, se clasifican en físicas (fuerza electrostática) y químicas (afinidad química).

Debido a que es un fenómeno de superficie la determinación del área superficial de las partículas adsorbentes es de vital importancia para determinar el nivel de saturación del área disponible para realizar la adsorción.

- a) Adsorción física o fisisorción

Las interacciones que se establecen entre la superficie del sólido y el adsorbato son de naturaleza física, cuando fundamentalmente intervienen las fuerzas de Van der Waals y/o diferencia de cargas entre el adsorbente y el adsorbato, por tanto, no se produce compartición ni transferencia de electrones, manteniéndose la individualidad del sólido y del adsorbato. La adsorción se realiza en parcialidad, por lo que permite la movilidad del adsorbato en la interfase dando la posibilidad de formar multicapas, siendo por ello reversible, pues un cambio externo de cargas desequilibra la adsorción, por adición de iones (ácidos, bases o sales iónicas) o la misma vibración molecular que genera el desplazamiento de los sitios activos (Dudamel *et al.*, 2010).

b) Adsorción química o quimisorción

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

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

La viabilidad económica de la adsorción como método de tratamiento depende fundamentalmente de la capacidad y velocidad del proceso. Por capacidad se entiende la cantidad de soluto que puede ser eliminado por un peso dado de adsorbente. Este afecta de manera muy significativa al coste total de la unidad de adsorción, determinando la cantidad de adsorbente necesaria para una aplicación concreta, y por tanto, el volumen de los equipos a utilizar. El estado actual del conocimiento sobre la adsorción no permite predecir las capacidades ni las

características cinéticas de un sistema, y es por tanto necesario obtener datos experimentales (Dudamel *et al.*, 2010; Canadell, 2010).

1.5.1 Cinética de adsorción

La cinética describe la razón de adsorción del soluto lo que controla el tiempo de residencia de la adsorción del sorbato en la interfase sólido-líquido. Su importancia radica en que, para el diseño apropiado de tratamientos de adsorción, ya que es posible establecer la razón a la cual el contaminante es removido del líquido (Ho *et al.*, 2002).

Según Weber y Smith (1987) la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas (Figura 1.2): la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida. La cinética de adsorción está determinada por la etapa más lenta, es decir, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intragranular superficial (D_s) y/o porosa (D_p). Sin embargo, para la mayor parte de los autores, el efecto de la difusión superficial es mayor al ser comparada con la difusión porosa. Se estima que el efecto de la difusión superficial es veinte veces más importante que el efecto de la difusión porosa (Dudamel *et al.*, 2010).

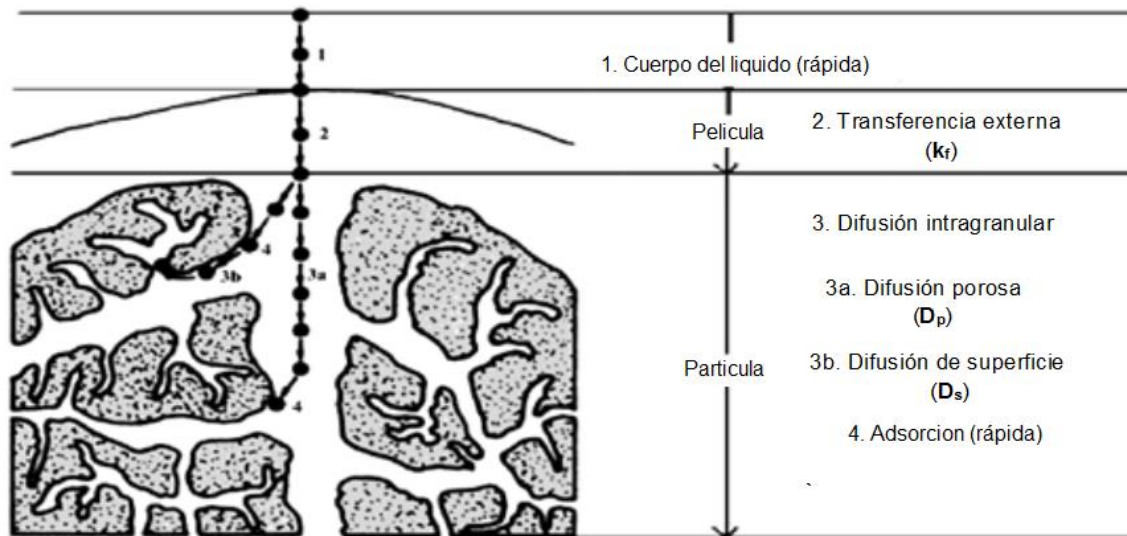


Figura 1.2 Mecanismos de adsorción representando las cuatro etapas, según Weber y Smith (Modificado de Kirk-Othmer, 2004)

1.5.2 Modelos cinéticos de adsorción

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

a) Modelo de pseudo-primer orden

La ecuación cinética de pseudo-primer orden o la denominada ecuación Lagergren tienen la siguiente expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ión se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_1 (q_e - q_t)$$

en la cual q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido al tiempo t , q_e es este valor en el punto de equilibrio y k'_1 es una constante, El pseudo-primer orden se adecua al comportamiento descrito por la fuerza motriz lineal en el fenómeno de adsorción como fenómeno superficial (Liu y Liu, 2007).

La forma desarrollada de la ecuación se realiza integrando la ecuación general en las condiciones de contorno a $t=0$, $q_t=0$ y $t=t$, $q_t=q_t$, de manera que la forma desarrolla brinda la forma:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k'_1 t}) \quad (1)$$

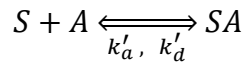
b) Modelo de pseudo-segundo orden

La ecuación cinética de pseudo-segundo orden fue propuesta Ho y Mckay, esta ha sido frecuentemente usada para analizar datos de biosorción obtenidos de diversos adsorbatos y biosorbentes, esta ecuación ha sido analizada de diversas formas, con la adición de factores que adecuen de mejor manera el comportamiento:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k'_2 (Q_c - Q_t)^2$$

Donde k'_2 es una constante.

En dicho modelo se ha considerado que la biosorción es un proceso cinético reversible por lo cual puede ser descrito como:



en la cual, S son los sitios activos o disponibles para la biosorción en el material biosorbente, A es el adsorbato en estado soluble en la solución, y SA representa al complejo adsorbato- adsorbente, mientras que k'_a y k'_d son constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente.

En la cual se considera la velocidad de adsorción como un modelo químico, por lo que el ajuste de dicha ecuación ha servido para ajustar correctamente la adsorción de iones metálicos, colorantes, entre otros en biosorbentes (Liu y Liu, 2007).

Expresando la ecuación de forma integrada usando las condiciones de contorno iguales que para el pseudo primer orden, se obtiene la ecuación simplificada:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

Representada de la misma forma en su forma desarrollada como:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (2)$$

c) Modelo de Elovich

El modelo de Elovich es de aplicación general a la cinética de quimisorción, esta ecuación se ha aplicado satisfactoriamente para sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea. Una forma simplificada linealizada de la ecuación cinética de Elovich se presenta de la siguiente manera:

$$q_t = \alpha \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (3)$$

donde:

q_t = capacidad de adsorción al tiempo t , (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

α = es la constante de adsorción inicial.

β = es la constante de desorción durante el experimento.

t = tiempo de contacto.

El gráfico de q_t vs $\ln(t)$ debe lograr una relación lineal con una pendiente β y una ordenada al origen $\alpha \ln(\alpha\beta)$.

1.5.3 Modelos en el equilibrio de adsorción

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

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \times V \quad (4)$$

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

Las isotermas de adsorción son curvas construidas a partir de pares (C_e, q_e) a una temperatura constante, estas representan la adsorción de un soluto o adsorbato sobre una superficie, es una función del tipo $n_{ads} = f_T(C)$, donde n_{ads} representa la cantidad de adsorbato presente en la interfase en equilibrio con una concentración C del adsorbato en la disolución a una temperatura dada. Las isotermas de adsorción son útiles para obtener otras propiedades termodinámicas y/o el área superficial del substrato (Girgis *et al.*, 2011, Rodriguez, 2012).

La isoterma de Langmuir tiende a un límite de adsorción, que podemos interpretar en términos de un recubrimiento completo de la superficie por una cantidad de adsorbato (límite de monocapa), este tipo de isoterma es típica de superficies homogéneas. Para el caso de las superficies heterogéneas, la isoterma de adsorción no presenta un límite claro de adsorción en monocapa, si no que considera multicapa, la isoterma de Freundlich.

Ecuación de la isoterma de Langmuir

Langmuir fue el primero en proponer una teoría coherente de adsorción sobre una superficie plana desde un punto de vista cinético, explicando el fenómeno como un

continuo "bombardeo" de moléculas adsorbiéndose sobre la superficie mientras otras se desorben a la misma velocidad, considera la adsorción como un fenómeno químico, tiene una forma hiperbólica (Figura 1.3):

$$Q_c = Q_{th}^e \frac{Q_{eq} C_e}{1 + K_{eq} C_e} \quad (5)$$

En la cual Q_c es la capacidad de adsorción por peso al equilibrio, Q_{th}^e es teóricamente la capacidad máxima de adsorción por peso y K_{eq} representa la constante de equilibrio de la reacción de adsorción, mientras que C_e es la concentración del adsorbato al equilibrio, esta ecuación ha sido frecuentemente aplicada a fenómenos de biosorción, sin embargo, no hace consideración de los mecanismos involucrados (Liu y Liu, 2007).

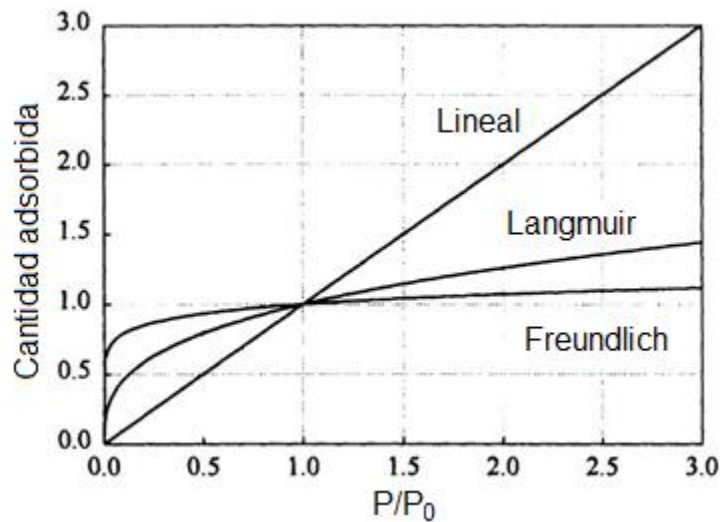


Figura 1.3 Comparación de las isotermas Lineal, Langmuir y Freundlich

Ecuación de la isoterma de Freundlich

Se utiliza en sistemas en los que la superficie de adsorción es energéticamente heterogénea. La ecuación empírica que describe el modelo de Freundlich (Figura 1.3) es:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

en la cual k_F y n_F son constantes de Freundlich, al ser una ecuación del tipo exponencial, esto puede ser razonablemente aplicadas a rangos de concentraciones bajas a intermedios, similar a la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser aplicada a diversos procesos de biosorción (Liu y Liu, 2007).

Ecuación de la isoterma de Sips

La idea de este modelo fue dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente alta. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n ; cuando se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse n como un parámetro de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede ser debida tanto a la superficie del adsorbente, como al adsorbato o a ambos. Este parámetro n suele ser mayor que la unidad, y cuanto mayor es, mayor es la heterogeneidad del sistema. Comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas presiones (Liu y Liu, 2007).

$$Q_c = Q_{th}^e \frac{Q_{eq} C_e^{n_s}}{1 + K_{eq} C_e^{n_s}} \quad (8)$$

En el cual n_s , es la constante de Sips

1.5.4 Parámetros termodinámicos de adsorción

El análisis de estos parámetros permite estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, mediante el cálculo del cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) (Liu y Liu, 2007; Perez et al., 2011, Silva et al., 2012).

Energía libre de Gibbs:

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$$

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

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

$$\Delta G^\circ = -RT \times \ln K_C \quad (9)$$

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

Al igualar las ecuaciones 8 y 9 se obtiene:

$$-RT \times \ln K_C = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$$

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

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

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

$$K_C = \frac{q_e}{C_e}$$

q_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio contenido en la superficie del adsorbente y C_e es la concentración en solución en el equilibrio.

Entalpía de adsorción:

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

$$\Delta H^\circ = \left[\frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \right] \times \ln \left(\frac{K_{c2}}{K_{c1}} \right)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, K_{c1} y K_{c2} son las constantes de equilibrio a las temperaturas T1 y T2 respectivamente.

Entropía de adsorción:

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

Empleando las suposiciones de Van't Hoff es posible estimar el rango de las propiedades termodinámicas tales como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de los procesos de adsorción estudiados.

1.5.5 Biosorbentes

Los biosorbentes, son materiales compuestos de biomasa derivados de seres vivos, en el caso de plantas puede ser materia viva o muerta, estos materiales contienen en su estructura sitios activos y/o iones que permiten la interacción con elementos en su ambiente en el que están presentes y que pueden retener en su estructura determinados compuestos por mecanismos de sorción físicos, químicos o de

intercambio iónico, entre ellos se estudian compuestos como quitosano, celulosa, desechos orgánicos con propiedades porosas.

a) Quitosano

Es un polisacárido catiónico natural derivado del polímero natural quitina, el cual es un polímero que se encuentra en grandes cantidades en la naturaleza ya que es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa, el quitosano se obtiene por hidrólisis de la quitina en un proceso de N-desacetilización, a condiciones fuertemente alcalinas y temperaturas altas generando con ello el polisacárido compuesto de D-glucosamina (Figura 1.4). La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse como polímeros quelatantes de metales (Kasprzyk-Hordern, 2004; Ravi, 2000; Crini y Badot, 2008).

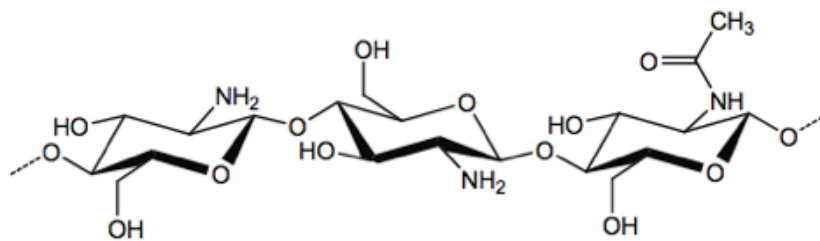


Figura 1.4 Estructura del quitosano parcialmente desacetilado.

Con base al grado de desacetilización de la quitina, el polisacárido generado recibe nombres diferentes, para valores <40 % la quitina aun no es considerado quitosano, a valores mayores de 40 % de grado de desacetilización, el compuesto se denomina quitosano, con el determinado porcentaje, al logran un grado de desacetilización de 100 %, (Figura 1.5) en el cual todos los radicales de han sido remplazados es denominado quitano, sin embargo el costo para lograr tal grado de pureza se eleva, además de los residuos que son altamente alcalinos, sin embargo se ha demostrado

que el quitosano a niveles mayores del 70 % tiene buena actividad catiónica para el uso como adsorbente (Pastor, 2004).

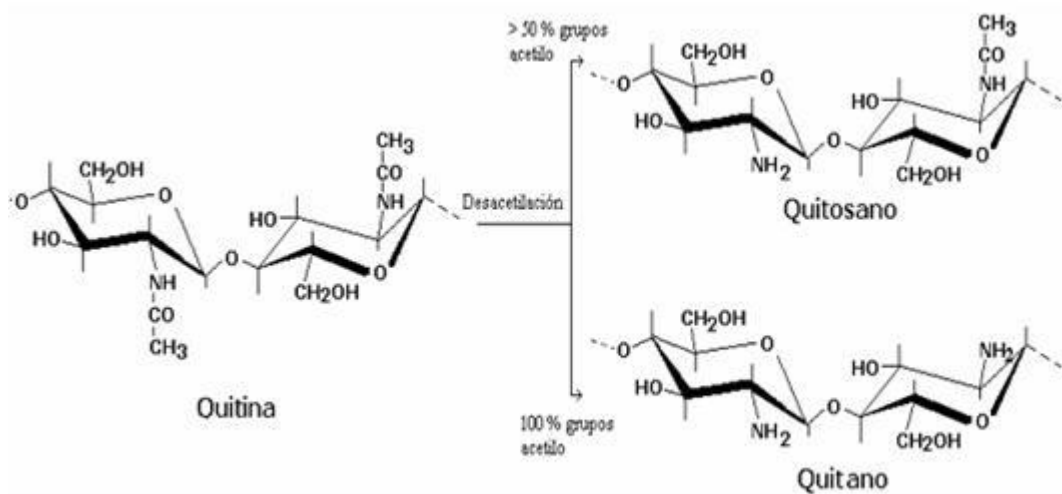


Figura 1.5 Estructura de la quitina y sus derivados de la desacetilización

1.5.5.1 Antecedentes del quitosano

Los diversos estudios realizados sobre el quitosano demuestran que de manera natural, y sus modificaciones químicas generadas mezclándolo con otros compuestos, presentan buenas capacidades de adsorción a pH's ácidos para contaminantes tales como el flúor, cadmio, cobre y colorantes; estos últimos de vital importancia para la investigación que se está desarrollando.

A continuación, en la Tabla 1.1 se presentan estudios en los cuales el parámetro que es de utilidad para la comparación entre ellos, es capacidad de adsorción de los materiales generados con quitosano y sus mezclas con diversos compuestos para reforzar la estructura y/o capacidades de adsorción.

Tabla 1.1 Estudios de adsorción de colorantes con quitosano

Nombre del estudio / Autor, año	Colorante/ q_e	Forma de quitosano
Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism / Dotto y Pinto, 2011	Azul 9 / 220 mg/g, amarillo 3 350 mg/g pH 3.6 400 rpm Ci=2000 mg/L	Quitosano en polvo
Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic / Dotto y Pinto, 2010	Azul 9 210 mg/g, amarillo 3 295 mg/g pH 3.6 150 rpm Ci=2000 mg/L	Quitosano en polvo
A study of dyes sorption on biobased cryogels / Dobritoiu y Patachia, 2013	Azul de metileno Q-Scl 9.52 mg/g Ci=16 mg/L	Perlas de Criogel PVA, PVA-escleroglucano (PVA-Scl), PVA-fibras celulosa (PVA-Cls y PVA-proteína de maíz (PVA-z)
Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption / Kamari, <i>et al.</i> , 2008	Rojo 37/ Q=118/Q-EGDE=53 mg/g y azul 25Q=170 / Q-EGDE=252 g/gramo 400 rpm Ci=25 mg/L	Perlas Quitosano/Q-EGDE
Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan / Kyzas <i>et al.</i> , 2011	Rojo remazol, azul remazol y amarillo remazol Q=380/Q-Aam=880/Q-PEI=1040 mg/g	Quitosano (Q) y quitosano modificado con grupos Acrilamida (Q-Aam) y con Poli etilenimina (Q-PEI)
Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe(III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies, Demarchi <i>et al.</i> , 2013	Rojo reactivo 120 269.9 mg/g pH 3.6 Ci=400 mg/L	Quitosano dopado con hierro
Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly (vinyl alcohol) / chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution / Li <i>et al.</i> , 2012	Verde de malaquita 45.2 mg/g Cobre 40.54 mg/g pH=6.0, 130 rpm Ci=100 mg/L	Esponjas de Q-PVA
Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles / Zhou <i>et al.</i> , 2014	Azul 1 / 420 mg/g y amarillo 5 / 280 mg/g pH=6.0 Ci=1500 mg/L	Glutaraldehído-nano partículas de quitosano
Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies / Jesus Barron-Zambrano, Szygula <i>et al.</i> , 2009	Negro 5 / 581 mg/g pH=2.0 Ci=150 mg/L	Quitosano en polvo Malla <125 nm
Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine	Amarillo 5 373 mg/g	Esponja de quitosano

Nombre del estudio / Autor, año	Colorante/ q_e	Forma de quitosano
by a porous chitosan sponge / Esquerdo <i>et al.</i> , 2015	pH 6.0, 150 rpm Ci=400 mg/L	
Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite / Wang y Wang, 2007, Wan Ngah <i>et al.</i> , 2011	Rojo Congo / 53.42 mg/g pH=7.0, 120 rpm Ci=400 mg/L	Quitosano Montmorillonita Malla 200
Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams / Lee <i>et al.</i> , 2009	Violeta 48 / 30 mg/g pH=7.0 Ci=100 mg/L	Quitosano con poliuretano en esponja
Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions / Wan Ngah <i>et al.</i> , 2010	Amarillo 5 / 191.2 mg/g pH=2.5, 400 rpm Ci=60 mg/L	Quitosano bentonita
Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism / Wan Ngah <i>et al.</i> , 2010a, Wan Ngah <i>et al.</i> , 2011	Verde de malaquita 294.1 mg/g 400 rpm Ci=20 mg/L	Quitosano bentonita
Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan / Huang <i>et al.</i> , 2013	Naranjado de metilo 34.82 mg/g Ci=300 mg/L	Quitosano entrecruzado

Los trabajos presentados en esta tabla muestran la versatilidad del quitosano para ser utilizado como adsorbente de diferentes tipos de colorantes, entre ellos los sintéticos de tipo azoicos.

1.5.5.2 Hidrogeles

Los hidrogeles han sido definidos como materiales compuestos de polímeros tridimensionales que son capaces de retener cantidades de agua considerables en su estructura, esto debido a sus propiedades capilares del material dada por su porosidad, y/o fuerzas intermoleculares que favorecen su hidrofiliadad de los compuestos del cual se compone el material (Katime, *et al.*, 2004).

Los componentes de un hidrogel se pueden clasificar en dos tipos de geles en función de su naturaleza del tipo de enlace por el cual se forma la estructura polimérica (Katime *et al.*, 2004).

- Geles físicos. Presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables, generalmente uniones físicas por atracciones de fuerzas de Van der Waals, dando lugar a compositos no entrecruzados de los polímeros precursores, lo cual podría permitir la solubilización de los componentes.
- Geles químicos. Estos materiales cuentan con la característica de contar con enlaces más fuertes en la constitución de la estructura, tal como enlaces covalentes, esto permite al material evitar la solubilización de sus componentes, la ruptura de los enlaces es solo resultado de la degradación del material.

La naturaleza química del hidrogel y la capacidad de mantener el estado de equilibrio de hinchamiento determina en gran medida algunas propiedades importantes del hidrogel como son las características de la fuerza mecánica, de transporte y de difusión interna (Ullah et al., 2015).

Dado que los hidrogeles son capaces de hincharse reversiblemente en agua y retener gran volumen de líquido, pueden ser diseñados con respuestas controladas para reducir o ampliar los cambios en condiciones ambientales externas debido a estímulos físicos como temperatura, campo eléctrico o magnético, luz, presión, y sonido; o estímulos químicos como pH, composición del disolvente, fuerza iónica, y especies moleculares. Al fenómeno de experimentar cambios tan drásticos se conoce como volumen de colapso o transición de fase (Dragan, 2014; Ahmed, 2015).

1.5.5.3 *Criogeles*

Hay, al menos, cuatro tipos diferentes de materiales nombrado “criogeles”: el precipitado gelatinoso durante la crioprecipitación - el tratamiento del plasma sanguíneo al enfriarse cerca de los 4 °C ; polímero congelado u otros hidrogeles usados como materiales antipiréticos de materiales para el almacenamiento termal de energía; criogeles poliméricos e inorgánicos produjeron usar sol – gel tecnología de con congelamiento-secado, ; Los criogeles sintéticos y de polímeros naturales

producidos por congelación del solvente, en proceso de gelación criotrópica. En este último caso, el agua congelada (en la forma de hielo microcristales) juega un papel de un agente formador de poros (Gun'ko et al., 2013), retirado mediante secado al vacío.

De estos últimos, podemos considerar a los criogeles como matrices de gel formados por soluciones de polímeros precursores, a partir de una solución de estos, al ser moderadamente congeladas, generando la congelación del solvente subsecuentemente secado en condiciones de vacío. Los criogeles tienen interconectados macroporos, permitiendo la inherente difusión de solutos de prácticamente cualquier tamaño, lo cual favorece un buen transporte de masa de nano y micropartículas en la red porosa del material (Lozinsky *et al.*, 2003, Liu et al., 2011, Gun'ko et al., 2013).

Los criogeles son de forma general formados por el resultado de un tratamiento criogénico, de congelamiento, almacenamiento en estado de congelamiento por un tiempo definido de descongelamiento, este proceso es mejor conocido como gelificación criotrópica, cuya metodología produce materiales poliméricos con morfología especial y diferente a la de los geles no congelados o hidrogeles (Lozinsky *et al.*, 2003, Gun'ko et al., 2013).

El solvente congelado en la matriz de un criogel, genera una denominada crioconcentración, en la cual el solvente se aglomera, separándose del soluto parcialmente, lo cual genera que este se concentre, los cristales de solvente son más puros que en la solución, estos se desprenden por sublimación, la aglomeración del solvente formando un sistema de poros interconectados en el material polimérico (Gun'ko et al., 2013).

La proporción de solvente y material polimérico que exista en la solución que se congelara en el proceso de síntesis del criogel, es determinante en las propiedades del material resultante, el grosor de las paredes de la estructura porosa y el tamaño de poros, a mayor concentración la estructura polimérica corre el riesgo de colapsar, esto debido a que los cristales de hielo tienen un volumen específico mayor, de igual

manera la velocidad de congelamiento genera cristales de hielo más largos (más ordenados) o cortos (menos ordenados) en base a qué tan lento o rápido sea el proceso de congelamiento respectivamente. El crecimiento de los cristales genera un significativo aumento de masa en la presión sobre las paredes del material, llegando incluso a desintegrar el material.

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

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

Thipathi y colaboradores en 2010, probaron la síntesis de criogel de agarosa-alginato, en diferentes formas, monolitos, celdas, discos y perlas, estos materiales degradables presentaron porosidad y textura suave, similar a la del tejido natural, permitiendo el desarrollo de células permitiendo una buena adherencia y proliferación, este estudio permitió definir la forma de congelamiento y su influencia en la formación, tamaño y distribución de tamaño de poro.

De igual manera los criogeles compuestos por quitosano han sido estudiados, en 2011, Liu y colaboradores, sintetizaron un criogel compuesto de quitosano/xantana y goma/montmorillonita, probando dos tipos de congelamiento, con intercambio de calor y por congelamiento a través de la inmersión en líquido

criogénico, los resultados mostraron que el congelamiento lento forma estructuras más ordenada en comparación con la inmersión; el tamaño de poro es menor en condiciones de inmersión y mayores para el congelamiento lento de 40 a 68 μm respectivamente.

1.5.6 Sistemas de adsorción

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

a) Los sistemas discontinuos

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

Las ecuaciones que definen a los sistemas discontinuos son las ecuaciones cinéticas, es decir los ajustes a los modelos cinéticos de adsorción, de pseudo primer o pseudo segundo orden, que determinan el tipo de adsorción dada en el proceso y diferencian la quimisorción de la fisisorción, además de ecuaciones de equilibrio tales como los modelos de Langmuir y Freundlich.

b) Los sistemas continuos

1.6.2 Sistemas continuos

La mayoría de los estudios enfocados a evaluar la capacidad de adsorción de los adsorbentes, se realizan en sistemas discontinuos. Sin embargo, estos datos pocas veces se pueden aplicar a tratamientos en los cuales el tiempo de contacto es corto

para llegar al equilibrio. Por lo que surge la necesidad de realizar estudios de adsorción en sistemas continuos (columnas de lecho empacado) (Dupont, 2005).

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

Una curva de ruptura típica se muestra en la figura 1.6 y representa la relación entre concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie de lecho en la que ocurre la adsorción.

El sorbato en solución pasa a través de la columna constantemente, con lo que se produce una acumulación del contaminante en la superficie de las partículas del lecho al paso del tiempo, hasta que el lecho se satura y la concentración con la que entra el soluto en la parte inicial de la columna (lecho o empaque) es igual a la concentración a la salida. La curva de ruptura representa la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna.

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

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

Dicha curva muestra los tiempos de elución e insaturación, los cuales son importantes para poder calcular la masa desorbida de contaminante y la eficiencia con la que esto se lleva a cabo (Nooren et al., 2013).

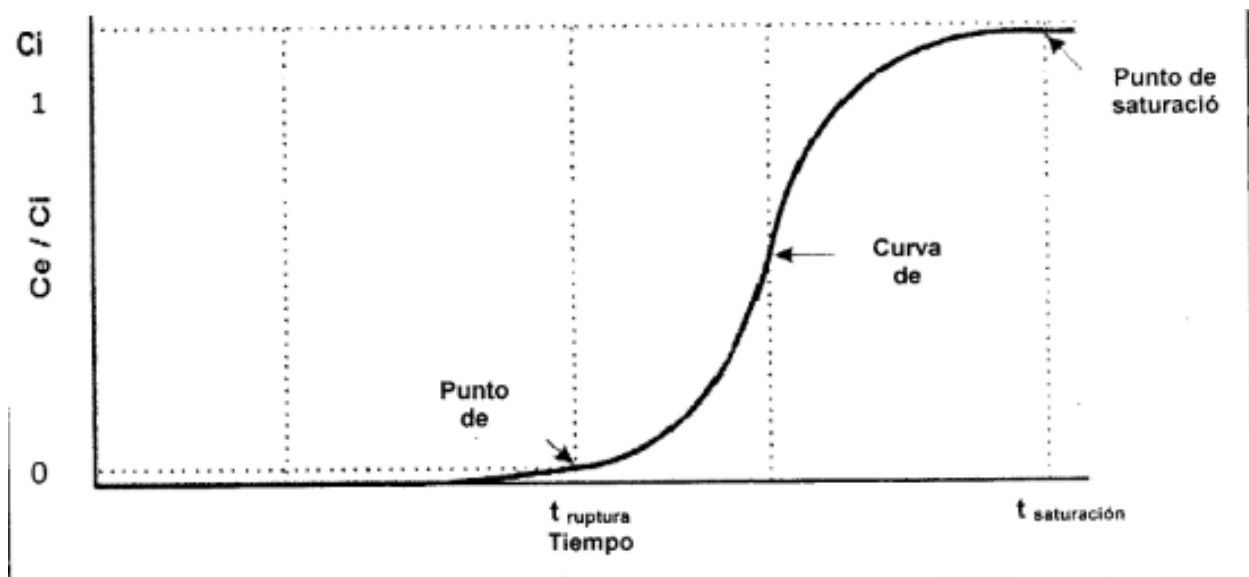


Figura 1.6 Curva de ruptura, representativa de la concentración de salida en sistemas continuos

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

Enseguida se describen algunos modelos para describir las curvas de ruptura y saturación, utilizadas para el estudio de los procesos de adsorción en columna.

a) Modelo de Adams y Bohart

El modelo de Adams y Bohart (desarrollado en 1920), se utiliza para describir el avance de la curva. El modelo se basó inicialmente en la cinética de reacción para la adsorción de cloro sobre carbón activo granulado y supone que el equilibrio no es instantáneo; por lo tanto, la velocidad de adsorción es proporcional a la fracción de capacidad de adsorción que todavía permanece en el sorbente. Este modelo es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura (considerada por Adams y Bohart como simétrica), es decir cuando la concentración en el efluente es menor al 15% de la concentración inicial a la entrada de la columna. (Barron *et al.*, 2010; Noreen *et al.*, 2013).

Aunque originalmente este modelo fue aplicado a un sistema gas-sólido, en los procesos de adsorción se ha extendido hacia los sistemas líquido-sólido. Este modelo proporciona un acercamiento simple y comprensivo al funcionamiento y evaluación de pruebas a escala piloto, sin embargo, su validez se limita a la gama de condiciones usadas durante las pruebas experimentales (Barron *et al.*, 2010). La ecuación fundamental que describe la relación entre las concentraciones de salida y entrada C_e/C_i con el tiempo en un sistema continuo establecida por Adams y Bohart (Barron *et al.*, 2010; Noreen *et al.*, 2013) es:

$$\frac{C_e}{C_i} = e^{\left[K_{AB} C_i t - \frac{K_{AB} N_0 Z}{v} \right]} \quad (11)$$

Donde:

C_e = Concentración en el efluente (mg/L)

C_i = Concentración inicial (mg/L)

K_{AB} = Constante cinética de Adams-Bohart (L/min mg)

N_0 = Capacidad de adsorción volumétrica máxima (mg/L)

Z = Altura del relleno de la columna (cm)

v = Velocidad lineal de flujo (cm/min)

t = Tiempo de flujo (min)

b) Modelo de Thomas

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

Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de adsorción en determinadas condiciones (Aksu y Gönen, 2004). La ecuación 12 describe este modelo (Demarchi *et al.*, 2013; Ramavandi *et al.*, 2014; Vieira *et al.*, 2014).

$$\frac{C_e}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{Th} q_e X}{Q} - \frac{K_{Th} C_i t}{1000}\right)}} \quad (12)$$

Donde:

- C_e = Concentración en el efluente (mg/L)
- C_i = Concentración inicial (mg/L)
- K_{Th} = Constante cinética de Thomas (mL/min mg)

- Q = Flujo volumétrico (mL/min)
 q_e = Capacidad de adsorción al equilibrio de Thomas (mg/g)
 X = Masa seca del adsorbente en la columna (g)
 t = Tiempo de flujo (min)

c) Modelo Dosis-Respuesta

Dicho modelo se ha utilizado principalmente en farmacología para describir diferentes tipos de proceso, recientemente está siendo empleado para describir los procesos de adsorción en columna (Yan *et al.*, 2001; Senthilkumar *et al.*, 2006). En este modelo, la dosis representa el tiempo o el volumen del líquido que circula por la columna y la respuesta está relacionada con la concentración del adsorbato que permanece en disolución (Tenorio, 2006).

El modelo Dosis-Respuesta permite una buena interpretación de los resultados experimentales y minimiza algunos de los problemas encontrados en la aplicación de otros modelos como el de Adams-Bohart o el de Thomas. La ecuación 13 representa el modelo Dosis-Respuesta (Ramavandi *et al.*, 2014; Vieira *et al.*, 2014):

$$\frac{C_e}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i Q t}{1000 q_0 X} \right)^a} \quad (13)$$

Donde:

- C_e = Concentración en el efluente (mg/L)
 C_i = Concentración inicial (mg/L)
 q_0 = Máxima concentración del soluto en la fase sólida (mg/g)
 X = Masa seca del adsorbente (g)
 Q = Flujo volumétrico (mL/min)
 t = Tiempo de flujo (min)
 a = Pendiente de la función

Parámetros de interés en sistemas de columnas de adsorción

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 ($C_{ads} = C_e - C_i$). De acuerdo a la ecuación 14:

$$q_c = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t} C_{ads} dt \quad (14)$$

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 genera la ecuación 15:

$$m_{total} = \frac{C_i Qt}{1000} \quad (15)$$

La capacidad de sorción del adsorbente dentro de la columna se determina considerando la masa seca del adsorbente usado en el lecho, de manera que se obtiene la ecuación 16:

$$q = \frac{q_c}{X} \quad (16)$$

La zona de adsorción, (LES) de longitud X, en la que se produce la transferencia adsorbato-adsorbente, y cuyas concentraciones varían desde C_i (en la corriente del líquido) y C (en el adsorbente) Esta zona se desplaza a través del lecho con una velocidad, V , y un cierto perfil de concentración denominado onda de adsorción; al cabo de un tiempo t_r , conocido como tiempo de ruptura, el extremo de la onda alcanza el final del lecho y comienza a detectarse adsorbato en efluente, mejor conocida como zona de transferencia de masa.

$$ZTM = L \left(1 - \frac{t_{rup}}{t_{sat}} \right) \quad (17)$$

La zona descontaminada, (LUB) aún no alcanzada por el frente de adsorción y, por tanto, cinéticamente inactiva; su extensión se anula cuando la onda alcanza el extremo del lecho; si, a partir de ese instante, se analizan continuamente las

concentraciones de adsorbato en el efluente y se representan frente al tiempo, se obtiene una curva típica llamada curva de ruptura. Cuando la concentración en el efluente alcanza el valor inicial C_i , para un valor t , llamado tiempo de saturación, el lecho está saturado de adsorbato y, por tanto, inactivado para proseguir la adsorción, denominando a esta zona saturada.

1.5.7 Parámetros de diseño de columnas de adsorción

Normalmente, las isothermas de sorción han sido utilizadas como una prueba preliminar para la selección de un adsorbente antes de realizar pruebas más costosas; ya que éstas dan una indicación de la efectividad en la remoción del contaminante en particular, así como la cantidad máxima que puede ser adsorbida o intercambiada por un determinado adsorbente del contaminante en estudio. No obstante, las isothermas no pueden proporcionarnos datos precisos sobre el escalamiento en sistemas de lecho fijo o columnas empacadas, debido a que (Gupta et al., 2000):

- La adsorción en las columnas no llega al equilibrio.
- El adsorbente raramente llega a su agotamiento total.
- La información sobre los efectos de regeneración y problemas hidráulicos son difíciles de obtener con las pruebas en lote.
- Las isothermas no pueden predecir cambios químicos o biológicos en el adsorbente.

Por lo anterior, es importante estudiar la aplicabilidad de los materiales adsorbentes en operaciones en columna o sistemas de lecho fijo, para así poder obtener algunos parámetros operacionales básicos que sean útiles para un posterior escalamiento.

Para el diseño de lechos fijos o columnas se pueden tomar dos aproximaciones:

La primera de ellas involucra la solución de modelos teóricos basados en ecuaciones de conservación de masa, de transporte y termodinámicas, generalmente mediante el uso de métodos numéricos para la solución de ecuaciones diferenciales mediante cálculo computacional, y calculando la curva de

ruptura. Esto requiere conocer uno o más coeficientes de transferencia (como k_f , k_s , K_f , K_s) y/o la difusividad del soluto en la fase sólida, también llamado coeficiente de difusión intraparticular, D_s . Como ya se mencionó, para determinar D_s se requiere realizar experimentos de cinética en un sistema agitado tipo lote. La estimación de los coeficientes, como k_f , se puede hacer utilizando las correlaciones existentes o mediante el uso de experimentos en lechos fijos cortos para un sistema en específico. Claro que también debe conocerse la isoterma de adsorción, que puede ser determinada fácilmente por métodos convencionales (Cooney, 1999; Cortes, 2007). En esta aproximación, se debe seleccionar una longitud del lecho y calcular la curva de ruptura, basados en dicha longitud. Si la ruptura ocurre antes de lo deseado, simplemente se debe hacer la longitud más larga con la cantidad necesaria para producir el tiempo deseado de ruptura (el tiempo de ruptura también se conoce comúnmente como “tiempo de servicio”). El esfuerzo experimental y computacional involucrado en esta aproximación es grande (Cooney, 1999).

La segunda aproximación es casi completamente empírica: Se configuran columnas de laboratorio de diferentes longitudes y se opera cada una a la misma velocidad, es decir, a la misma carga hidráulica que se predice pueda utilizarse en una columna a escala industrial, y se determinan las curvas de ruptura para cada columna. Obviamente, el tipo de adsorbente, el tamaño de grano, la concentración inicial y otros parámetros importantes deben ser iguales tanto en las corridas a escala piloto como en la columna a escala industrial (Cooney, 1999).

1.6 Caracterización de materiales

La caracterización de materiales, son conjunto de herramientas que permite conocer las propiedades de un material de manera específica, tal como tamaño, composición y propiedades fisicoquímicas (Skoog y West, 2001).

1.6.1 Microscopía electrónica de barrido acoplada con EDS

El análisis o microanálisis por dispersión de energías de Rayos X (EDS) es una técnica analítica empleada en el análisis elemental y la caracterización química de

compuestos. Esta técnica funciona siempre integrada en un microscopio de barrido (SEM) y no puede operar de manera independiente (González, 2014).

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

Un espectro EDS es una representación de cuántos rayos X son emitidos para cada nivel energético. En un espectro EDS podemos observar los picos correspondientes a las energías de los rayos X que han sido emitidos, correspondientes y característicos de cada elemento, cuya intensidad será mayor cuanto mayor sea la concentración del elemento en la muestra. Así pues, la información obtenida no es sólo cualitativa, sino que también se puede obtener un análisis cuantitativo de la integración de las intensidades de los picos (González, 2014).

En un análisis EDS es posible identificar no sólo el elemento correspondiente a cada pico sino también el tipo de emisión de rayos X al que pertenece. Por ejemplo, un pico con un valor de energía correspondiente a la transferencia de un electrón desde una capa externa L a una capa interna K se denomina pico K_{β} . De la misma manera, si la transferencia es entre una capa externa M y una capa interna K se denomina pico K_{β} (Muñoz, 2012).

1.6.2 Espectroscopia Infrarroja

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

La franja infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones, el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados en relación al espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra junto a la región de microondas, posee una energía baja y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas (González, 2014).

1.6.3 Área superficial específica (S_{BET})

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

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (González, 2014).

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals

que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión se permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Liu y Liu, 2007).

1.6.4 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Existe todo un grupo de técnicas de caracterización que se basan en la interacción entre un haz de rayos X y los átomos de un material. Las distintas técnicas tienen su origen en los diferentes procesos que se suceden tras la interacción, entre ellos la emisión de fotoelectrones (XPS), emisión de electrones secundarios (espectroscopia Auger), rayos X emitidos por la muestra (XRF) ó rayos X absorbidos (EXAFS y XANES). La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica cuantitativa de análisis superficial capaz de determinar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico, descubierto en 1887 por H. Hertz y descrito teóricamente por Einstein en 1905, y según el cual una superficie expuesta a radiación electromagnética de frecuencia superior a cierta frecuencia umbral (dependiente del material), absorberá los fotones incidentes emitiendo electrones para la obtención del espectro XPS, se hace incidir un haz monocromático de rayos X de energía conocida sobre la muestra en cuestión, de la que salen emitidos, por efecto fotoeléctrico, electrones con una amplia distribución de energías cinéticas. La energía cinética de cada uno de estos electrones se corresponde con la diferencia entre la energía de los fotones incidentes y la energía de ligadura del electrón expulsado (es decir, la energía que se ha necesitado para arrancar dichos electrones de la muestra), lo cual permite extraer información sobre el tipo de átomo al que se hallaba ligado dicho electrón. Debido a la baja energía que poseen estos electrones y a su fuerte interacción con la materia, solo aquellos

que han sido emitidos suficientemente cerca de la superficie de la muestra escapan del material y pueden ser por tanto detectados, por lo cual el análisis solo proporciona información de la superficie del material (generalmente hasta unos 12 nm de profundidad). Mediante XPS se obtiene información no sólo de los elementos presentes en el material, sino que en ocasiones la técnica es lo suficientemente sensible como para discriminar el estado químico del átomo, debido a que la energía de enlace de un electrón en un determinado orbital varía ligeramente dependiendo del entorno de dicho átomo. Así, es posible obtener información sobre el estado de oxidación y el tipo de coordinación del átomo.

En el caso de materiales carbonosos, se analiza fundamentalmente la energía de ligadura de los electrones que ocupan el orbital 1s del carbono (banda C_{1s}) y que tiene un valor de 284.6 eV en el caso de átomos de carbono en estructuras gráficas perfectas. Del estudio de las componentes que conforman esta banda se deduce información sobre el estado de oxidación del material carbonoso, complementada con la información que proporciona la banda O_{1s}, correspondiente a energías del orbital 1s del oxígeno. La relación del área entre diferentes bandas indica la proporción relativa de los distintos elementos (Li et al, 2007).

1.6.5 Punto de carga cero

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

2 METODOLOGÍA

La investigación realizada se presenta de forma general la figura 2.1, presentando un diagrama general de la metodología desarrollada durante la investigación de la adsorción de tartracina en criogel de Q-C-EGDE.

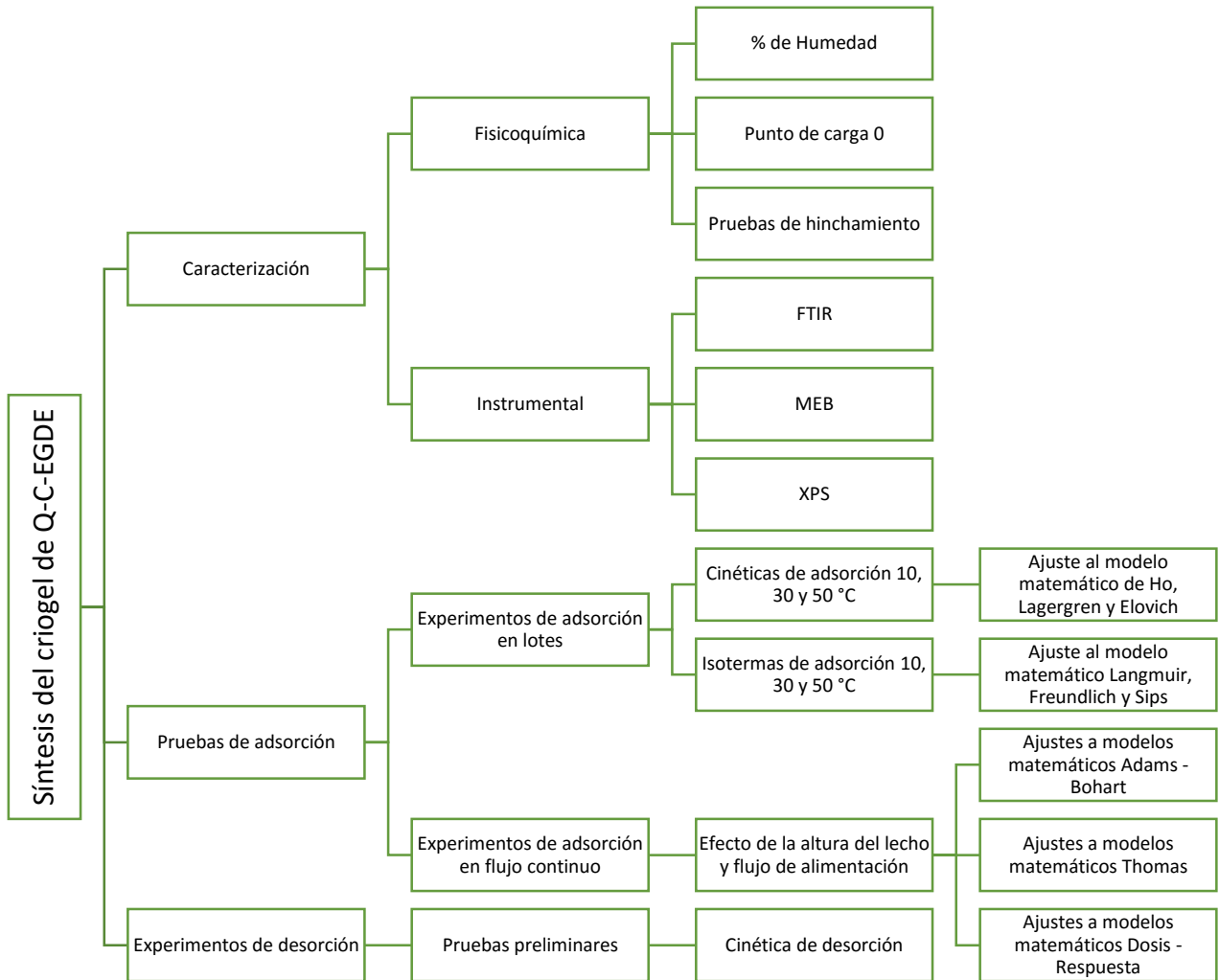


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la metodología desarrollada

La experimentación se realizó usando amarillo 5 (tartracina) comercial, proporcionado por Sensient Colors Co., con una pureza del 89.6 %, Quitosano grado industrial, proporcionado por Alimentos América, lote K1202029 (Chitosan 90 %, Alta densidad), Celulosa microgranular, Sigma Aldrich lote 069K0081, el EGDE de Tokyo Chemical Industry Co. EC. No. 218-746-2, Reactivos grado analítico: ácido acético, glacial, marca Fermont, ácido clorhídrico marca J. T. Baker, hidróxido de sodio marca Meyer, ácido fosfórico, marca J. T. Baker, ácido sulfúrico, marca J. T. Baker, el agua para la preparación de la disolución de colorantes fue agua destilada, excepto para soluciones de reactivos, las cuales fueron preparadas con agua desionizada.

2.1 Síntesis de criogel Q-C-EGDE

La metodología propuesta para la síntesis del criogel, está basada en la desarrollada por Arcos (2012) y Moreno (2014), con algunas modificaciones, en principio se llevaron a cabo síntesis del criogel de manera preliminar con la finalidad de reproducir las proporciones de reactivos utilizados en la síntesis del hidrogel Q-C-EGDE y evaluar la posibilidad de usar la metodología para la obtención de un criogel

Para ello se llevan a cabo varias etapas:

Se llevaron a cabo síntesis del criogel preliminares con la finalidad en un principio de reproducir las proporciones de reactivos usadas por Moreno (2014), en un hidrogel Q-C-EGDE y ver la posibilidad de usar la metodología para la obtención de un criogel. Las pruebas preliminares consistieron en modificar la cantidad de entrecruzante (Q-C-EGDE A para la concentración del 62.5 % menor de entrecruzante de la concentración original y Q-C-EGDE B para el correspondiente al 50 % menos del mismo) y el medio líquido en el que se gotea la solución ácida de quitosano.

La disolución del quitosano se realizó en medio ácido; para ello se calentó ácido acético 0.4 M, al cual, se le agregó quitosano en polvo al 3.8 % en peso, con una

agitación moderada durante 2 horas, al término de la disolución del quitosano, se dejó enfriar, durante el proceso de enfriamiento se añadió celulosa en proporción 1.9:1 Q:C, esta suspensión se mantuvo en agitación media durante 3 horas a temperatura ambiente con un agitador tipo propela de la marca Caframo, asegurando la dispersión de la celulosa.

Dicha solución fue colocada en contenedores que permitieron gotearlo en nitrógeno líquido; posteriormente las esferas de quitosano-celulosa en solución congeladas fueron recolectadas y llevadas a un proceso de liofilización durante 24 horas el cual se llevó a cabo a $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.257 bar. Terminando el proceso de liofilizado, (muestra M1) las esferas de criogel Q-C se pusieron en contacto con una solución de NaOH 1.0 M. Dicho contacto se realizó con una agitación de 400 rpm alrededor de 24 horas (muestra M2).

Posteriormente las esferas fueron separadas y enjuagadas con agua desionizada hasta ajustar el pH del agua a 12, esta agua se agregó a un matraz de 2 bocas con una proporción definida de esferas: agua de 7:25 en volumen, dentro del matraz se agregó EGDE en solución en proporción de 62.5 % (Q-C-EGDE A) y el 50 % menos a la usada por Moreno (2015) (Q-C-EGDE B); el entrecruzamiento tuvo una duración de 6 horas en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 70°C ; después de este proceso, el matraz con las esferas en reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Al término y previo a su uso las esferas de Q-C-EGDE se enjuagaron con agua destilada hasta obtener un pH del agua de enjuague igual al del agua destilada (muestra M3) quedando en almacenaje las esferas de criogel en agua destilada.

2.2 Caracterización de los adsorbentes sintetizados

Se realizaron análisis del material sintetizado antes y después de sorber tartracina a través de metodologías instrumentales y análisis fisicoquímicos al material sintetizado, las cuales se muestran a continuación:

2.2.1 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de FTIR se realizó en el equipo marca Thermo Scientific, modelo FT-IR Nicolet iS 10; se seleccionó el rango de 4000 a 500 cm^{-1} , en modo de análisis de transmitancia. Los espectros se obtuvieron capturando sus datos para su posterior análisis de las bandas de compuestos presentes, el análisis se realizó a 64 escaneos y una resolución de 4.0 cm^{-1} con el accesorio ATR (Reflectancia total atenuada) de diamante, donde se colocaron y fijaron las muestras M1, M2 (Criogel Q-C sin entrecruzar antes y después de lavar) M3 y M4 (Criogel Q-C-EGDE B sin sorber y sorbido) para su análisis.

2.2.2 Área superficial por el método BET

Se realizó un análisis del material para determinar el área superficial usando el analizador de marca BELSORP-Max manipulado mediante el software BELMaster; usando un principio de medición mediante adsorción física N_2 , a través de un método volumétrico del equipo AF5M, en el cual el sistema de temperatura a 126 K mediante nitrógeno líquido presente en un recipiente Dewar.

Las muestras M1, M2 y M3 del proceso de síntesis de criogel Q-C-EGDE B fueron desgasificadas a condiciones de presión de 10^{-2} Pa y 70 °C durante 3 horas después de lo cual, las muestras se colocaron en el equipo BELSORP-Max.

El equipo registró continuamente el proceso, proporcionando datos con los cuales se generaron gráficos de adsorción - desorción que fueron analizados mediante la herramienta analítica BelMaster para su ajuste mediante la ecuación de Brunauer Emmet Teller proporcionando datos del área superficial y tamaño de poro en base a esta ecuación.

2.2.3 Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

Se realizó el análisis mediante el espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) ThermoScientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer (Figura 2.2), para ello las muestras M3 y M4 del criogel Q-C-EGDE B se secaron por liofilización;

los niveles básicos que se analizaron fueron: C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} , S_{2p} ; el análisis se realizó sin decapar las muestras para determinar la variación de las especies presentes y la configuración atómica de los elementos que se analizaron.

Se obtuvieron espectros de inspección de 0 a 1101 eV con una energía de paso de 1.00 eV para cada muestra. Se utilizaron 10 barridos para cada espectro. Las curvas generadas fueron analizadas para su deconvolución matemática mediante el software AAnalyzer 1.27 y confirmadas por Origin 9.1.



Figura 2.2 Equipo ThermoScientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer para el análisis XPS

2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis por microscopia se realizó usando el Microscopio electrónico de barrido JSM-6610LV, con una resolución alto vacío para muestras conductoras de 3 nm.; bajo vacío para muestras semi y no conductoras 4 nm, con un voltaje del acelerador de 15 a 20 kV, el equipo cuenta con un sistema acoplado de detector de electrones secundarios y retro dispersados, OXFORD INCA ENERGY 250 X-act, utilizado para análisis cualitativos y semi cuantitativos desde una imagen en el microscopio de manera puntual.

Las esferas de criogel, muestras M3 y M4, fueron liofilizadas antes de observarlas, preservando la estructura porosa del material; para su análisis, fueron analizadas

completas y con cortes longitudinales, colocadas sobre una cinta conductiva de carbono, para permitir un análisis EDS (Espectroscopia por energía dispersiva), posterior a ello se llevó a la cámara de vacío del microscopio donde realizó el análisis.

2.2.5 Punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero del material, para definir el pH al cual el material tiene una carga neta de 0, se realizó mediante la metodología usada por Millán en 2015, la cual sigue la metodología por adición de sólidos.

Consistió en preparar soluciones de NaCl 0.1 M con el pH controlado en rangos de 2.0-11.0; 0.5 gramos de criogel sin sorber M3 por cada 20 mL de solución de NaCl fueron usados por cada prueba, cada valor de pH se hizo por triplicado; dichas soluciones con el criogel estuvieron en contacto durante 24 horas a 30°C, tras lo cual se les midió el pH, de manera que se permitiera determinar el ΔpH del punto inicial y final del experimento

Con los valores obtenidos se procedió a graficar pH_i contra ΔpH y en la gráfica el punto de intersección que corresponde a $\Delta pH=0$ representa el punto de carga cero.

2.2.6 Porcentaje de humedad del material

La experimentación consistió en determinar por gravimetría la diferencia de peso, comparando el peso del material húmedo y seco, para determinar el contenido de humedad que el material es capaz de retener en su estructura. Las pruebas se llevaron a cabo con agua destilada con pH de 6.56.

El procedimiento se realizó pesando una caja Petri seca, y posteriormente con muestra húmeda; el recipiente con las esferas de criogel se dejó en desecador de silica gel al vacío para favorecer el secado al menos por 2 días, tiempo en el cual se realizó un nuevo pesaje del recipiente con la muestra seca y se colocó de nuevo en desecador, de manera que al paso de los días en secado el peso de la muestra llegó a ser constante.

Para el cálculo del porcentaje de humedad se usa la siguiente ecuación:

$$\%Humedad = 100 - \frac{masa\ seca}{masa\ húmeda} \times 100$$

2.2.7 Pruebas de hinchamiento

La experimentación para probar el hinchamiento del criogel generado tuvo como objetivo, asegurar que el material tiene capacidad de retener agua en su estructura, así como observar los efectos de poner el material en diferentes soluciones acuosas sobre la estructura del criogel sintetizado.

2.2.7.1 *Cinética de hinchamiento*

Consistió en determinar la tasa de acumulación de agua en el criogel, este procedimiento se llevó a cabo por determinaciones gravimétricas de la variación del peso del criogel al contacto con agua.

Las determinaciones iniciaron pesando material húmedo en agua destilada, el cual fue puesto en contacto con solución de ácido clorhídrico, y a determinados tiempos, separado del líquido, después se le quitó el exceso de humedad superficial y se pesó, esta operación se repitió hasta obtener un peso constante

El porcentaje de hinchamiento se determinó con los puntos finales de la cinética, la prueba se llevó a cabo por triplicado reportando los datos promedio de las réplicas.

El grado de hinchamiento se determinó usando la fórmula siguiente:

$$W_p = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100 \quad (14)$$

Donde:

P_h = Peso húmedo final a tiempo determinado

P_s = Peso húmedo inicial

W_p = Porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento

2.2.7.2 Resistencia de hinchamiento

Las pruebas de capacidad máxima de hinchamiento se repitieron ahora con diferentes soluciones, de manera que se probaron, NaOH, H₂SO₄, H₂PO₄, CH₃COOH, y HCl, a concentraciones de 0.1 M, para determinar la resistencia al hinchamiento del criogel en diferentes soluciones acuosas.

Las pruebas se iniciaron con el material hidratado en agua destilada, para determinar el hinchamiento adicional que podría presentar el material con respecto al estado de equilibrio que presenta con el agua destilada, probando condiciones de experimentación.

Se cuantificó una masa definida de material húmedo a la cual se le retiró la humedad superficial y se puso en contacto con las diferentes soluciones en agitación (200 rpm), durante 24 horas a 30 °C, tras lo cual se separó la muestra de la solución, se retiró el exceso humedad superficial y se determinó por método gravimétrico el cambio por pérdida o aumento de masa que presentó el criogel (Q-C-EGDE M3 correspondiente al material sin sorber), definiendo con la ecuación 14 el % humedad, la diferencia de este con respecto al inicial determino del % hinchamiento; además de definir de manera visual la estabilidad de las esferas de criogel entrecruzado,.

2.3 Pruebas preliminares de adsorción

A continuación, se muestran una serie de pruebas realizadas con la finalidad de establecer las condiciones para cuantificar el colorante, así como las de adsorción óptimas para desarrollar los posteriores estudios de adsorción.

2.3.1 Metodología para cuantificación del colorante

La cuantificación del colorante llevó a cabo usando la técnica por espectroscopia Ultravioleta en rango visible (UV-vis) y la ley de Lambert y Beer, de manera que a cierta absorbancia corresponde un valor de concentración. Por tanto, se determinó la longitud de onda del pico atribuido a la presencia del colorante, se analizaron en

rango de 200 a 1100 nm los datos fueron seleccionados en el valor máximo para obtener el rango lineal de respuesta para la curva de calibración con ayuda del equipo USB-650 Red Tide de la marca Ocean Optics.

La metodología para la preparación de las soluciones de colorantes consistió en preparar una solución patrón de 896 mg/L de tartracina, contenida en un 1 gramo de colorante amarillo 5 y disolviéndolo hasta 1 litro de agua destilada, la cual al ser ajustada de acuerdo a la pureza de la tartracina presente generó una concentración de 896.7 mg de tartracina/L, de esta solución patrón se prepararon soluciones de concentraciones requeridas por disolución de ésta; fue usado ácido clorhídrico e hidróxido de sodio para el ajuste de pH

2.3.1.1 *Curva de calibración del colorante*

Para generar puntos suficientes para la curva de calibración, se llevaron a cabo lecturas de la absorbancia a lo largo las longitudes de onda en el rango de 200 a 1000 nm, con un tamaño de paso de 1, a las distintas concentraciones desde 0 a 44.8 mg tartracina/L con intervalos de 5 mg /L, hasta 268.8 mg tartracina/L con intervalos de 50 mg/L, registrando para cada concentración el valor de absorbancia, y su respectivo espectro para identificar el punto de máxima absorbancia, lo cual confirmo el dato teórico de identificación del colorante, siendo este de 426-427 nm, permitiendo definir, el rango lineal de curva de calibración en la longitud de onda de 426 nm.

De esta manera se generó la curva de calibración para la cuantificación de la tartracina, contenida en el colorante amarillo 5 comercial al 89.6 % en peso.

2.3.2 Efecto del pH en la adsorción

Para determinar el efecto del pH sobre el proceso de adsorción, se realizaron pruebas, poniendo en contacto soluciones de concentraciones conocidas en contacto con los criogeles Q-C-EGDE A y Q-C-EGDE B (24-28 mg) con valores de pH en un rango de 1-7, incluido 2.5, con el fin de determinar el punto óptimo o de

máxima adsorción del colorante. El pH de las soluciones del colorante fue ajustado con NaOH y HCl respectivamente

Las soluciones de cada uno de los pH, se colocaron en contacto con esferas de Q-C-EGDE A y Q-C-EGDE B de cada uno de los niveles de entrecruzamiento, el tiempo de contacto se estableció a 72 horas a una temperatura de 30 °C, y agitación de 200 rpm, las pruebas se realizaron con ambos materiales con soluciones con una concentración inicial del colorante de 179.2 mg/L para cada una de las pruebas se realizó por triplicado.

2.3.3 Efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción de colorantes

Para determinar el efecto de la concentración del colorante en solución en el estudio del proceso de adsorción, se utilizó el material que presentó la mejor capacidad de adsorción; el cual fue Q-C-EGDE B teniendo buenas propiedades.

Las pruebas posteriores se realizaron con el pH determinado en la prueba preliminar para las concentraciones de 134.4, 179.2, 224 y 268.8 mg/L tartracina a pH 2.5, esto se llevó a cabo poniendo el contacto el material Q-C-EGDE con la solución de concentración definida durante 72 horas.

Una vez seleccionada la concentración óptima que fue de 224 mg de tartracina /L con 24-28 mg de criogel húmedo, adicionalmente se evaluó el efecto del pH en el rango de 1 a 7, con el criogel Q-C-EGDE B con una solución a 224 mg/L ya que anteriormente se realizó con una concentración de 179.2 mg/L.

2.4 Cinéticas de adsorción

Para determinar el comportamiento de la adsorción de la tartracina a través del tiempo, se realizaron experimentos a una concentración inicial de 224 mg/L de tartracina, a pH de 2.5, 10 mL que se pusieron en contacto con 24-28 mg de criogel húmedo Q-C-EGDE B, que presentó la mayor capacidad de adsorción. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado a 200 rpm a temperaturas de 10, 30

y 50 °C tiempos de contacto de 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48, 72 horas, para cada tiempo y prueba se colocó una muestra por triplicado las esferas correspondientes a 72 horas corresponden a la muestra M4.

Las concentraciones finales fueron medidas y mediante la ecuación 4, fue calculada la capacidad de adsorción, lo cual permitió generar datos que fueron ajustados a los modelos matemáticos para cinéticas (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, y Elovich) mediante el uso del software matemático Origin 9.1, usando un ajuste no lineal usando las ecuaciones 1, 2 y 3 para los respectivos modelos.

2.5 Isotermas de adsorción

El estudio de equilibrio de adsorción del colorante amarillo 5 (tartracina) sobre el criogel a 10 30 y 50 °C, fue llevado a cabo mediante la obtención de las isotermas de adsorción; para ello se emplearon soluciones con concentraciones iniciales desde 134.4 a 403.2 mg de tartracina/L en intervalos de 50 mg/L, las cuales fueron ajustadas al pH óptimo de 2.5; tales soluciones fueron puestas en contacto con esferas de criogel Q-C-EGDE, el tiempo de contacto fue 48 horas, ligeramente superior al tiempo de equilibrio determinado con anterioridad.

Las capacidades de adsorción fueron determinadas de la forma descrita en el apartado de isotermas de adsorción, 2.5. Los datos generados fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y la combinación del ambos en el modelo de Sips, estos ajustes se realizaron de manera no lineal usando el software matemático Origin 9.1 con las ecuaciones (6, 7 y 8) correspondientes a cada modelo.

2.5.1 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción

Para la determinación de la termodinámica de adsorción siendo necesario probar el efecto de la temperatura, se realizaron pruebas de capacidad adsorptiva de las muestras a las temperaturas de 10, 30 y 50 °C, para lo cual, se hizo uso de la relación $K_d = q_e / C_e$ para obtener datos que mediante el análisis gráfico de la ecuación de Van't Hof, permitiendo una aproximación a la termodinámica del proceso de

adsorción, ya que la diferencia entre los valores que se obtuvo entre las capacidades de adsorción a cada temperatura son lo suficientemente amplios para que con las estimaciones obtenidas poder identificar el comportamiento del proceso. Con información del sistema en equilibrio, se procedió a realizar un gráfico $\ln K_c$ contra $1/T$ y se calcularon los parámetros termodinámicos requeridos usando las ecuaciones 9 y 10 mediante el cálculo de la pendiente y la ordenada al origen.

2.6 Sistemas en continuo

El montaje del sistema de adsorción en continuo se realizó en una columna cuyas dimensiones considera los parámetros de diseño definidas por Gupta et al. (2012), (diámetro interno 2.5 cm); la columna fue colocada en posición vertical y se hizo pasar por ella una solución de colorante con una concentración de 250 mg/L manteniendo a 30 °C con un baño térmico, en flujo ascendente, para lo cual se empleó una bomba peristáltica de la marca ColeParmer, modelo MasterFlex L/S 7518-00, la tubería de salida de la columna fue calibre 13, siendo más delgada a la salida para un muestreo continuo..

El empacado de la columna se realizó inundando la columna desde la tubería de alimentación con agua sin colorante; la parte baja de la columna se rellenó primero con esferas de vidrio, posteriormente se colocó una separación de lana de vidrio para evitar que las esferas de vidrio y el criogel se mezclen, sobre esta separación, se agregó el lecho de criogel, hasta una altura definida (3 o 6 cm), como sello superior del empaque de criogel se coloca lana de vidrio y se agregaron nuevamente esferas de vidrio sobre este, (asegurándose de no dejar aire dentro del empaquetamiento) posteriormente se volvió a colocar fibra de vidrio y finalmente se puso el tapón superior en la tubería de evacuación.

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. Las muestras fueron monitoreadas en tiempo real mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis, lo cual permitió saber en qué momento se llegó

a su saturación, de igual manera se realizó un seguimiento del pH para determinar su variación

Las variables estudiadas en esos sistemas fueron la altura del lecho (3 y 6 cm), la velocidad de flujo (1.5, 3 y 5 mL/min). Con los datos obtenidos se obtuvieron 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_i , de acuerdo a lo especificado en el apartado 1.6.2. Los datos experimentales fueron empleados para realizar los ajustes matemáticos a los modelos de Adams-Bohart, de Thomas y de Dosis-Respuesta, mediante el software matemático Origin 9.1 usando las ecuaciones (11, 12 y 13) correspondientes para cada modelo en ajuste no lineal.

Una vez obtenidas las curvas de ruptura, se determinó, la cantidad de colorante adsorbido por masa de criogel en la columna, q_c (mg/g), a partir de la ecuación 14, además de parámetros de operación de flujo continuo, capacidad del adsorbente dentro de la columna por la ecuación 16 y la ZTM, por la ecuación 17:

2.7 Pruebas de desorción en batch

Las pruebas de desorción se desarrollaron siguiendo la metodología usada por Valdez en 2014. Las experimentaciones partieron de material previamente sorbido en condiciones de $C_i=224$ mg/L, pH=2.5, en la proporción usada en la experimentación en lotes generando alrededor de 0.3 g. de material sorbido por prueba, a una temperatura de 30 °C, durante 48 horas.

2.7.1 Pruebas preliminares de desorción

Se realizó la prueba del efecto de pH en la capacidad de sorción contra desorción del criogel con la finalidad de seleccionar aquel al que se presenten las mejores condiciones de desorción. Para ello se prepararon soluciones acondicionadas a pH de 8, 9, 10, 11 y 12; a estas soluciones se le agregaron 0.021 g. de criogel sorbido por cada 50 ml de solución además de considerar un blanco de agua destilada, cada prueba se realizó por triplicado, se mantuvieron en contacto 72 horas, se separo el

sobrenadante del criogel, al cual se le determino su concentración para determinar la capacidad de desorción (Q) de los diferentes pH's

2.7.2 Cinética de desorción

Una vez seleccionado el pH que presento la mayor cantidad de desorción, se realizó de manera continua la desorción por 5 horas monitoreando cada 60 minutos la concentración de colorante presente en la solución acondicionada al pH con NaOH, asegurándose de mantener el valor del pH seleccionado durante la prueba

Esta desorción se realizó en ciclos usando 50 esferas de criogel sorbidas en 10 mL de solución ajustada para cada muestra; al terminar cada ciclo de desorción, el material fue lavado con agua destilada, hasta que el pH del agua de lavado fuera igual al del agua destilada, después, se dio un último enjuague a condiciones ácidas con agua a pH 2.5, posterior a este proceso de adsorción-desorción se llevó a cabo nuevamente el proceso de adsorción durante 48 horas, y la desorción de 5 horas.

Los datos generados se obtuvieron de la adsorción y de la desorción calculando para cada uno la capacidad de adsorción y desorción para el material considerando su masa seca.

3 RESULTADOS

3.1 Síntesis de los materiales

El criogel Q-C-EGDE A con dosis de entrecruzante 62.5 % menor (Figura 3.1), generó un material estable en apariencia, sin embargo, al entrar en contacto con soluciones ácidas del colorante, generó hinchamiento alto, que lo llevó a deshacerse después de 24 horas en agitación a 200 rpm.



Figura 3.1 Criogel Q-C-EGDE A sorbido

Las esferas de criogel Q-C-EGDE B con un entrecruzamiento del 50 % de EGDE (Figura 3.2), presentaron estabilidad al efecto de pH ácido de la solución del colorante; se presentó hinchamiento moderado, sin embargo, pasadas 72 horas de agitación a 200 rpm, no se presentaron partículas en suspensión, por lo que se concluyó que resiste el hinchamiento y se seleccionó este material para experimentaciones posteriores.

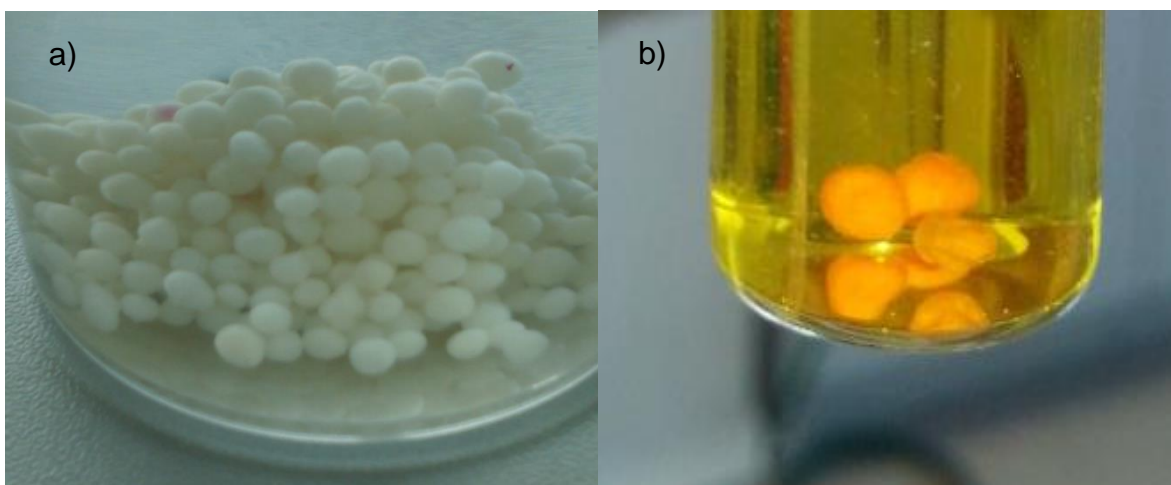


Figura 3.2 Criogel Q-C-EGDE B a) sin sorber b) sorbida

3.2 Caracterización de los materiales

Mediante la caracterización del criogel en diferentes etapas de su síntesis M1 (criogel Q-C sin entrecruzar sin lavar), M2 (criogel Q-C sin entrecruzar lavado), M3 (criogel Q-C-EGDE B) y M4 (criogel Q-C-EGDE B sorbido), se obtuvo información como los grupos funcionales que contienen e interacciones químicas, estas últimas ayudaron a asumir el mecanismo de adsorción predominante que se lleva a cabo con los materiales sintetizados; considerando para ello al criogel Q-C-EGDE B (nombrado a partir de ahora Q-C-EGDE) puesto que este material fue el seleccionado como para el desarrollo de los experimentos

3.2.1 Análisis mediante espectrofotometría FTIR

En la gráfica presentada en la figura 3.3, se muestran los espectros generados por el análisis FTIR de las muestras M1, M2, M3 y M4 de criogel, se pudieron apreciar las bandas características atribuidas a los grupos funcionales de los materiales que están presentes en el quitosano; en estos grupos se destacan en el rango de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ los N-H y C-H, verificables a la longitud de onda de 1300 y 1450 cm^{-1} donde el número de picos demuestra el tipo de la amina presente primaria, secundaria o terciaria; en la banda correspondiente a 1155.1 cm^{-1} asignada al tipo

de enlace C–O–C correspondiente a ésteres alifáticos $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$ característicos del entrecruzante EGDE (Garcia *et al.*, 2014).

Se destaca la presencia de los grupos amino como aminas primarias o secundarias relacionadas con la interacción del N en la estructura del quitosano, sobre todo para el material sorbido, lo que proporciona la idea de la interacción del nitrógeno del grupo amino con otro elemento.

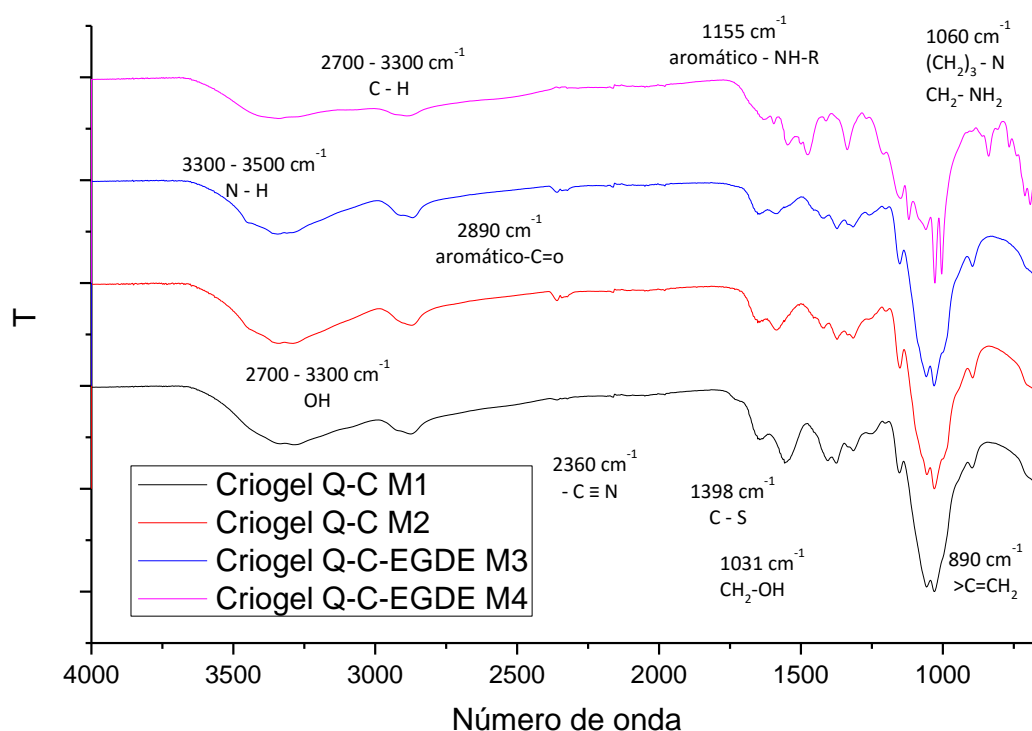


Figura 3.3 Espectro infrarrojo de los criogeles Q-C-EGDE, en sus diferentes etapas de síntesis

Se observó un desplazamiento en las bandas en el rango de $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces N-H y O-H, y el cambio en el número de picos en la región y su huella digital de las aminas primarias a secundarias en 1060 cm^{-1} entre la muestra M3 Y M4, hacen suponer la interacción del grupo sulfonato del colorante con el grupo amino del quitosano (Skoog y West, 2001).

Se registró la presencia de picos en 1630 cm^{-1} , lo que puede atribuirse a la interacción electrostática entre el grupo NH_3^+ protonado del quitosano y el grupo $-\text{SO}_3$ del colorante tri-sulfonado (Valdez, 2015)

Se pudo observar un corrimiento de la banda de los 850 cm^{-1} relacionada con los enlaces C-H y N-H, correspondiente también los anillos aromáticos del grupo glucosamino $>\text{C}=\text{CH}_2$ a $>\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ donde se observa una reducción, debido a la actividad del grupo amino (Padilla, 2011).

3.2.2 Área superficial por el método BET

El análisis del área superficial BET, realizado proporciono datos sobre la fisisorción del nitrógeno en la superficie de los criogel Q-C-EGDE, permitiendo analizar las curvas de adsorción y desorción por el software BelMaster que mediante la ecuación de Brunauer Emmet Teller. En la tabla 3.1, se presentan los datos obtenidos del análisis de área superficial.

Tabla 3.1 Resultados del análisis superficial del criogel

Criogel Q-C-EGDE	Área superficial m^2/gramo	Volumen de poro $(\text{cm}^3/\text{gramo})$	Diámetro promedio de poro (nm)
Criogel liofilizado (M1)	13.5	0.0190	5.616
Criogel liofilizado y lavado (M2)	4.8	0.0097	5.666
Criogel liofilizado entrecruzado al 50 % (M3)	6.9	0.0063	5.288

Los resultados del análisis superficial muestran que el criogel Q-C-EGDE liofilizado presenta una mayor área superficial con respecto al lavado y al entrecruzado, el área disminuyó en el lavado, esto se puede explicar mediante la observación física de los compositos, que reducen su diámetro durante el proceso de hidratación en $\text{NaOH } 1.0\text{ M}$, solución en la cual las cadenas de quitosano y celulosa se aglomeran, manteniendo la forma de la esfera (Li y Bai 2011).

Al comparar área superficial del material que es retirado de la humectación en NaOH comparado con el entrecruzado, se observa que el material entrecruzado, aumenta su área superficial, pudiendo deberse a que al eliminar los pH básicos que generan menor aglomeramiento de las cadenas del quitosano, las moléculas se encuentran en relajación y producen un hinchamiento limitado por el entrecruzamiento que da un reforzamiento a las esferas, permitiendo un aumento del área superficial manteniendo la estructura del criogel (Szyguła et al., 2009).

El área superficial calculada es considerablemente menor a las áreas específicas de otros criogeles, como el sintetizado por Arcos en 2012, que obtuvo áreas de 11.353 m²/gramo y el menor de ellos en 6.9818 m²/gramo siendo el entrecruzamiento el factor de importancia en la reducción de área superficial pues al aumentar el porcentaje de entrecruzante usado el área disminuye, por otra parte el método de síntesis, al formar poros de mayor tamaño en el proceso de congelamiento-descongelamiento, con posterior entrecruzamiento permitió preservar de mejor manera los poros y por tanto, el área superficial disminuye.

3.2.3 Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

Los análisis mediante XPS se realizaron para muestras M3 y M4 de criogel Q-C-EGDE mostrando las interacciones atómicas mediante la deconvolución, los picos obtenidos del análisis en su forma general se muestran en la figura 3.4 y 3.5.

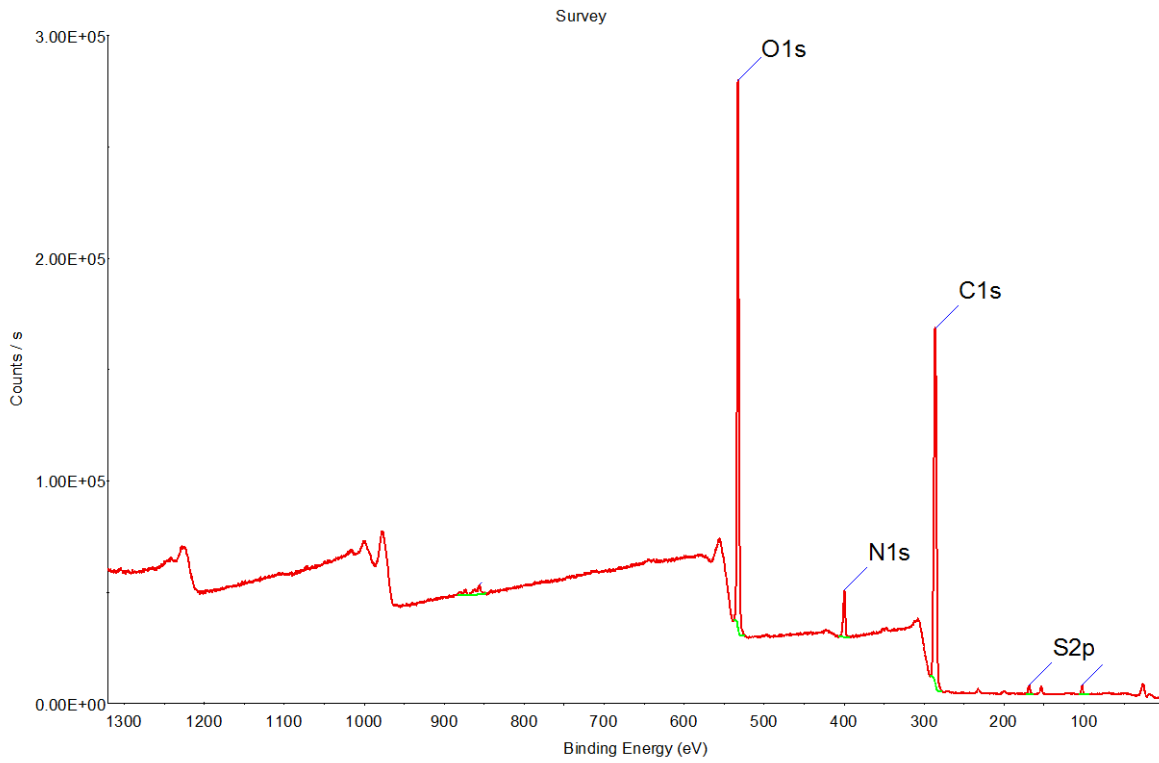


Figura 3.4 Análisis por XPS del criogel Q-C-EGDE B sin sorber

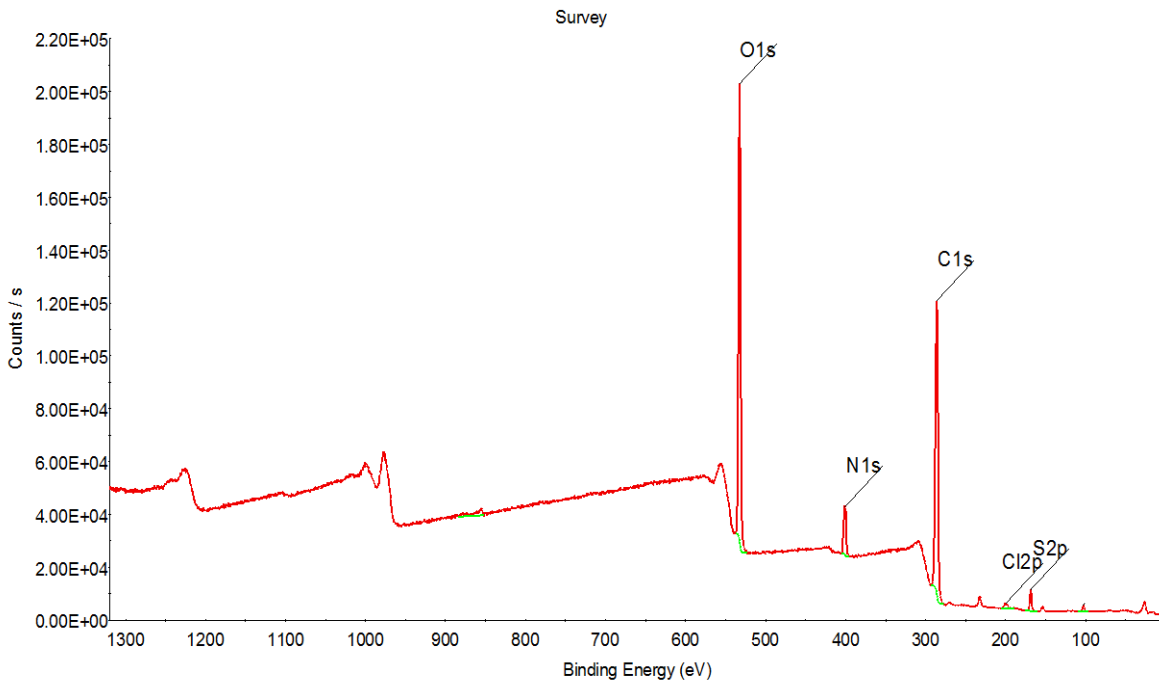


Figura 3.5 Análisis por XPS al criogel Q-C-EGDE B sorbido

La deconvolución se llevó a cabo utilizando el software matemático Origin 9.1, en su herramienta de ajuste de picos, se realizó para los elementos C, N, O y S para los niveles energéticos C1s, N1s, O1s y S2p, los cuales se presentan en las figuras 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10 respectivamente y de manera comparativa para el criogel sorbido y sin sorber.

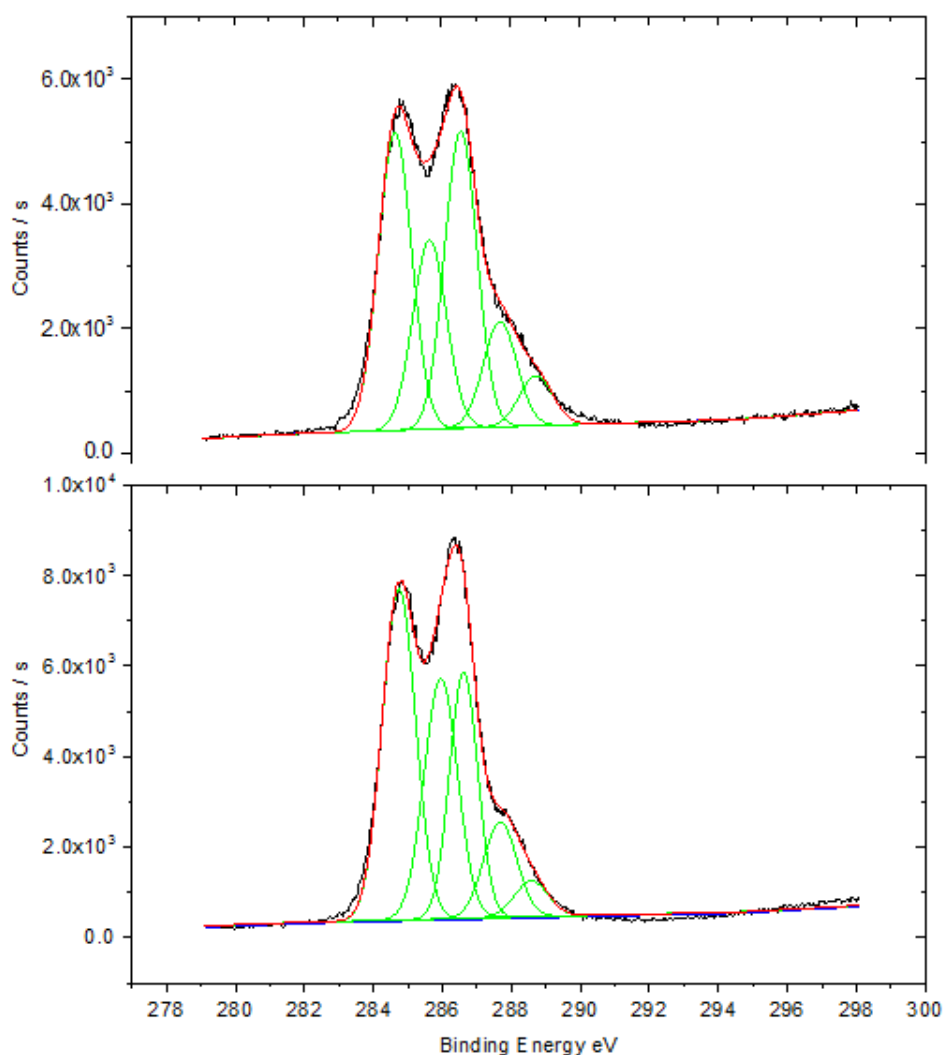


Figura 3.6 Deconvolución del pico correspondiente a C1s sorbido (superior) y sin sorber (inferior)

En esta figura después de la deconvolución con el conjunto de funciones Gaussians-Lorentzian las curvas de los elementos mostraron para el C1s el primer pico a 284.6 eV (Figura 3.6), atribuido a los enlaces C-C/C-H mientras el segundo a en el cual

se observa una reducción en la prevalencia entre el material sorbido y sin sorber, en el pico 285.6-285.9 eV el cual es asignado a cada enlace C-O, incluyendo a los enlaces C-N del grupo amino y C-S del grupo sulfónico del colorante azoico, siguiendo la energía de las bandas, a 286.6-286.9 eV y 287.9-288.1 eV son descritos los tipos de enlace C-O-C y C=C que representan los enlaces de la estructura del quitosano y los grupos aromáticos del colorante (Scalese et al., 2016, Xu et al., 2001, Suna et al., 2016).

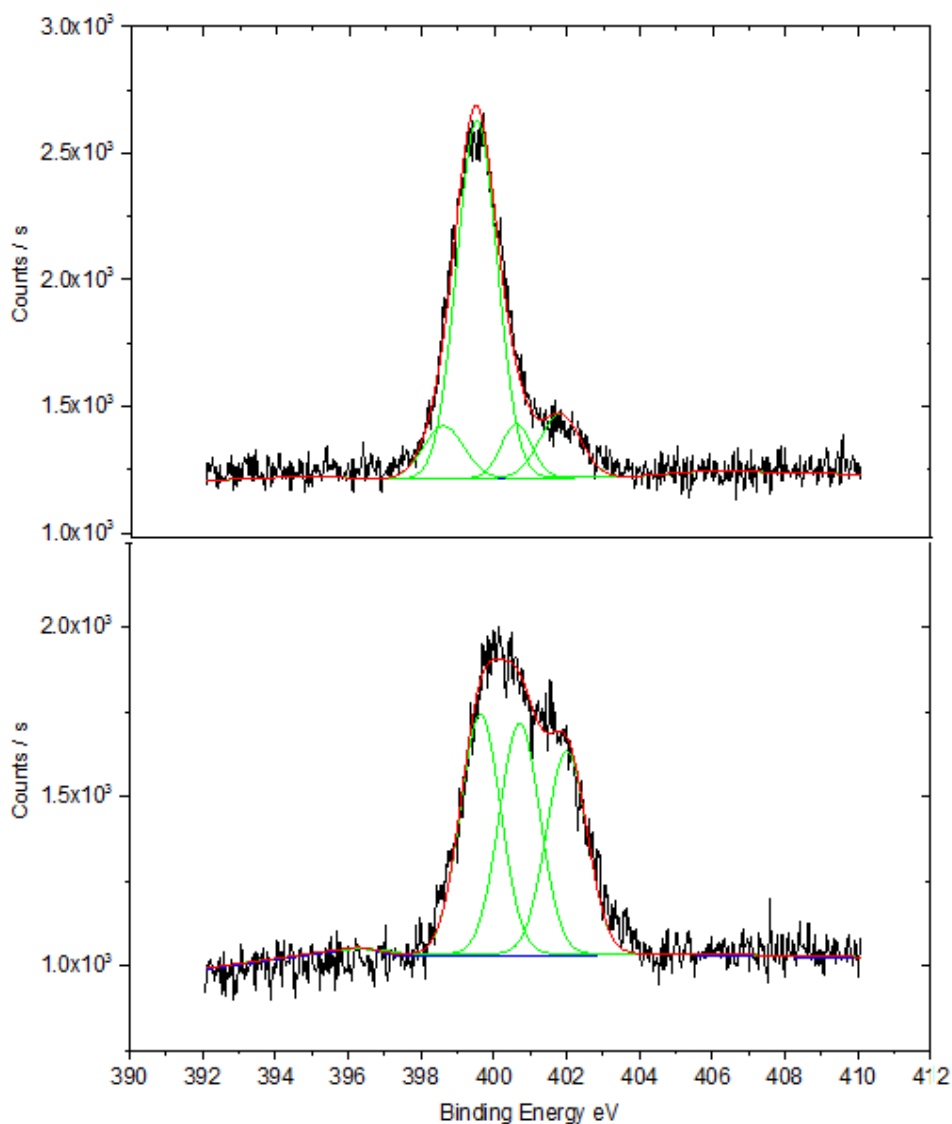


Figura 3.7 Deconvolución del pico correspondiente a N1s sorbido (superior) y sin sorber (inferior)

Se puede observar en la figura 3.7 la respuesta correspondiente al nitrógeno, dado por picos alrededor de los 398, 399.9 y 401, correspondientes al grupo imina del nitrógeno (-N=N-) y a nitrógeno azo (Ph-N=N-Ph) donde el comparar el material sorbido y sin sorber se hace notar la aparición del pico en el material sorbido, (N₂) y nitrógeno pirolíco (-NH-), respectivamente, estos picos muestran la deconvolución de la señal (Suna et al., 2016).

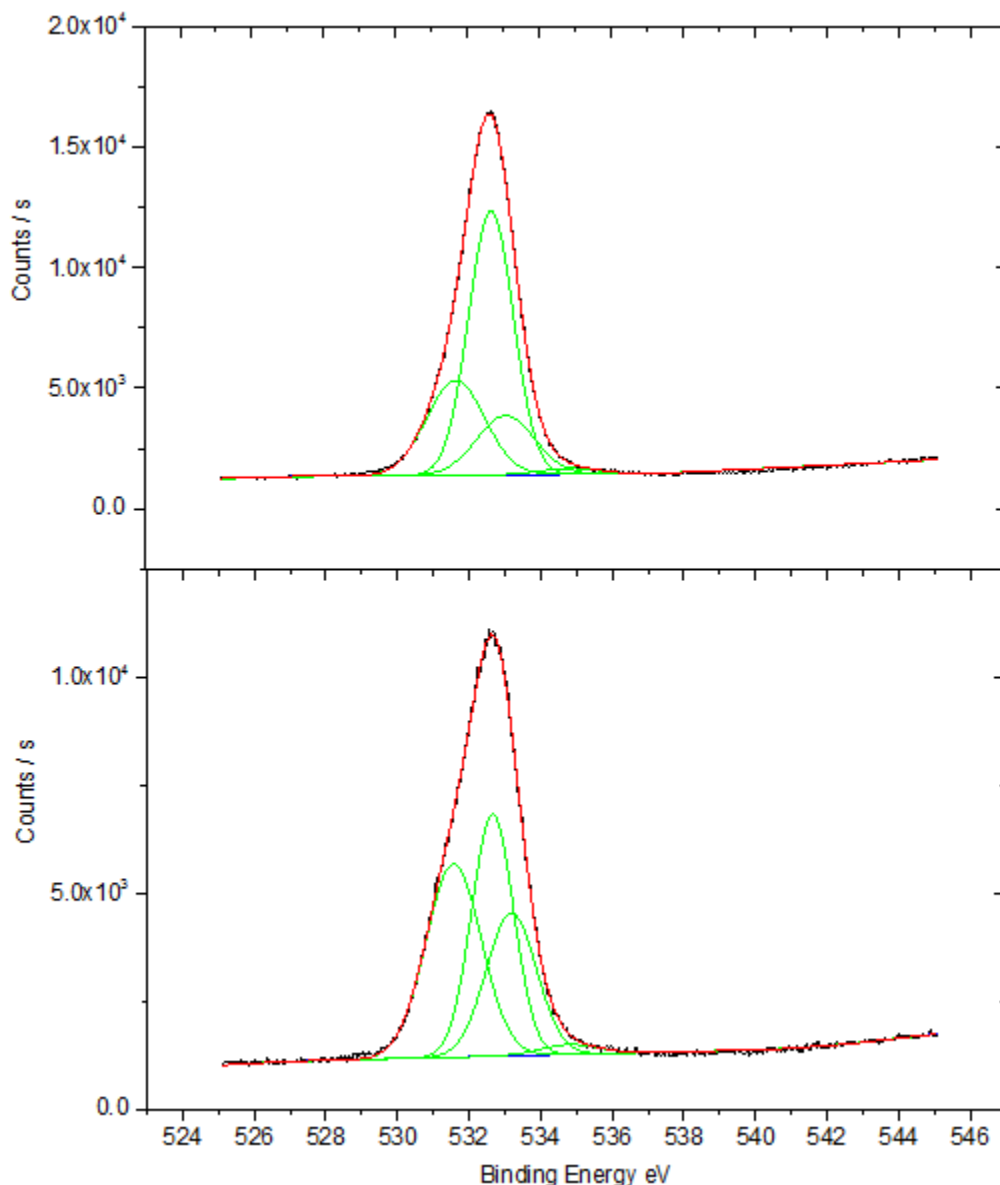


Figura 3.8 Deconvolución del pico correspondiente a O1s sorbido (superior) y sin sorber (inferior)

Los picos correspondientes a energías de enlace de oxígeno 531.7 eV, atribuidas a enlaces con el carbono, del tipo C=O a 533 eV para C-O-R, y hacen notar que no hubo corrimiento de los picos, solo de la intensidad para los picos generados.

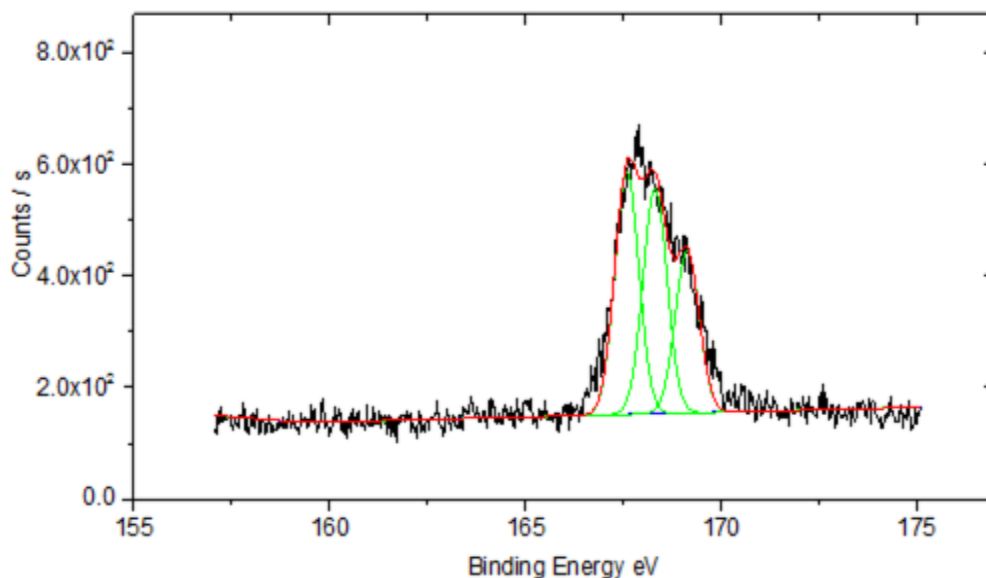


Figura 3.9 Deconvolución del pico correspondiente a S_{2p} sorbido

Las especies derivadas del sulfuro, exponen a una energía de enlace alto de la región Sp₂ asociado con grupos de interacción con oxígeno y grupos sulfónicos correspondientes, 167.6 eV correspondiente para enlaces Na-SO₃ 168.3 eV, atribuido a enlaces tipo sulfonato de sodio y 169.1 de los grupos sulfonatos siendo no percibible un enlace directo con el C (Scalese et al., 2016).

3.2.4 Microscopia electrónica de barrido

A continuación, en la figura 3.11 se presenta la muestra M1 el cual corresponde a un criogel de quitosano celulosa liofilizado antes de hidratación y entrecruzamiento con EGDE.

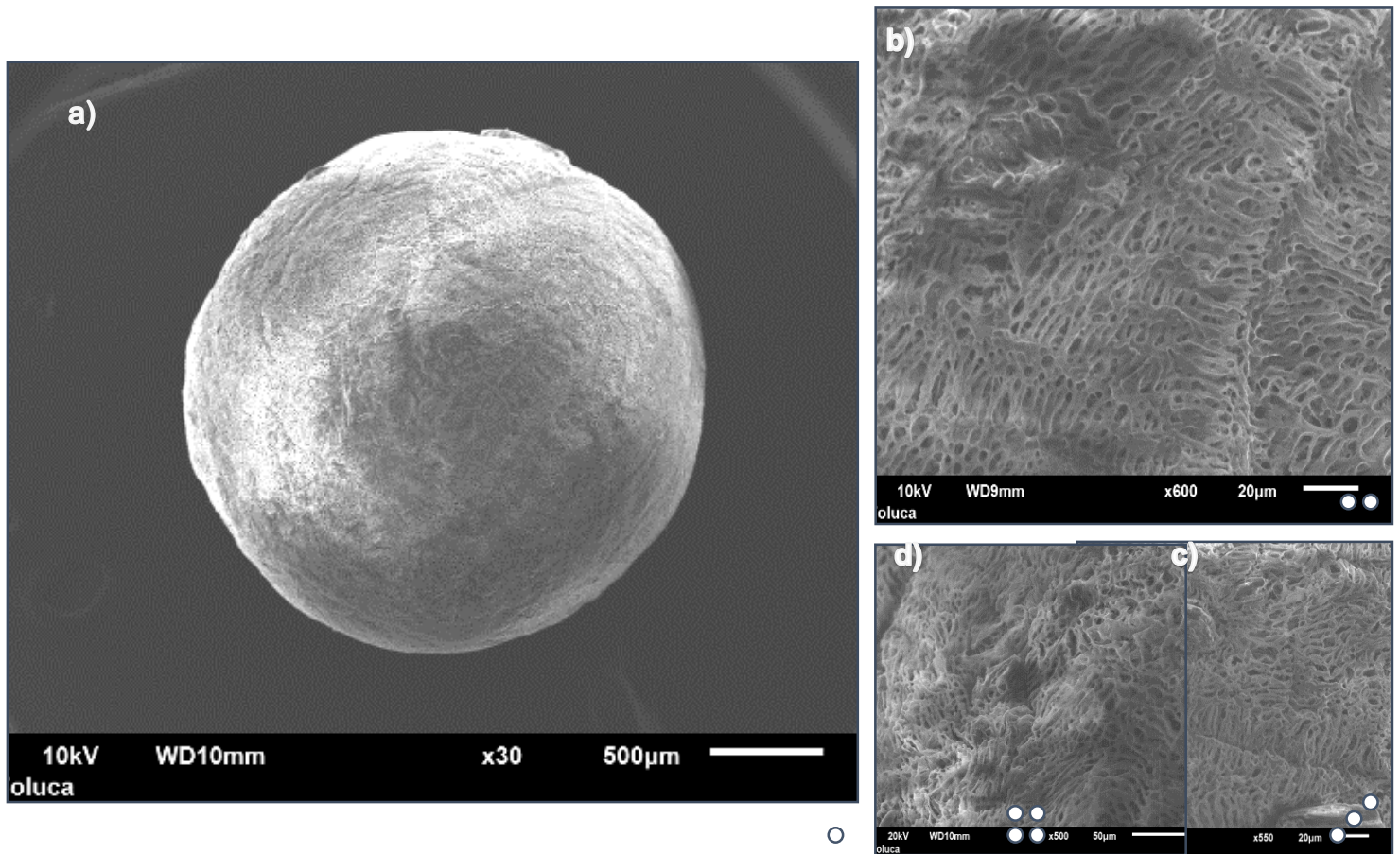


Figura 3.10 Micrografías obtenidas de la muestra M1, (a) Esfera de Q-C Liofilizado, se puede determinar el diámetro de 2380 μm (b) Superficie del criogel (c) Morfología de la esfera de Q-C (d) Protuberancia en la superficie del criogel

La muestra presenta una morfología ampliamente porosa, donde el tipo de poro observado es una red porosa, de la que su medición de poros es variable, entre 4-6 μm, el diámetro del criogel es de 2.38 mm, el análisis de su superficie permite

examinarla de manera que se hace notar la poca homogeneidad del mismo, en la formación de la estructura porosa (Figura 3.11).

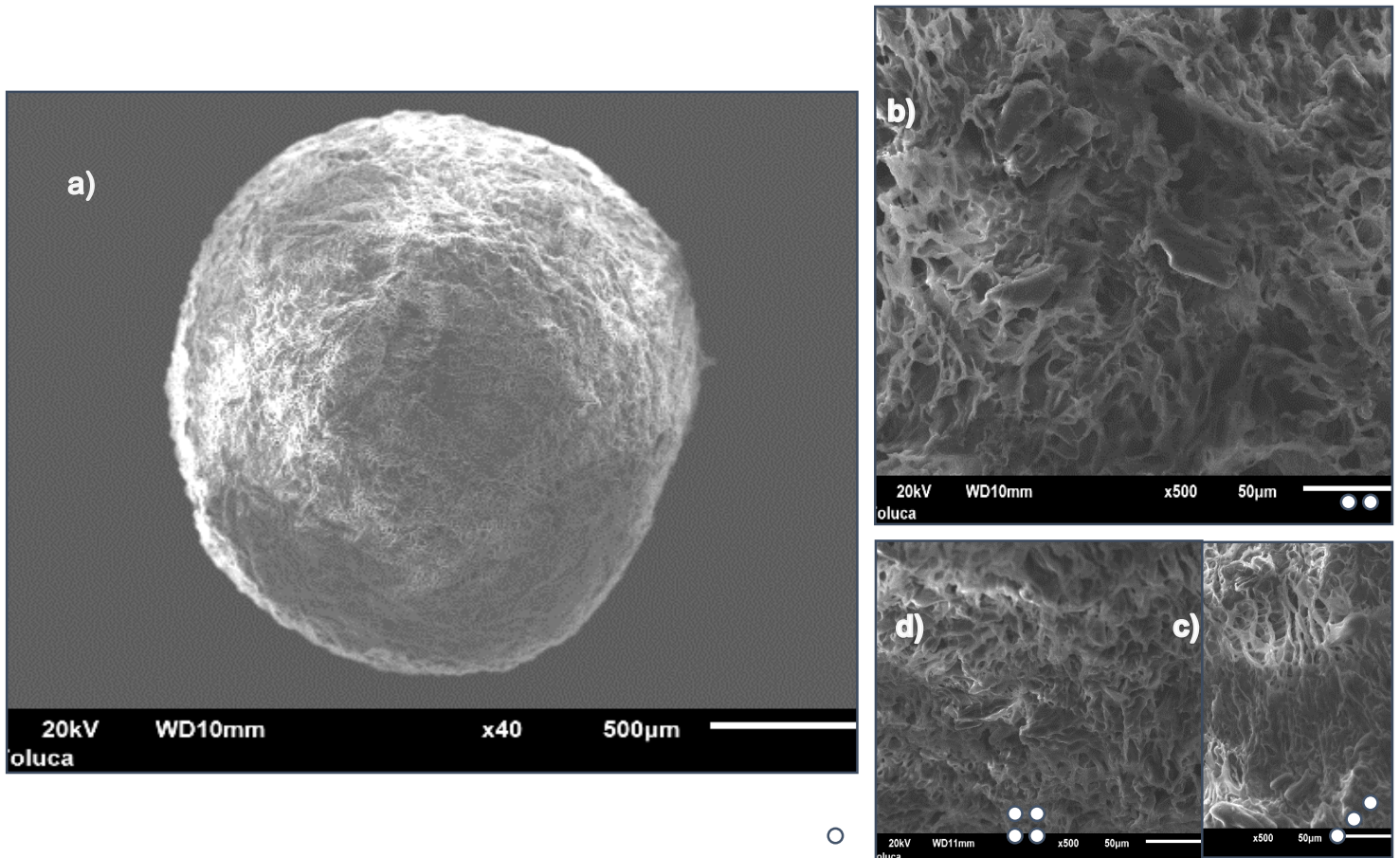


Figura 3.11 Micrografías obtenidas de la muestra M2, (a) Esfera de Q-C Hidratado, se puede determinar el diámetro de 1960 μm , (b) Porosidad de la superficial del criogel, (c) Morfología de la esfera de Q-C hidratado, superficie dañada por la agitación, (d) Zona de poros abiertos en la superficie

En la figura 3.12 se muestra la muestra M2 corresponde al criogel de quitosano liofilizado, hidratado y posteriormente secado en liofilización, previo al entrecruzamiento

La muestra permite observar una red porosa ligeramente más dispersa respecto a la muestra M1 (Figura 3.12), producto de la hidratación que se lleva a cabo en

agitación en NaOH 1 M, la reducción del tamaño en la misma permite asegurar que pH's alcalinos, contraen la estructura aglomerando las cadenas de polímeros y reduciendo los poros visibles.

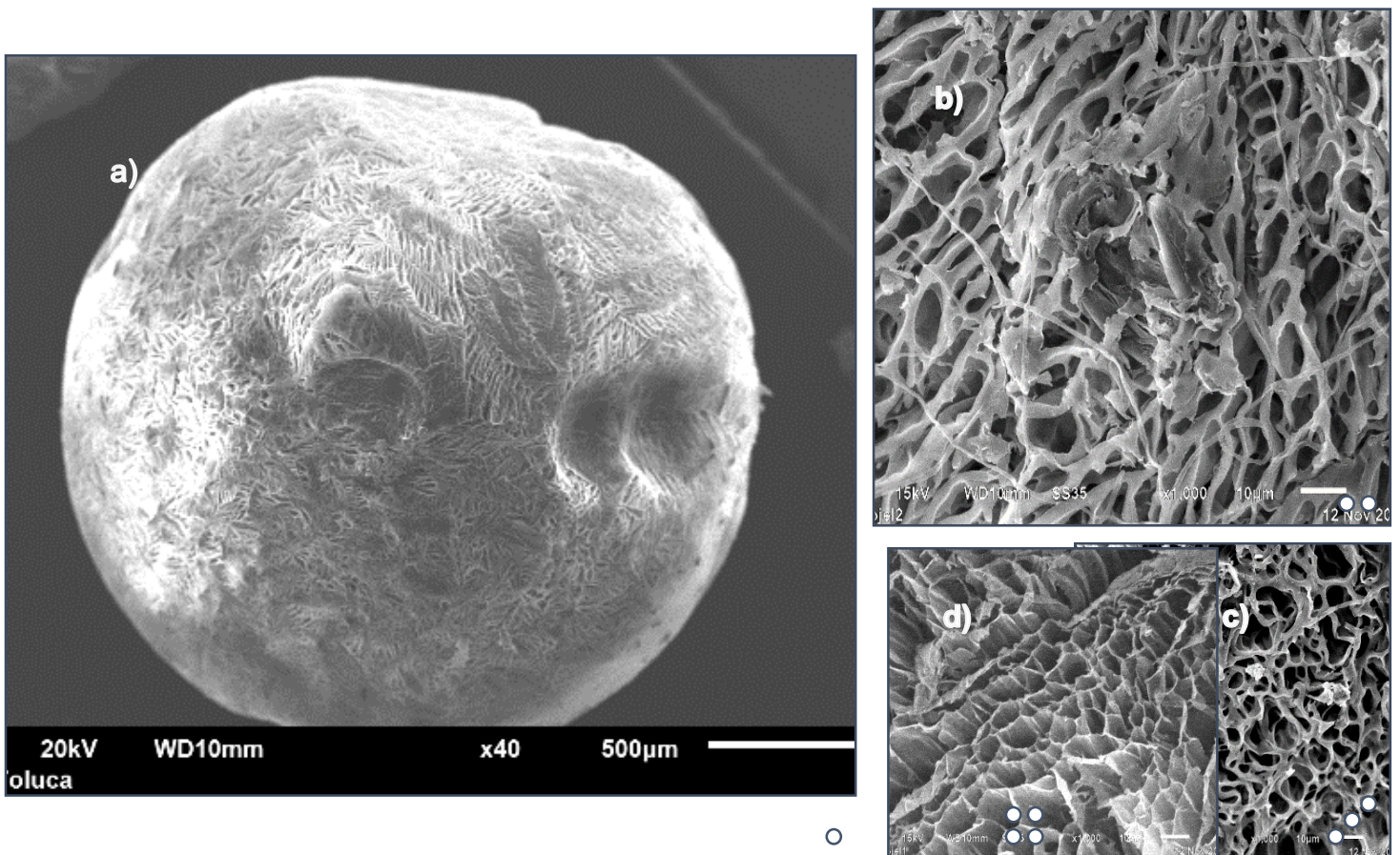


Figura 3.12 Micrografías obtenidas de la muestra M3, (a) Esfera de criogel Q-C-EGDE, el diámetro de 2350 μm , se nota la capa de entrecruzante (b) Superficie del criogel (c) Porosidad superficial del criogel Q-C-EGDE (d) Corte longitudinal del criogel, se hace notar la porosidad interna del material

La muestra M3 correspondiente a criogel de Q-C-EGDE, sintetizado bajo las condiciones de entrecruzamiento completadas, posteriores a la hidratación del material liofilizado se muestra en la figura 3.13.

Las micrografías (figura 3.13) permiten observar que el criogel es poroso en la totalidad de las esferas pues la superficie como los cortes longitudinales, permiten apreciar la amplia red macroporosa que podría favorecer la difusión del colorante en el proceso de adsorción.

La muestra M4 corresponde al criogel Q-C después de la sorción del colorante, se analizó el cambio de la estructura que se pudiera presentar en la morfología o estructura del criogel ya entrecruzado y sorbido con respecto a sin sorber.

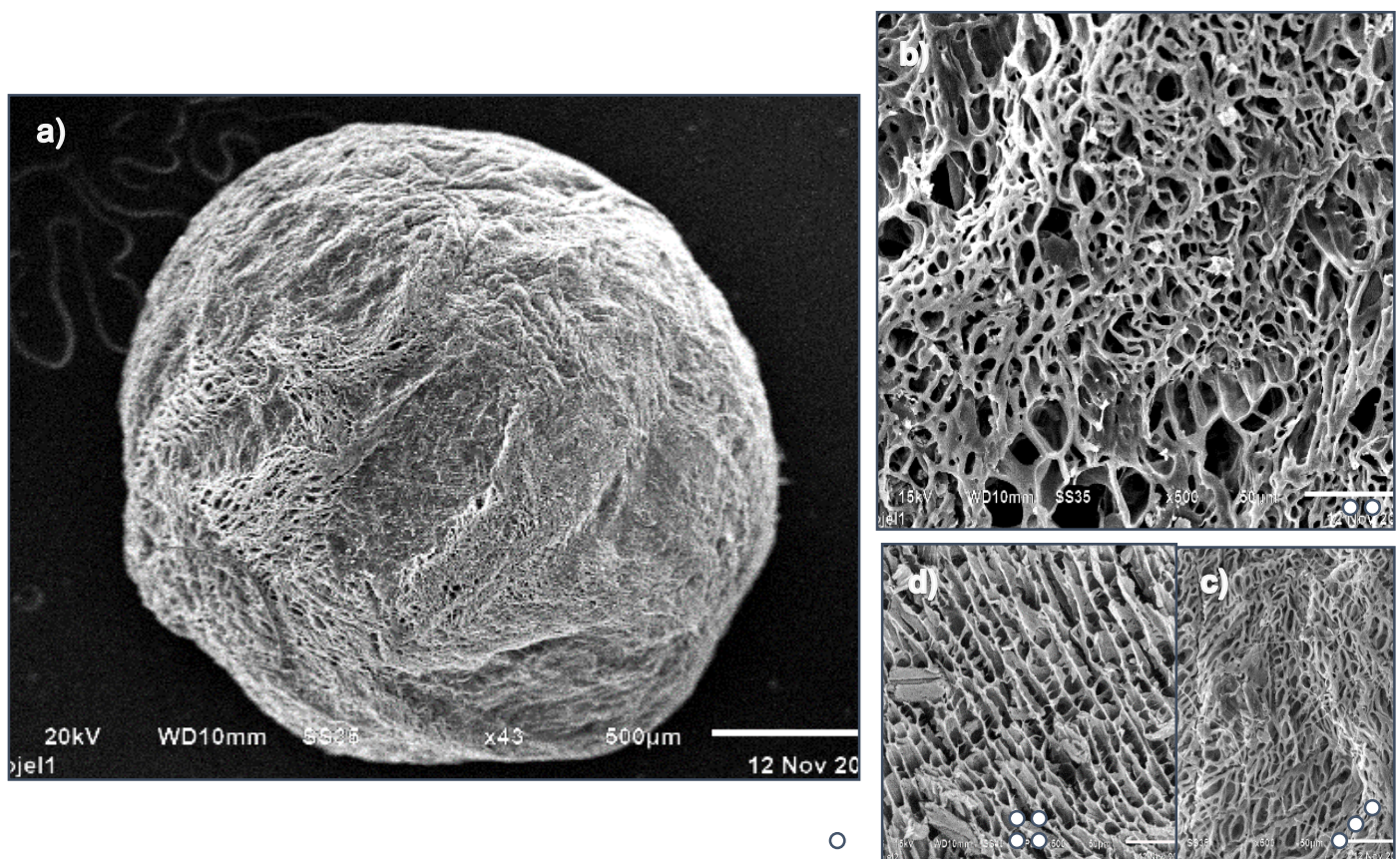


Figura 3.13 Micrografías obtenidas de la muestra M4, a) Esfera de criogel Q-C-EGDE, con colorante sorbido, el diámetro es de 2089 μm , (b) Superficie porosa del criogel sorbido, se notan fragmentos de celulosa (EDS) (c) Porosidad superficial del criogel Q-C-EGDE una vez sorbido (d) Corte longitudinal del criogel sorbido

En la morfología del material sorbido (Figura 3.14), se hace notar que el diámetro de la esfera se reduce una mínima fracción considerando el diámetro medio de las esferas durante la síntesis y el entrecruzamiento, que puede tener un efecto sobre la sorción de los colorantes. La estructura del criogel se mantiene intacta posterior al proceso de adsorción siendo este material viable para la regeneración del mismo por desorción.

El análisis EDS mostrado en la tabla 3.2 permite observar la presencia del azufre presentándose en las muestras que han sorbido, esto debido a que el azufre es el elemento característico del grupo funcional sulfónico (SO_3^-), propio de los colorantes azoicos, al realizar una comparación, de igual manera la presencia de nitrógeno en las esferas de criogel sin sorber es más notoria, debido a que forma parte del grupo funcional del quitosano, al cual se le atribuye la adsorción, NH_3^+

Tabla 3.2 Análisis elemental, semi-cuantitativo EDS del criogel Q-C-EGDE

Zona\Elemento	C	N	O	Mg	Al	S	Si	Cl	Ca	Fe	Total
Criogel Sin sorber exterior	49.2	0	50.3					0.5			100.0
Criogel Sin sorber exterior	38.74	0.01	45.42	2.9	0.49		6.67		1.57	4.2	100.0
Criogel Sin sorber interior	41.38	0	44.5	2.91	2.02		6.31			2.88	100.0
Criogel Sin sorber interior	45.6	7.21	46.6					0.59			100.0
Criogel Sin sorber interior	57.16	0	41.26					1.59			100.0
Criogel Sorbido exterior	50.49	0	44.05			4.82		0.65			100.0
Criogel Sorbido exterior	48.26	0	48.76			2.53		0.45			100.0
Criogel Sorbido exterior	50.79	0	42.72		0.72	5.13		0.64			100.0
Criogel Sorbido interior	50.49	0	44.05			4.82		0.65			100.0
Criogel Sorbido interior	48.26	0	48.76			2.53		0.45			100.0
Criogel Sorbido interior	52.86	0	42.92			3.55		0.67			100.0

Se observa la presencia de Mg y Al, es atribuible a la presencia de impurezas propias del quitosano, pues estas se presentan en el material con las materias primas sin lavar y también están reportadas en trabajos como el de Arcos en 2012.

3.2.5 Punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero, se realizó determinando la diferencia de pH iniciales y finales, de acuerdo a la metodología descrita. En la figura 3.14, se muestra la gráfica que representa al punto de carga cero.

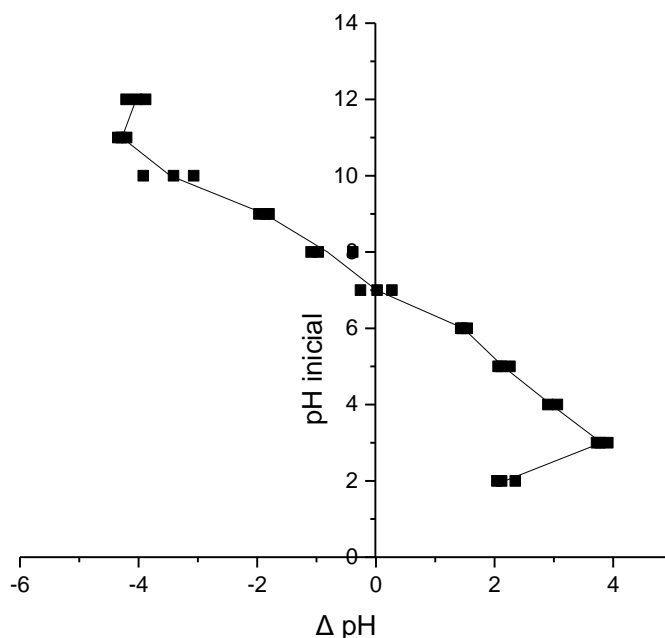


Figura 3.14 Diagrama de punto de carga cero del criogel Q-C-EGDE

En base a la teoría, por debajo del punto de carga cero, el criogel se encuentra cargado negativamente y por encima de él con cargas positivas (Millán, 2014) siendo este aproximadamente al valor de 6.9.

El grupo amino contiene cargas positivas en cargas ácidas, por lo que a pH por arriba del 6.9, se esperaría que estuviera neutro es decir inactivo, de manera que al

invertir la carga en pH alcalinos se generaría la desorción si el proceso fuera fisisorción por cargas (Fiol y Villaescusa, 2009).

3.2.6 Porcentaje de humedad del material

Material al 62.5 %

Con el criogel Q-C-EGDE B se obtuvo un porcentaje de humedad de $92.9 \% \pm 0.09$ %, que en base a la clasificación de Katime es un material de capacidad de hinchamiento alta

La retención de humedad que se registra es un punto importante, pues la mayor captación de agua es efecto de la accesibilidad de la misma al interior de las esferas de criogel (Kirk-Othmer, 2004).

Material al 50 %

Con el criogel Q-C-EGDE B se obtuvo un porcentaje de humedad de $89.95 \% \pm 0.15$ %, que en base a la clasificación de Katime es un material cerca de la capacidad de hinchamiento alta

El porcentaje de humedad del material para niveles de entrecruzamiento variados demuestra que, a mayores niveles de entrecruzamiento, el criogel húmedo retiene menor cantidad de agua comparando los materiales sintetizados.

3.2.7 Pruebas de hinchamiento

Para determinar la capacidad del material para retener agua a condiciones ácidas se desarrollaron una serie de pruebas de hinchamiento del criogel en soluciones comunes de trabajo, tal como se describe a continuación.

3.2.7.1 *Cinética de hinchamiento*

Se realizó el seguimiento del hinchamiento del material durante 72 horas (figura 3.15), mostrando que el material tiene una capacidad de hinchamiento buena en

condiciones similares a las de trabajo en la adsorción, acidificada con HCl, lo cual podría favorecer el proceso de adsorción (Kirk, 2004).

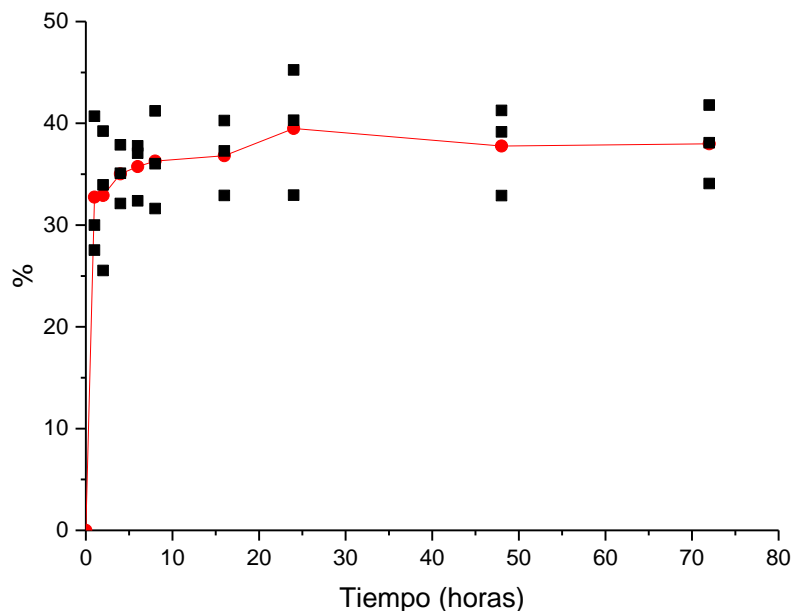


Figura 3.15 Cinética de hinchamiento del criogel Q-C

La grafica de los datos cinéticos muestra que el material alcanzó un hinchamiento en poco tiempo, aproximadamente a las 2 horas hinchado ya cerca de un punto máximo del criogel.

Comparado con materiales como el criogel Q-EGDE generado por Arcos en 2012, el criogel presenta un menor hinchamiento siendo que presenta buena capacidad, pero menor en comparación, la cinética es similar alcanzando el punto máximo en 2 horas.

3.2.7.2 Resistencia a hinchamiento

En la figura 3.16 se muestra la variación de hinchamiento y fracción de humedad resultado de los solventes probados en el criogel Q-C-EGDE

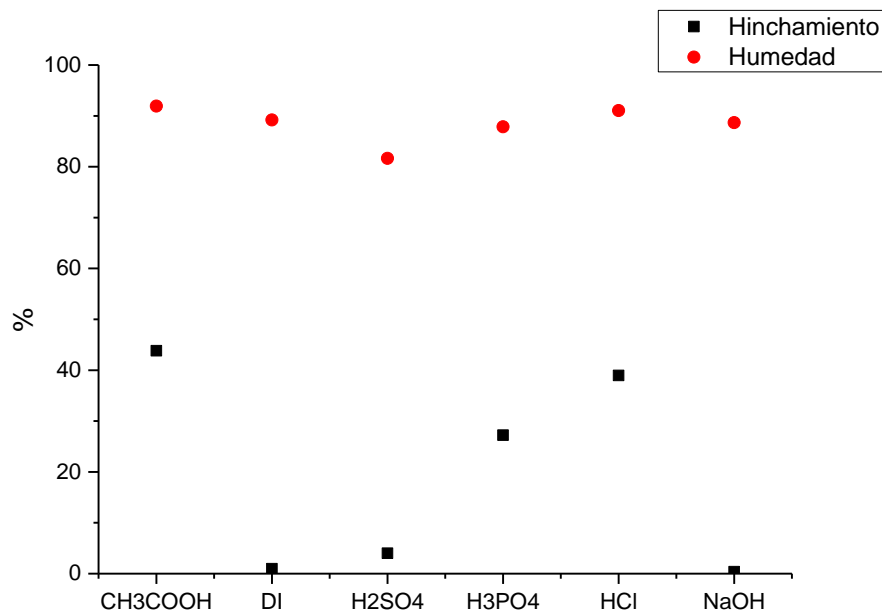


Figura 3.16 Resistencia al hinchamiento del material, diferentes soluciones

Las pruebas realizadas demostraron que el criogel Q-C-EGDE cuenta con una alta capacidad de hinchamiento, (45.6 % y 40.15 %) esto para soluciones de ácido clorhídrico y ácido acético respectivamente, mientras que, para el ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio y agua desionizada es reducida en comparación.

El hinchamiento generado es tal que permite favorecer la difusión del colorante durante el proceso de adsorción, sobre todo considerando que se usa ácido clorhídrico para ajustar pH ácido (Kirk-Othmer, 2004).

3.3 Pruebas preliminares

Se realizaron un conjunto de experimentos con el fin de establecer las mejores condiciones para el seguimiento de las posteriores etapas del trabajo, determinado las condiciones para los estudios de cinéticas e isotermas; y a su vez para los experimentos en flujo continuo.

3.3.1 Cuantificación del colorante

A partir de la serie de barridos en las longitudes de onda del UV-Vis (Figura 3.17), se determinó que el pico máximo de absorción se localiza a 426 nm, lo cual es corroborado por la teoría que reporta un rango de medición de 425-427 nm (Weisza, *et al.*, 2014).

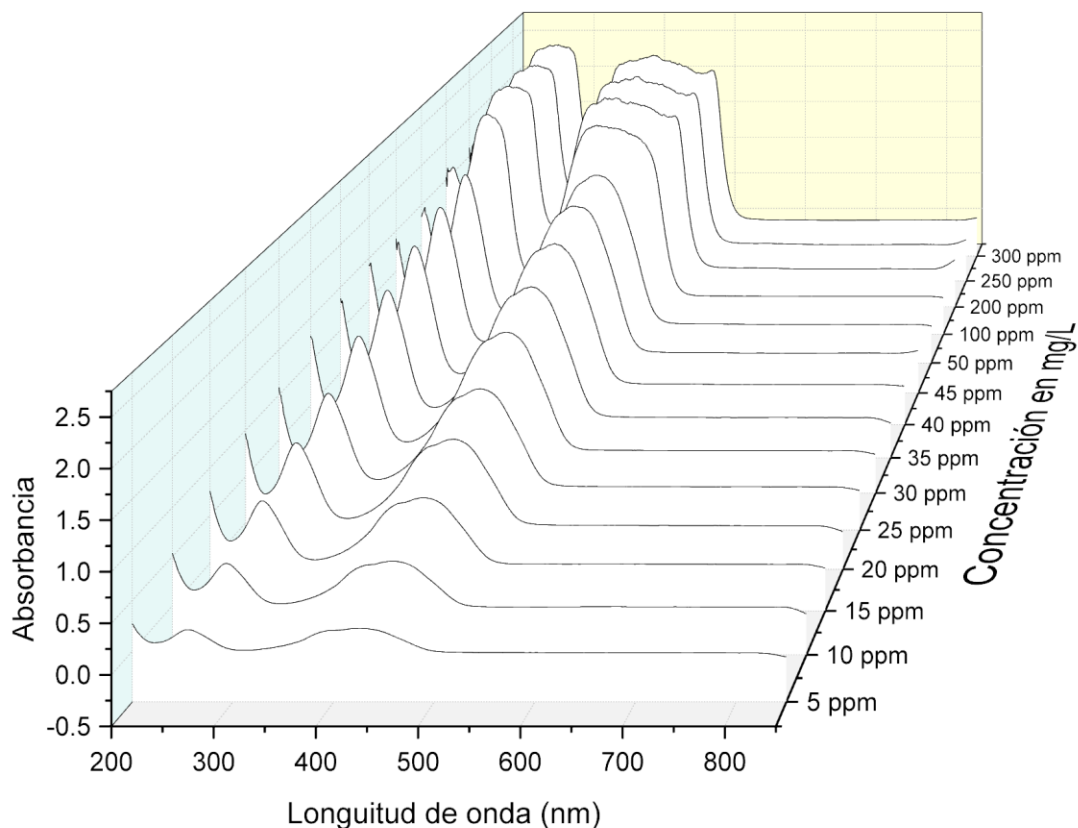


Figura 3.17 Conjunto de barridos en intervalo UV-Vis a diversas concentraciones de colorante amarillo 5

De los barridos, además se obtuvo el gráfico (figura 3.19) que representa el comportamiento de la absorbancia a diferentes concentraciones, más sin embargo se hace notar que hasta concentraciones de 40 de amarillo 5 que corresponde a 35.84 mg de tartracina/L, el pico máximo se encuentra aún definido (Figura 3.19).

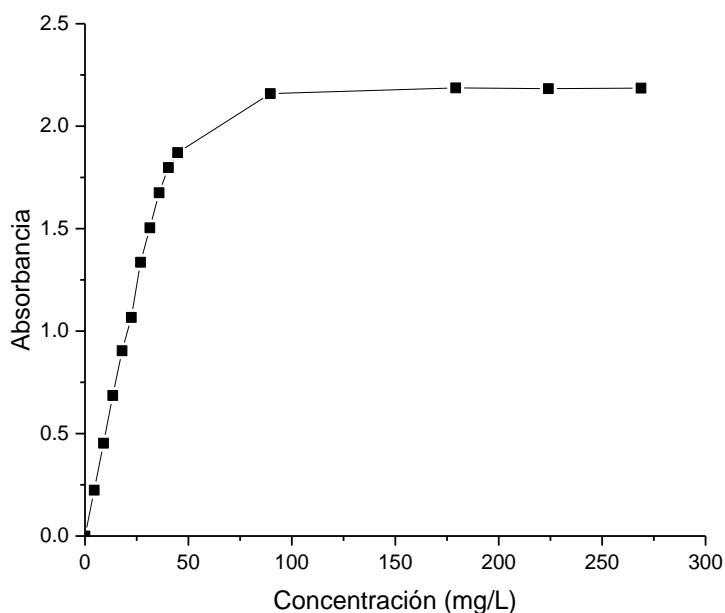


Figura 3.18 Curva de calibración extensa del colorante amarillo 5

Como puede observarse en la figura 3.19, el rango lineal se presenta en el intervalo de 0 a 35.84 mg de tartracina/L a la longitud de onda de 426 nm, siendo este el rango aceptable para la medición de la concentración por regresión lineal.

La metodología UV-Vis permitió generar una curva de calibración válida en un rango de 0 a 35.84 mg de tartracina/L, obteniendo un gráfico que relaciona la concentración con la absorbancia, la cual nos proporciona la ecuación que permite calcular la concentración a partir de la absorbancia leída para las muestras en lotes o en continuo.

3.3.2 Efecto del pH en la adsorción del criogel

A continuación, en las figuras 3.21 y 3.22, se muestran los gráficos del efecto de pH en la capacidad de adsorción del colorante amarillo 5 sobre el criogel Q-C-EGDE y la variación del mismo con respecto al inicial durante los experimentos descritos en la sección 2.3.2.

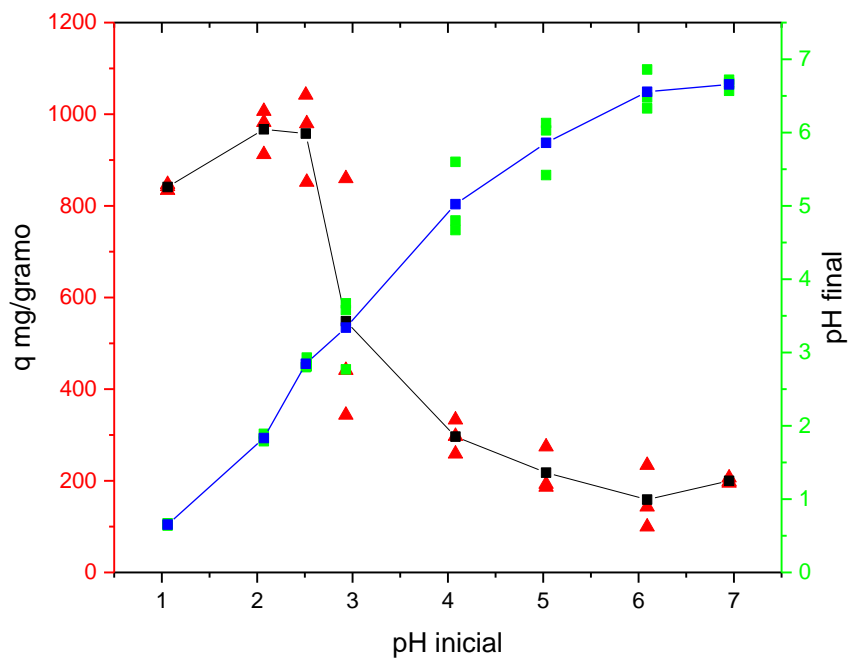


Figura 3.19 Efecto del pH en la adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE A

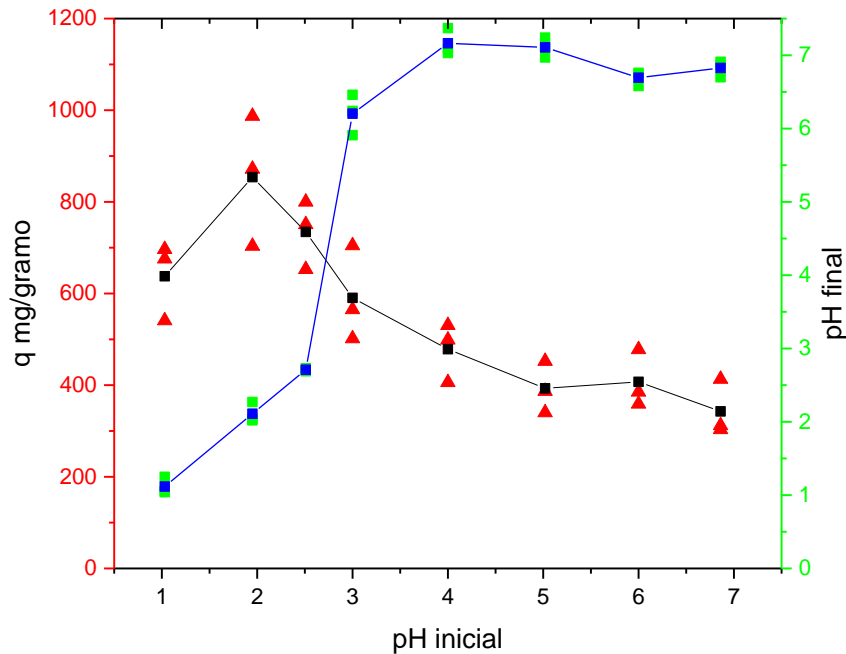


Figura 3.20 Efecto del pH en la adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE B

Como se puede observar la adsorción del colorante tiene una fuerte dependencia al pH de la solución. Las capacidades de adsorción más altas para ambos materiales son obtenidas en rangos de pH ácidos de 1-3.

La variación del pH en relación al pH inicial tiene la tendencia a aumentar (por arriba del pH inicial de 2.5), y volver a disminuir a medida que el pH inicial se acerca a 7.

El comportamiento del material con la influencia del pH se puede explicar por la protonación de los grupos aminos, estos grupos son altamente atraídos por los grupos sulfónicos de los colorantes. En condiciones de pH neutro o cercanos a este, los grupos se encuentran desprotonados, por lo que la atracción de los grupos sulfónicos es menor (Szygula et al., 2008; Szygula et al., 2009;).

Al comparar los dos materiales y sus capacidades de adsorción se tomó la decisión de usar el material con mayor entrecruzante (Q-C-EGDE B), a pesar que su capacidad de adsorción es ligeramente menor, a pH en el rango de 1-3 incluido 2.5

ya que es un material más estable en su estructura en comparación con el de menor entrecruzante.

En el material seleccionado la diferencia en la capacidad de adsorción a pH inicial de 2 y 2.5 es muy pequeña por lo que se decidió tomar para los subsecuentes experimentos un pH inicial de 2.5.

3.3.3 Efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción del colorante

En la selección de las mejores condiciones de operación, se realizó la prueba del efecto de la concentración inicial de colorante sobre la capacidad de adsorción del material, pues en la teoría se marca que los fenómenos de transporte buscan el equilibrio del sistema con base a las diferentes variables (Welty, et al. 2012).

Tal como se puede observar en la figura 3.23, a medida que se aumenta la concentración del colorante, el valor de la capacidad de adsorción del colorante aumenta de manera considerable, hasta la saturación de los sitios disponibles en el criogel.

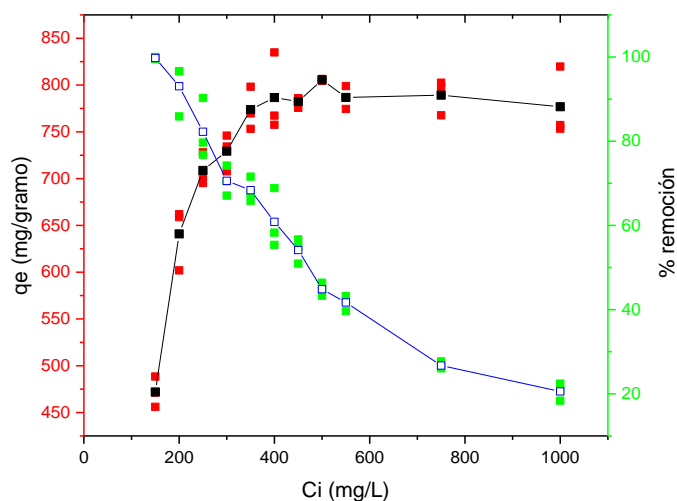


Figura 3.21 Efecto de la concentración inicial de la tartacina en la capacidad de adsorción del criogel Q-C-EGDE

Es de gran importancia que los experimentos de adsorción permitan observar la capacidad de adsorción del material manteniendo una proporción adecuada de masa del adsorbente-volumen, es decir evitando la remoción al 100 % procurando no llegar a saturar el material, estas condiciones corresponden a 224 mg/L de tartracina, por lo que se decide usar esta concentración para las posteriores experimentaciones.

3.4 Cinéticas de adsorción

A continuación, en la figura 3.24 se presentan las cinéticas de adsorción del colorante en estudio con el material adsorbente seleccionado a tres temperaturas de 10, 30 y 50 °C.

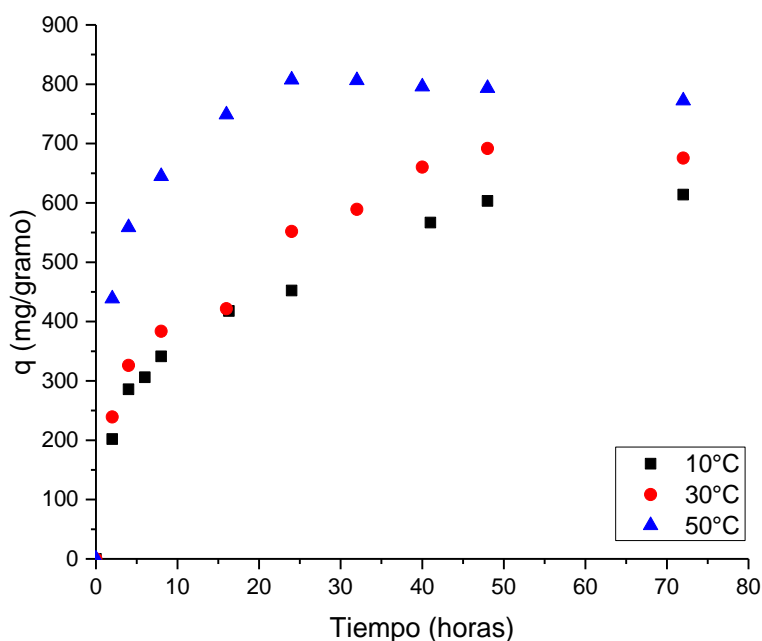


Figura 3.22 Cinéticas de adsorción de la tartracina por el criogel Q-C-EGDE a tres temperaturas diferentes

Se puede observar que en principio el efecto de la temperatura modificó la pendiente de las curvas de las cinéticas de adsorción en la parte inicial, la cual representa la velocidad de adsorción siendo menos pronunciada a bajas temperaturas y con

mayor pendiente a la temperatura de 50 °C, los tiempos de equilibrio en comparación, fue alcanzado en tiempos de 25 a 40 horas, dependiendo de cada temperatura; dicho equilibrio se obtuvo de 613 mg/g para 10 °C, 664 mg/g para 30 °C y 807 mg/g para 50 °C cada uno de ellos representado en capacidad de remoción de la tartracina contenida en el amarillo 5.

La pendiente de velocidad es menor en comparación con los trabajos de Valdez en 2015 y Moreno en 2015, teniendo en dichos trabajos similares variaciones de la pendiente de velocidad de la cinética de adsorción, observando que la temperatura tiene efecto en la velocidad de adsorción

Siendo estas capacidades de remoción bajas en comparación con el hidrogel Q-C-EGDE de 1075 mg/g obtenidas por Moreno en 2015 para el rojo 2, pero significativamente buenas para remoción de la tartracina en amarillo 5, de 280 mg/g por Zhou et al. en 2014 usando nanopartículas de quitosano, 373 mg/g de remoción de amarillo 5 por Esquerdo et al. en 2015 usando espumas de quitosano y 581 mg/g de Szygula *et al.* en 2009 usando quitosano en polvo

El efecto de la temperatura al aumento de la remoción de la tartracina es un efecto único del material comparado con estos materiales, siendo que a mayor temperatura se aumenta la velocidad y la capacidad de adsorción de manera proporcional, siendo este comportamiento clave y haciendo pensar en el fenómeno de adsorción que podría predominar como quimisorción.

Los parámetros de los modelos matemáticos de Lagergren, Ho y Elovich obtenidos mediante los ajustes no lineales de los datos experimentales, así como el coeficiente de correlación se presentan en la tabla 3.5

Tabla 3.3 Resumen de parámetros cinéticos obtenidos del ajuste a modelos de adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE

Temperatura (°C)	Lagergren (pseudo primer orden)	Ho (pseudo segundo orden)	Elovich
10	$q_e=560.045$ $k_1=0.1279$ $R^2=0.920$	$q_e=421.001$ $k_2=-5.8746E44$ $R^2=0.472$	$\alpha=283.333$ $\beta=0.00831$ $R^2=0.989$
30	$q_e=635.288$ $k_1=0.119$ $R^2=0.907$	$q_e=722.868$ $k_2=2.231E-4$ $R^2=0.983$	$\alpha=340.459$ $\beta=0.00744$ $R^2=0.975$
50	$q_e=778.771$ $k_1=0.333$ $R^2=0.978$	$q_e=707.171$ $k_2=-6.583E45$ $R^2=0.764$	$\alpha=6171.045$ $\beta=0.00979$ $R^2=0.970$

Estos datos permiten determinar que la mayor correlación para los modelos matemáticos la presenta el modelo de Elovich, que maneja que el proceso es mayoritariamente quimisorción, sin embargo, este modelo considera que la velocidad de adsorción del colorante disminuye exponencialmente con el aumento de la ocupación de la superficie, esto debido a la velocidad de reacción o también a los fenómenos intra particulares, en los cuales la velocidad de capa superficial (film), es demasiado pequeña debido a una buena agitación, y por tanto el fenómeno que domina la sorción del material es la difusión del colorante dentro del material adsorbente, de manera que a mayor saturación de las capas superficiales, la velocidad de sorción se reduce (Rubinos, 2007).

A continuación, se muestran los gráficos correspondientes a los ajustes matemáticos realizados pseudo-primer orden (Lagergren), Pseudo-segundo orden (Ho) y Elovich, mostrados para cada temperatura en las figuras 3.23, 3.24 y 3.25.

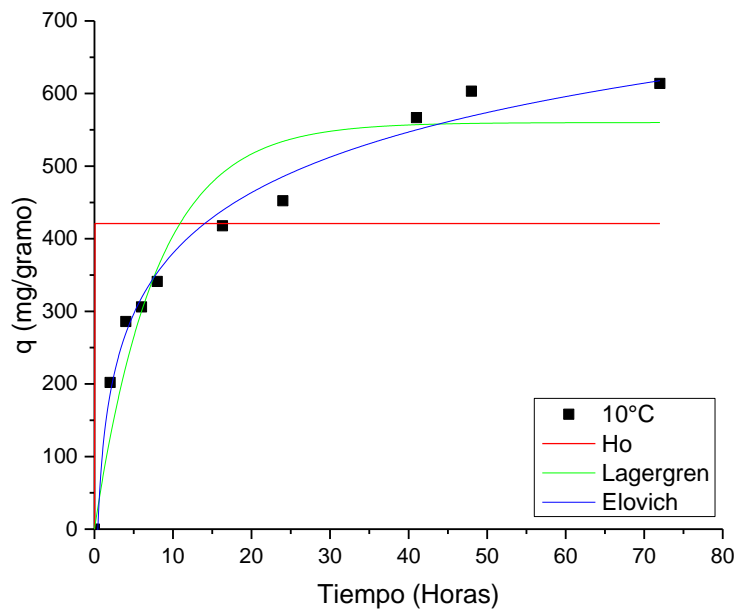


Figura 3.23 Gráfico de los ajustes a modelos matemáticos de cinéticas de adsorción para la temperatura de 10 °C

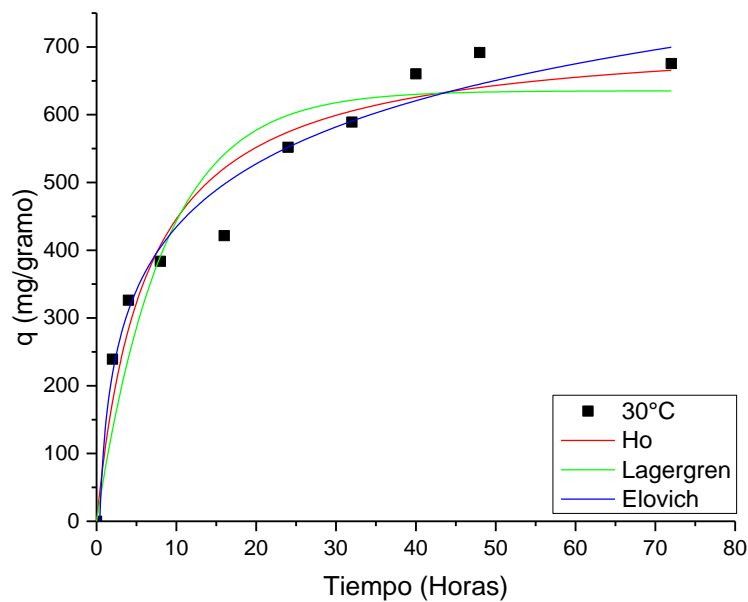


Figura 3.24 Gráfico de los ajustes a modelos matemáticos de cinéticas de adsorción para la temperatura de 30 °C

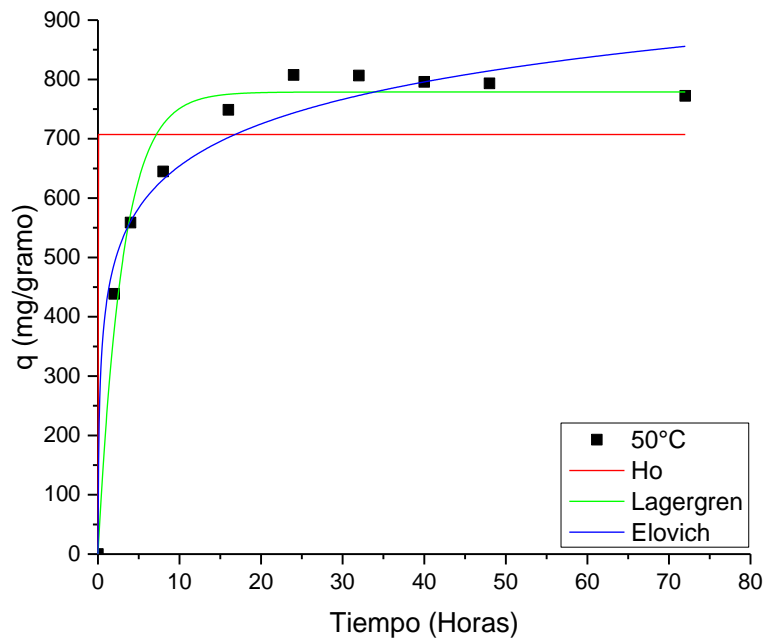


Figura 3.25 Gráfico de los ajustes a modelos matemáticos de cinéticas de adsorción para la temperatura de 50 °C

3.5 Isotermas de adsorción

Los datos obtenidos del efecto de la concentración inicial a diferentes temperaturas permitieron generar gráficos de isotermas de adsorción presentados en la figura 3.26.

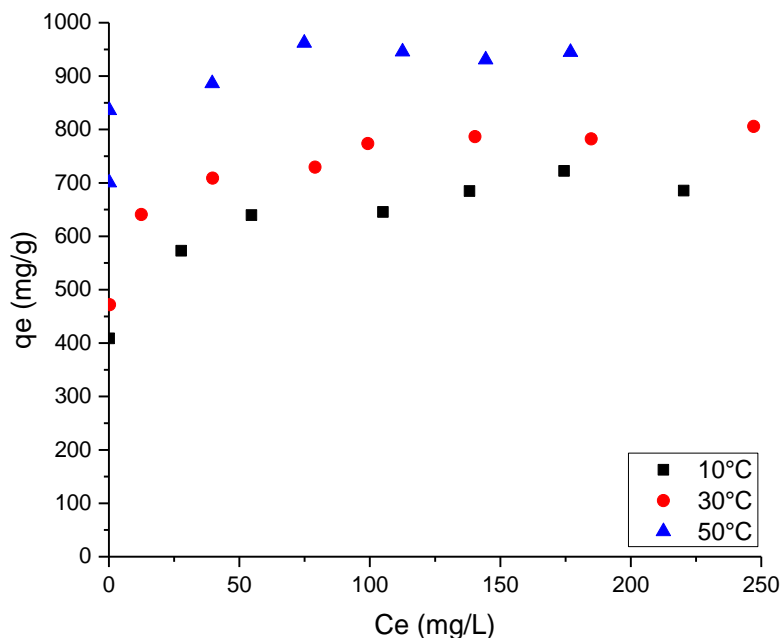


Figura 3.26 Isotermas de adsorción de la tartracina por el criogel Q-C-EGDE a tres temperaturas diferentes

Las isotermas de adsorción mostraron incremento de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura, de manera que a 10°C la capacidad de adsorción máxima fue de 686 mg/g, mientras que a 30 °C fue de 805 mg/g y a 50 °C fue de 962 mg/g.

Con los datos experimentales se realizaron ajustes a los modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir y Sips (Langmuir-Freundlich), los valores obtenidos del ajuste a las ecuaciones respectivas para equilibrio, se resumen en la tabla 3.6, los gráficos de los ajustes en los cuales, los ajustes muestran que el gráfico de Sips y de Freundlich se empalman, se muestran en las figuras 3.27, 3.28 y 3.29.

Tabla 3.4 Resumen de parámetros de ajuste a los modelos de equilibrio de adsorción del colorante en el criogel Q-C-EGDE

Temperatura (°C)	Freundlich	Langmuir	Sips (Langmuir-Freundlich)
10	$K_F=474.585$ $n=13.935$ $R^2=0.958$	$q_m=659.068$ $K_L=18.162$ $R^2=0.803$	$q_m=5440.799$ $K_S=1.6054E-13$ $n_S=0.0796$ $R^2=0.957$
30	$K_F=527.361$ $n=13.027$ $R^2=0.979$	$q_m=755.152$ $K_L=5.213$ $R^2=0.792$	$q_m=1337.689$ $K_S=0.0552$ $n_S=0.1506$ $R^2=0.985$
50	$K_F=809.702$ $n=32.0068$ $R^2=0.7920$	$q_m=935.555$ $K_L=25.104$ $R^2=0.810$	$q_m=1052.455$ $K_S=1630.573$ $n_S=0.1733$ $R^2=0.794$

La hipótesis de Langmuir manifiesta que: todos los sitios de adsorción son equivalentes; el número de sitios de adsorción es finito sin embargo no existe una reacción química entre las moléculas depositadas sobre la superficie del criogel asumiendo la formación de multicapas, de acuerdo con el ajuste esto se cumple a parcialidad dando paso a los modelos de interacción química.

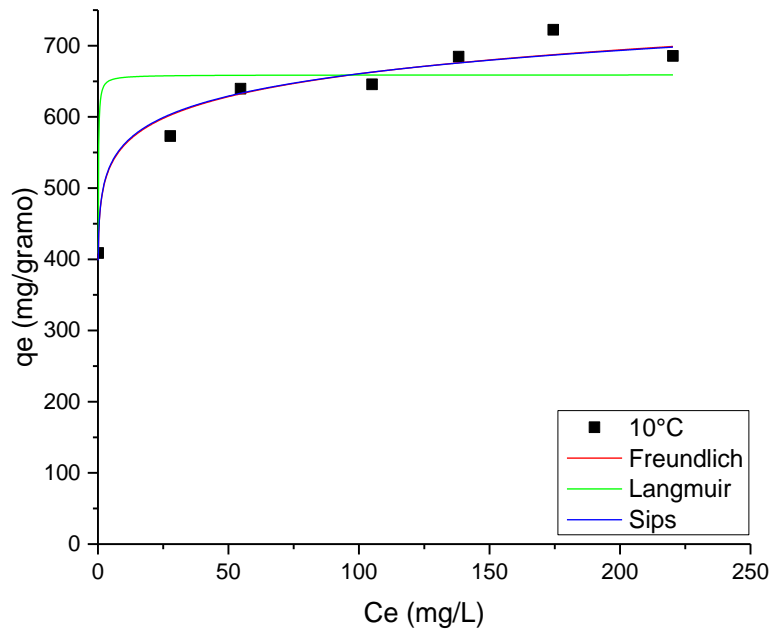


Figura 3.27 Ajustes a modelo de isothermas para la temperatura de 10 °C

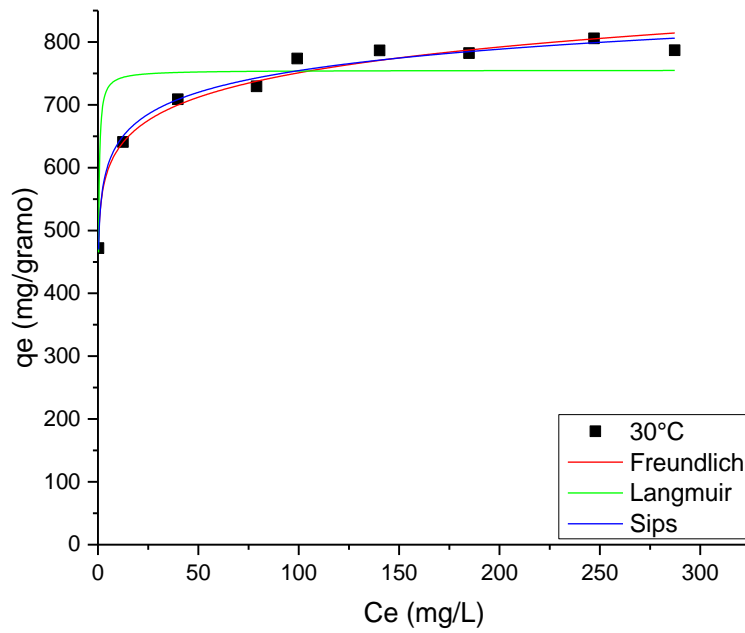


Figura 3.28 Ajustes a modelo de isothermas para la temperatura de 30 °C

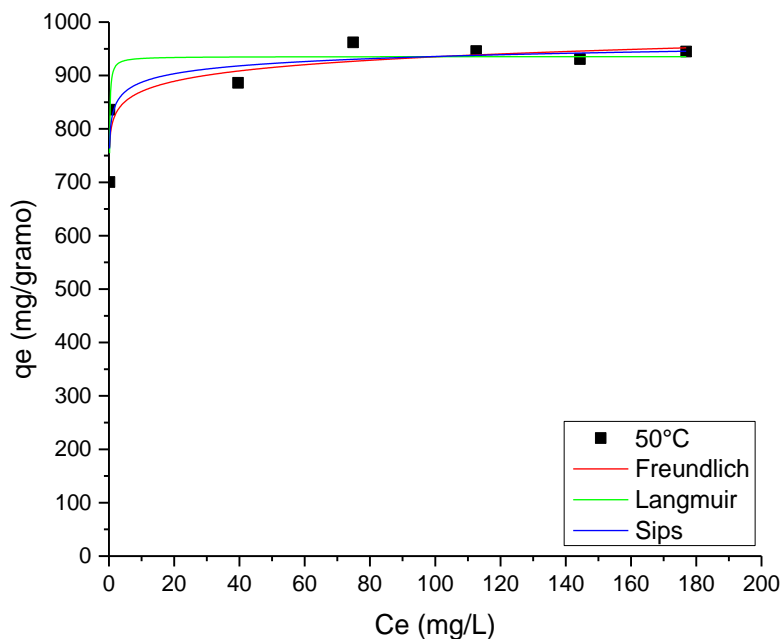


Figura 3.29 Ajustes a modelo de isoterma para la temperatura de 50 °C

La ecuación de Freundlich tuvo un mejor ajuste matemático, esta ecuación describe la adsorción como mecanismo de naturaleza química mayoritariamente, y una baja cobertura física por la formación de monocapas, asumiendo que hay asociación de las moléculas adsorbidas y la superficie del adsorbente.

El modelo matemático de Langmuir-Freundlich (o isoterma de Sips) combina las expresiones de Langmuir y Freundlich necesarias para deducir la heterogeneidad del sistema. A bajas concentraciones del adsorbato, la ecuación se reduce a la expresión de la isoterma de Freundlich, mientras que, a altas concentraciones, la ecuación alcanza la expresión de Langmuir. Para el caso del criogel, favoreció el comportamiento hacia la isoterma de Freundlich.

Esto permite asumir que el mecanismo de adsorción predominante en la interacción del criogel con el colorante es predominantemente químico, con presencia menor de la fisisorción.

3.5.1 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción

El resultado del ajuste a la ecuación 10 se presenta en la figura 3.30 lo anterior permitio determinar los parámetros cambio de entalpia (ΔH^0), cambio de entropía (ΔS^0) y cambio de energía libre de Gibbs (ΔG^0), los cuales se resumen en la Tabla 3.5

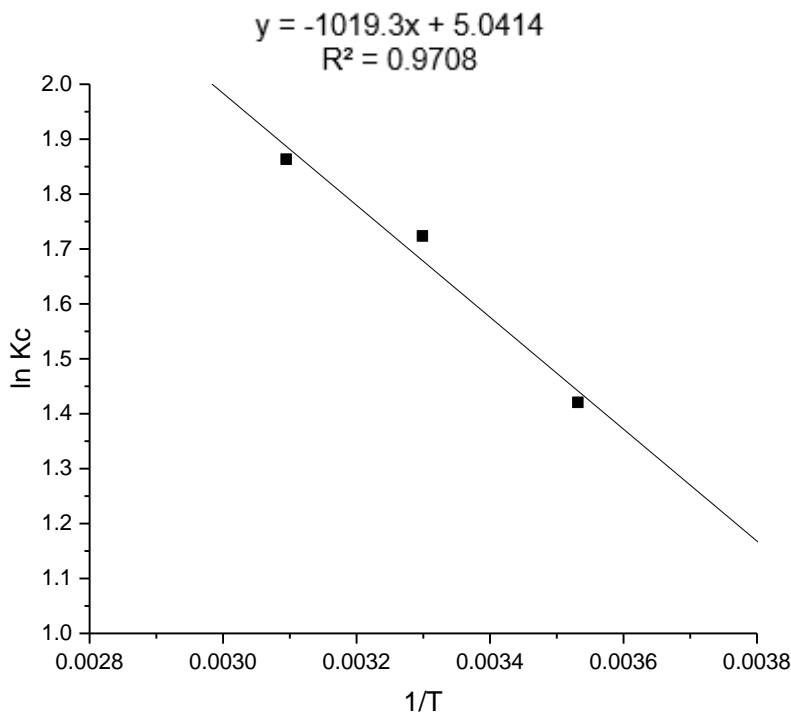


Figura 3.30 Gráfico del ajuste a la ecuación de Van't Hoff

Partiendo de la ecuación 10 y el ajuste lineal de los puntos, se determina ΔH^0 y ΔS^0 resolviendo las igualdades

$$-1019.3 = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad \text{y} \quad \frac{\Delta S^0}{R} = 5.014$$

Tabla 3.5 Resumen de resultados de ajustes termodinámicos

Temperatura (°C)	ΔG^0 (J/mol K)	ΔH^0 (J/mol K)	ΔS^0 (J/mol K)
10	-3344.96452	8474.94131	41.9165791
30	-4344.80832		
50	-5006.78767		

El resumen mostrado en la Tabla 3.5 muestra los valores de ΔG^0 negativos, lo cual indica que el proceso de adsorción es espontáneo. El cambio de entalpia calculado ΔH^0 por debajo de 40 KJ/mol, sugiere la coexistencia de las adsorciones físicas y químicas (Pérez et al., 2011, Silva et al., 2012), además de que los valores positivos permiten asumir que el proceso es endotérmico, el valor ΔS^0 es positivo por lo que confirma la espontaneidad del proceso (Silva et al., 2012), del conjunto de ajuste se asume que es un proceso reversible en cierta manera por bajas energías de activación que sugieren mecanismos de adsorción físicos y químicos.

El ajuste de los modelos matemáticos en las cinéticas mayormente dirigido al modelo de Elovich, un mejor ajuste en isotermas al modelo de Freundlich, además de los parámetros termodinámicos, indican que el criogel presenta predominantemente una adsorción mediante quimisorción, sin embargo, la fisorción está presente; y puede tener como parámetro limitante o de control a la difusión del adsorbato en el criogel (Rubinos, 2007).

3.6 Sistemas en continuo

Montaje del sistema en continuo

El proceso de instalación en columnas de adsorción se llevó a cabo tal como se mencionó en el apartado 2.7, empleando una columna de diámetro interno de 2.5 cm. y alturas de lecho de 3 y 6 cm respectivamente, distribuido el lecho en la zona central favoreciendo una buena distribución hidráulica tal como se muestra en la figura 3.31.



Figura 3.31 Columna de adsorción de 3 cm de altura de lecho en operación

En las figuras 3.32, 3.33 y 3.34 se muestra el efecto de la altura del lecho empacado para cada uno de los flujos estudiados (1.5, 3 y 5 ml.min),

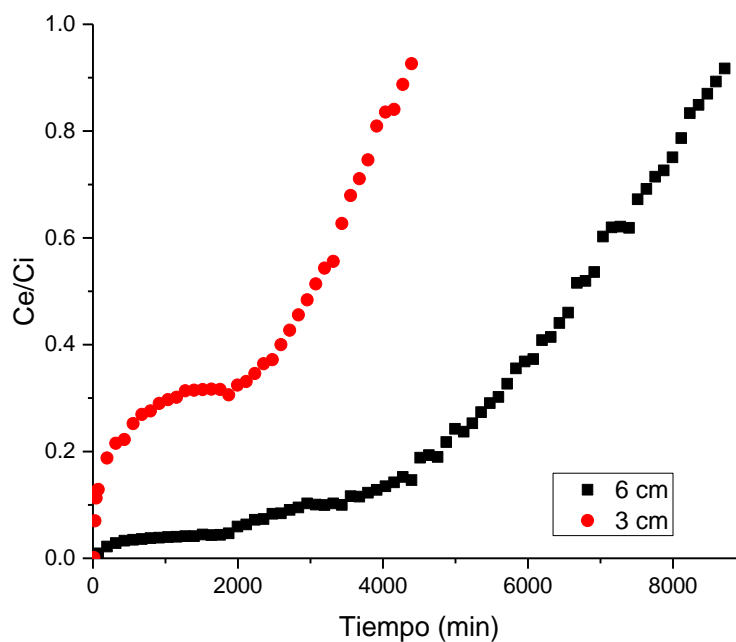


Figura 3.32 Curvas de operación en las columnas de lecho empacado de 3 y 6 cm con caudal de 1.5 mL/min

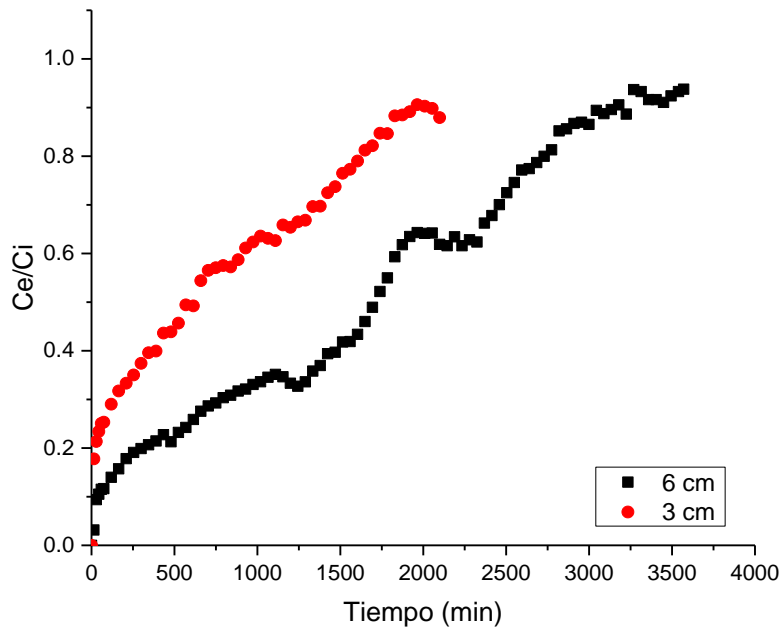


Figura 3.33 Curvas de operación en las columnas de lecho empacado de 3 y 6 cm con caudal de 3 mL/min

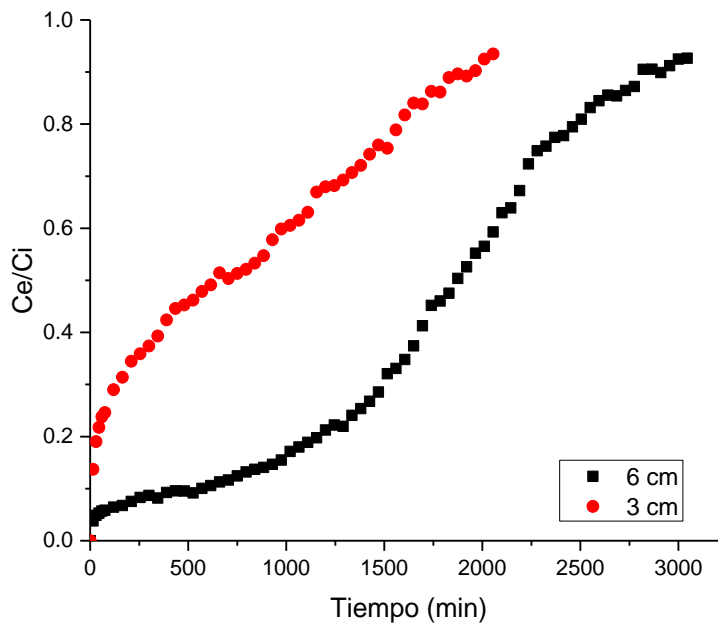


Figura 3.34 Curvas de operación en las columnas de lecho empacado de 3 y 6 cm con caudal de 5 mL/min

Bajo las condiciones de caudal de 1.5 mL/min, se encontró que el tiempo de ruptura aumenta de 6 a 12 minutos cuando se incrementa la altura de 3 a 6 cm. Un comportamiento similar se registra para los otros dos flujos de alimentación estudiados. Esto indica, que al aumentar la altura del lecho mayor es la eficiencia de eliminación del colorante en la columna, disminuyendo la concentración en el efluente.

Algo importante que se observa de las pendientes de las curvas de ruptura, es que disminuyen con el aumento de la altura, lo que resulta en una zona de transferencia de masa más amplia (Ahmad y Hameed, 2010). Pero, además, un aumento en la altura del lecho trae como consecuencia un incremento en la masa del criogel, por lo tanto, de más sitios de unión para la adsorción.

En las figuras 3.35 y 3.36 se hace una comparación de los caudales a la variación del tamaño del lecho (3 y 6 cm).

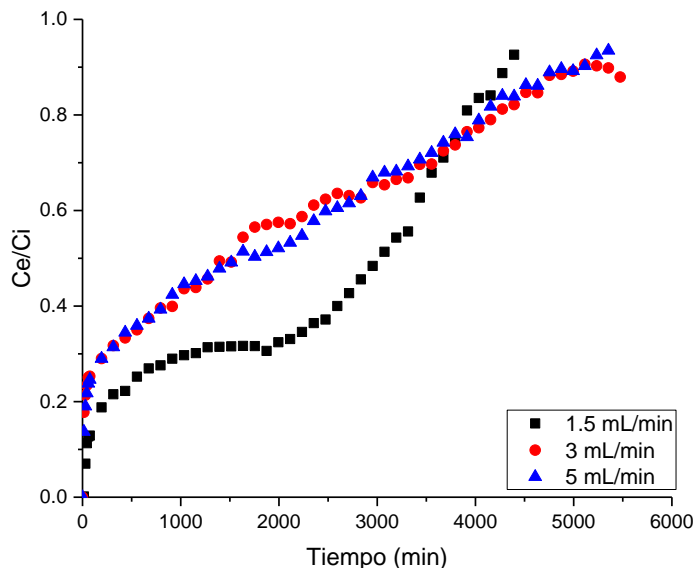


Figura 3.35 Comparativo del efecto del caudal en sistema continuo para altura de lecho empacada de 3 cm

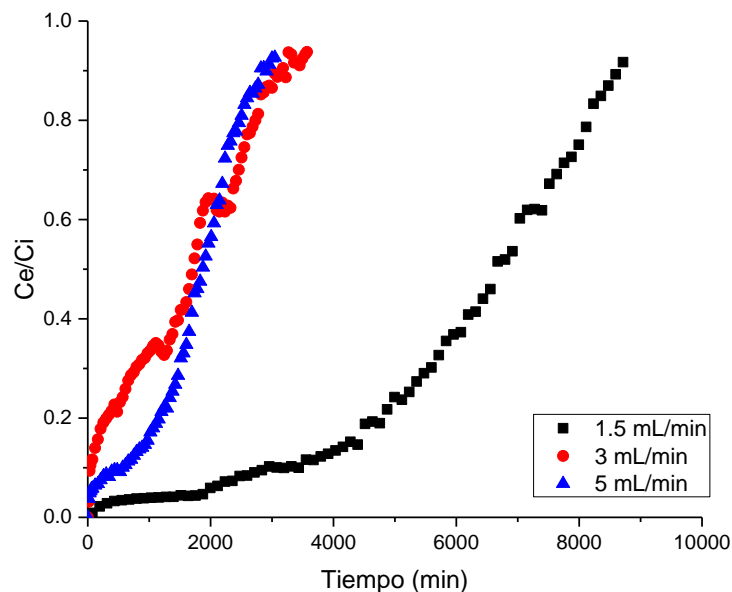


Figura 3.36 Comparativo del efecto del caudal en sistema continuo para altura de lecho empacado de 6 cm

Otro de los parámetros que afecta la remoción de colorantes en una columna de lecho fijo, es el flujo volumétrico. Por ello, se realizaron experimentos con tres flujos, 1.5, 3 y 5 mL/min a dos alturas del lecho. Para una concentración inicial de 224 mg/L y una altura del lecho de 6 cm el tiempo de ruptura cambia de 6 a 20 minutos cuando el flujo volumétrico varía de 5 a 1.5 mL/min. Una tendencia similar se observa para la altura de 3 cm de lecho empacado de la columna. Este resultado indica que el tiempo de ruptura es significativamente mayor con una disminución en el flujo volumétrico, este comportamiento ha sido reportado por otros autores (Ahmad y Hameed, 2010; Castellar *et al.*, 2013).

Se puede observar que a medida que la altura del lecho empacado aumenta, lo hace de la misma manera el tiempo de saturación, los tiempos de ruptura se modifican de igual manera recorriéndose de 8 a 10 min para 3 cm de altura del lecho empacado y de sin efecto en el tiempo de 10 min para el caudal de 5 mL/min entre los 2 tamaños de lecho, también se destaca que la saturación se alcanza a distintos valores, siendo a tiempos iguales menor la saturación para el lecho de 6 cm, el

caudal aparenta tener poco efecto en el lecho de 3 cm, satura más rápido a caudales de 5 mL/min y lo mismo sucede en los diferentes caudales comparando las alturas de lecho empacadas.

La razón de esta variación es que a mayor flujo volumétrico la tasa de transferencia de masa se incrementa, es decir, la velocidad con que el colorante es adsorbido por unidad de altura del lecho ZTM, en consecuencia, el criogel se satura más rápido (Castellar *et al.*, 2013).

Dado que el modelo de Adams-Bohart se utiliza cuando la concentración en el efluente es menor a la ruptura (figuras 3.37 y 3.38), para ello se seleccionó el 15 % de la concentración inicial como factor límite, sin embargo, los ajustes realizados al mismo modelo a una saturación del 10 % presentan mejores ajustes, los tiempos de operación serían menores, pero el criterio de concentración en el efluente de la columna de adsorción es más estricto (Tabla 3.6).

Un mejor ajuste al modelo de Adams-Bohart, significaría que hasta el punto de ruptura del 10 % se considera que la adsorción no es instantánea, y además que la adsorción dada es solo una fracción de la capacidad máxima, dato comparable con los tiempos de saturación en batch, donde los tiempos a 30 °C son de aproximadamente 36 horas, siendo este tiempo menor al tiempo de saturación de la columna de 3 mL/min y caudal de 5 mL/min lo que indica que el equilibrio se realiza más lentamente.

Tabla 3.6 Comparación de los ajustes de curvas al modelo de Adams-Bohart a 15 y 10 % de saturación considerado para el punto de ruptura

Caudal (mL/min)	Altura (cm)	Modelos de Adams-Bohart 15 % de saturación	Modelos de Adams-Bohart 10 % de saturación
1.5	3	N ₀ =3866.51929 K _{AB} =9.22353E-5 R ² =0.6557	N ₀ =4.62376E-4 K _{AB} =1380.91171 R ² =0.9418
	6	N ₀ =54786.28461 K _{AB} =6.21459E-5 R ² =0.1530	N ₀ =5.94962E-5 K _{AB} =38346.25532 R ² =0.088
3	3	N ₀ =913.17177 K _{AB} =0.00116 R ² =0.9378	N ₀ =0.00221 K _{AB} =670.02966 R ² =0.9853
	6	N ₀ =7545.44639 K _{AB} =3.90737E-5 R ² =0.4964	N ₀ =4.62376E-4 K _{AB} =1380.91171 R ² =0.7597
5	3	N ₀ =2187.94883 K _{AB} =7.79236E-4 R ² =0.8902	N ₀ =0.00204 K _{AB} =1401.27095 R ² =0.9845
	6	N ₀ =98389.63966 K _{AB} =5.32319E-6 R ² =0.8360	N ₀ =7.06794E-6 K _{AB} =151999.33059 R ² =0.6455

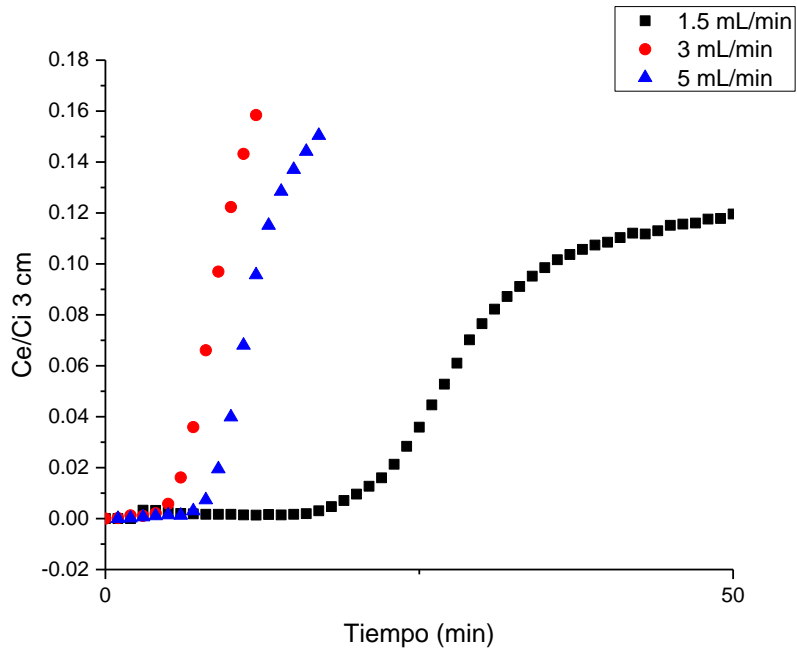


Figura 3.37 Curvas de ruptura a una altura de 3 cm a los 3 diferentes caudales

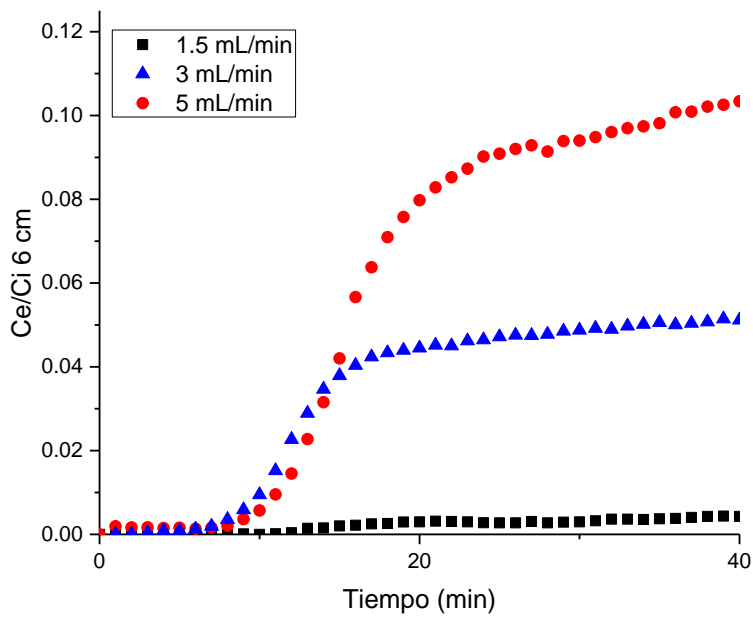


Figura 3.38 Curvas de ruptura a una altura de 6 cm a los 3 diferentes caudales

Tabla 3.7 Resumen, ajuste a modelos matemáticos de columnas

Caudal (mL/min)	Altura (cm)	Modelo de Thomas	Modelo de dosis respuesta
1.5	3	$K_{Th}=0.00291$ $q_e=523.58751$ $R^2=0.8905$	$q_0=480.11411$ $a=1.35639$ $R^2=0.7872$
	6	$K_{Th}=0.0033$ $q_e=743.15292$ $R^2=0.9886$	$q_0=729.2481$ $a=4.7346$ $R^2=0.9711$
3	3	$K_{Th}=0.0065$ $q_e=273.07185$ $R^2=0.9801$	$q_0=183.37217$ $a=0.90252$ $R^2=0.9073$
	6	$K_{Th}=0.00482$ $q_e=698.22627$ $R^2=0.9791$	$q_0=313.43964$ $a=1.85589$ $R^2=0.9092$
5	3	$K_{Th}=0.0068$ $q_e=297.10618$ $R^2=0.9817$	$q_0=333.89152$ $a=0.94665$ $R^2=0.8981$
	6	$K_{Th}=0.00866$ $q_e=830.21221$ $R^2=0.9964$	$q_0=664.70975$ $a=3.75503$ $R^2=0.9698$

El modelo de Thomas es uno de los métodos más generales y ampliamente utilizados en la teoría de rendimiento de las columnas a partir del punto de ruptura. Los parámetros del modelo de Thomas determinan que a medida que el influente atraviesa la columna empacada, el valor de q_e aumentó, al igual que el valor de K_{Th} . Al comparar los caudales de 1.5 y 5 mL/min el valor de q_e se observa que disminuyó

entre mayor es el caudal, mientras que el valor de K_{Th} aumentó. A medida que aumentaba la profundidad del lecho, los valores de q_e y K_{Th} aumentaron.

El ajuste obtenido del modelo de Dosis Respuesta aun siendo bueno, es menor al modelo de Thomas; este considera la totalidad de la curva de operación hasta la saturación, asumiendo que la relación de la cantidad de colorante presente en la solución del influente de la columna no influye de manera directa en la capacidad de adsorción de la columna (Ramavandi *et al.*, 2014; Vieira *et al.*, 2014).

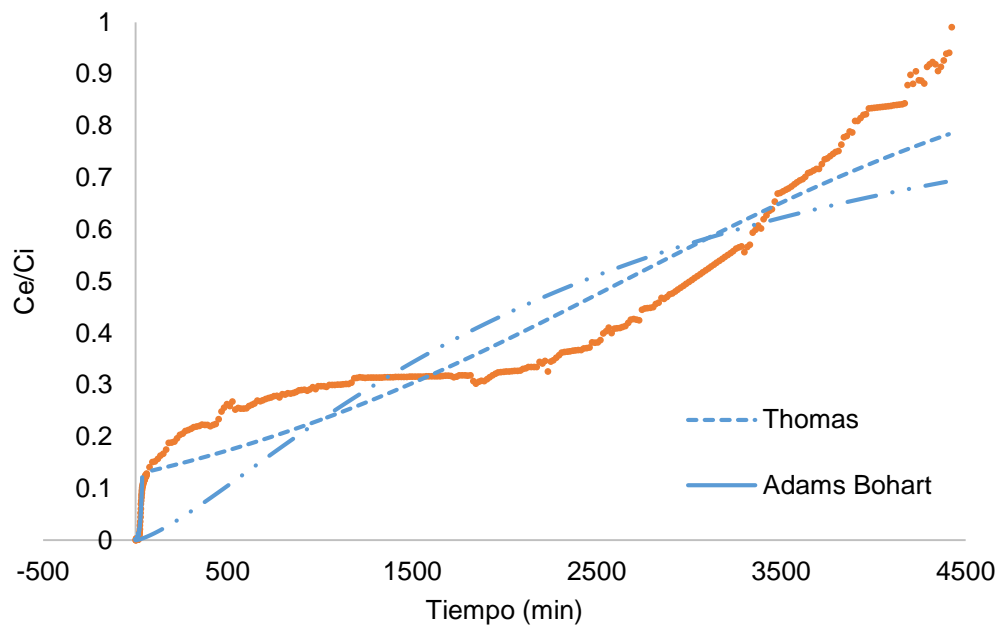


Figura 3.39 Ajustes matemáticos de la columna de 3 cm de altura de lecho y caudal 1.5 mL/min

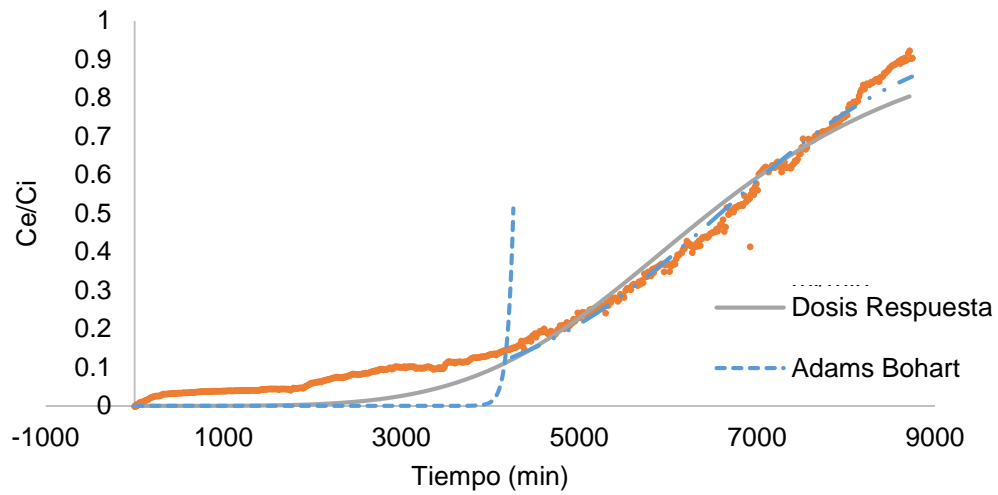


Figura 3.40 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 1.5 mL/min

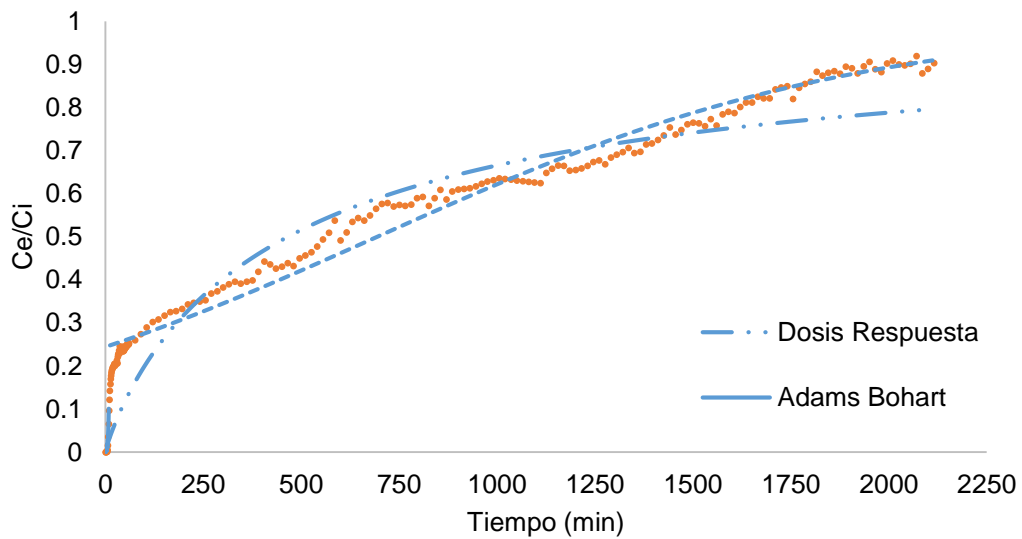


Figura 3.41 Ajustes matemáticos de la columna de 3 cm de altura de lecho y caudal 3 mL/min

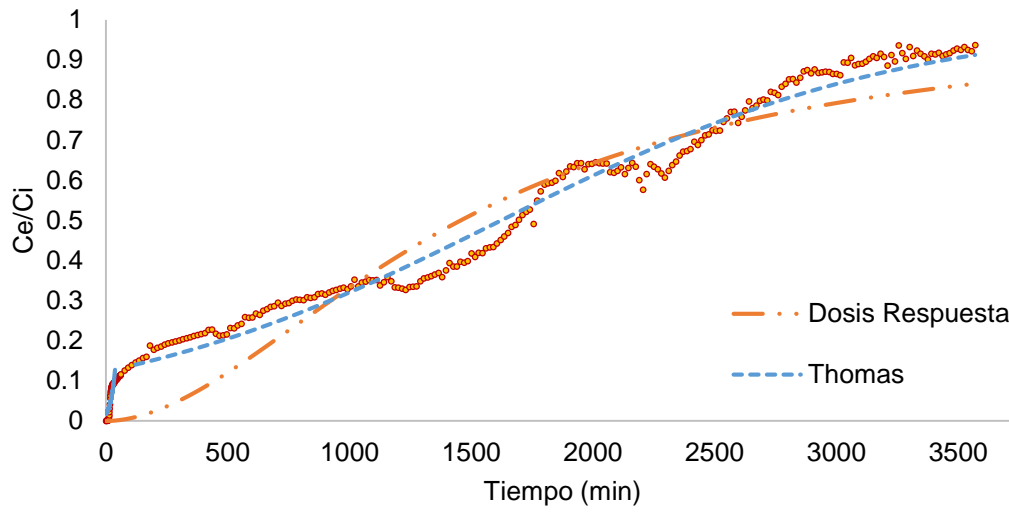


Figura 3.42 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 3 mL/min

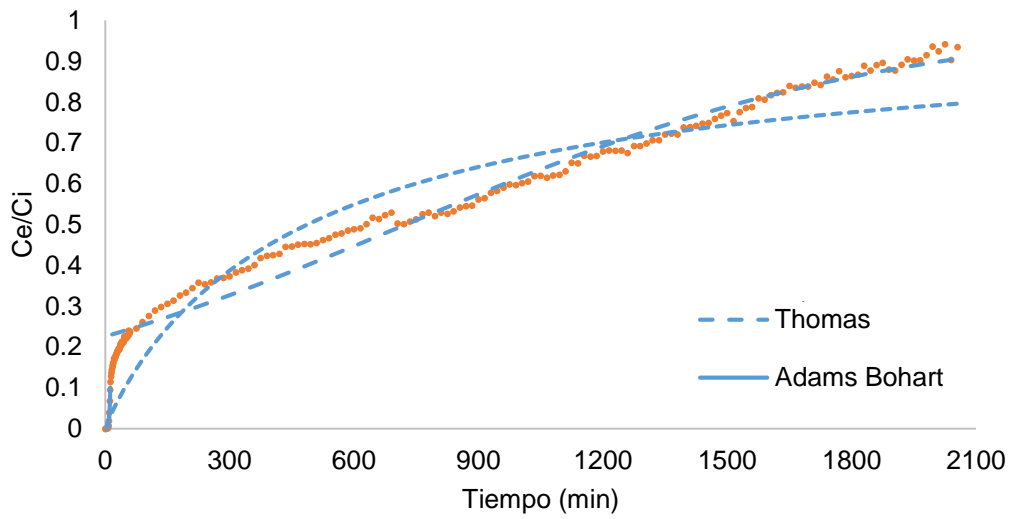


Figura 3.43 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 5 mL/min

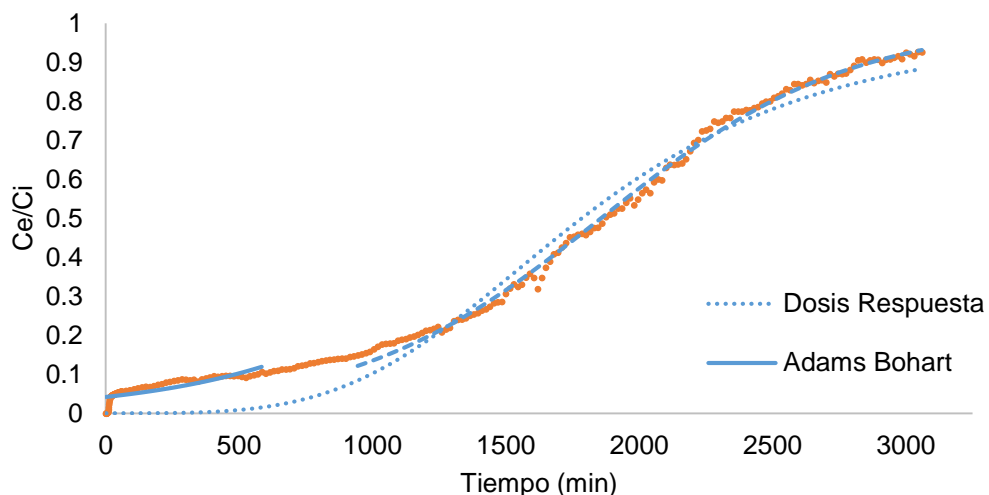


Figura 3.44 Ajustes matemáticos de la columna de 6 cm de altura de lecho y caudal 5 mL/min

El cálculo de parámetros tales como la capacidad de adsorción de la columna q_c de la tabla 3.8. Con base a las ecuaciones 14, 15 16 y 17, se determinó la eficiencia de la columna, en promedio del 45 % (obtenida de dividir la capacidad de la columna entre la cantidad de colorante que circulo en el tiempo de operación), los datos de ZTM son muy elevados en relación a la altura del lecho, lo que permite asumir que, para alcanzar mejores eficiencias, es necesario sistemas de columnas en serie (Gupta, et al., 2012). Esto debido a que la zona de transferencia de masa (ZTM) representa el área que permanece activa en el frente de adsorción, siendo mejor que este valor sea menor tal como se obtuvo para la columna de 6 cm con caudal 1.5 mL/min.

Tabla 3.8 Resumen de parámetros de adsorción de las columnas empacadas desarrolladas

Caudal (mL/min)	Altura (cm)	t_{rup} (minutos)	t_{sat} (minutos)	q_c (mg)	m_{total} (mg)	V_e (L)	q (mg/g)	ZTM (cm)
1.5	3	90	4410	828.52	1653.75	6.62	437.81	2.94
1.5	6	4230	8715	2094.83	3268.13	13.07	630.36	3.09
3	3	12	2070	542.79	1552.50	6.21	284.75	2.98
3	6	135	3570	1109.13	2677.50	10.71	318.14	5.77
5	3	17	2025	910.90	2531.25	10.13	497.81	2.97
5	6	960	3045	2013.78	3806.25	15.23	600.17	4.11

La diferencia entre los valores de la capacidad de adsorción del adsorbente en los sistemas en lotes y flujo continuo realizados se debe a que en un proceso por lote el criogel permanece más tiempo en contacto con la disolución reduciendo la concentración inicial, esta situación permite que se alcance una condición de equilibrio, siendo solo limitada por la agitación sin embargo en columnas la concentración inicial contantemente es renovada, lo cual favorece la velocidad de transferencia de masa y, por lo tanto, la mayor retención (Castellar et al., 2013).

3.7 Pruebas de desorción

Con el objetivo de mostrar la capacidad de regeneración del material se llevaron a cabo ciclos de adsorción - desorción, según lo indica el apartado 2.7.

3.7.1 Pruebas preliminares de desorción

Las pruebas de desorción preliminares mostraron el efecto del pH sobre la desorción del colorante del criogel, determinando con ello el parámetro para desarrollar cinéticas de desorción posteriores; en la figura 3.45 se muestran los resultados de la prueba preliminar para la selección del pH de desorción.

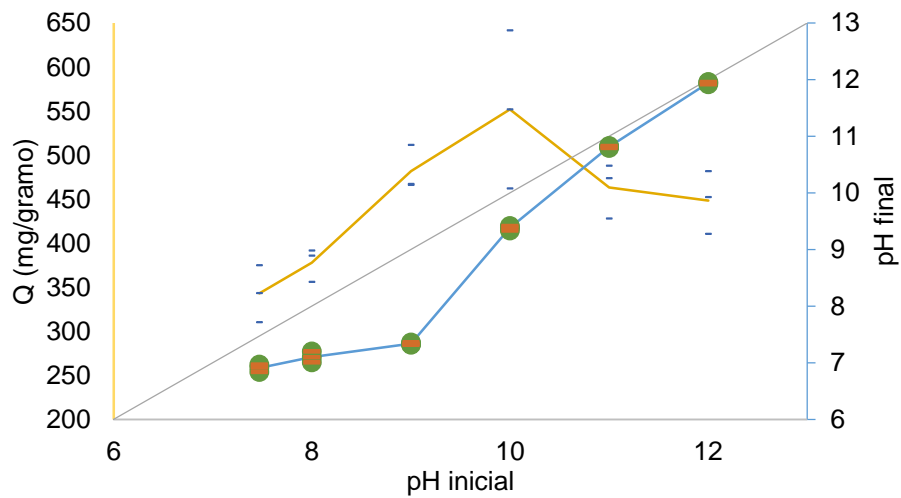


Figura 3.45 Efecto del pH de desorción

En base a los resultados mostrados, se determinó que el pH óptimo para la desorción, es el de 10; por otra parte, al evaluar el efecto de pH en el valor de la absorbancia del colorante (figura 3.46) se observa que a partir de un pH 11 se presentan variaciones en esta.

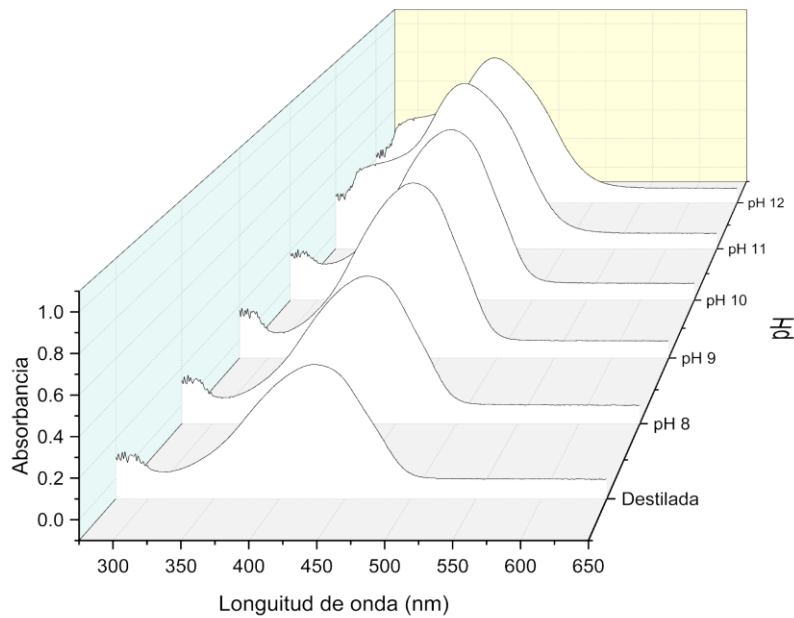


Figura 3.46 Efecto de pH en la absorbancia del colorante

3.7.2 Cinética de desorción

Utilizando el pH que mostró la mejor desorción en condiciones de altos volúmenes, se desarrolló la experimentación para determinar su cinética de desorción, lo cual permitió conocer el tiempo necesario para regenerar el material a las condiciones establecidas, estos experimentos se realizaron en ciclos de adsorción - desorción.

A continuación, se presenta en la figura 3.47 la primera cinética de desorción

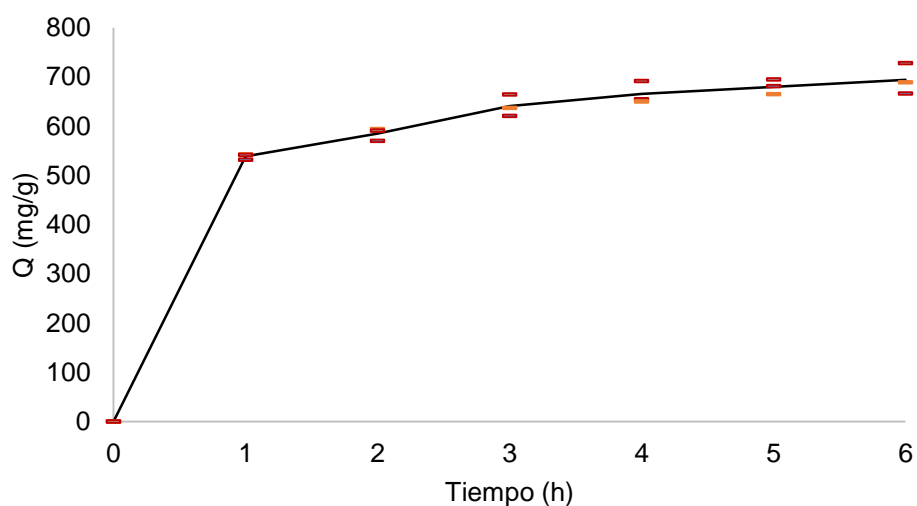


Figura 3.47 Cinética de desorción del criogel

La cinética de desorción muestra una alta velocidad, durante la primera hora de contacto y alcanza el equilibrio y su capacidad máxima de desorción a las 5 horas de contacto, a medida que el criogel es sometido a los diferentes ciclos de sorción - desorción, el material disminuye sus capacidades de sorción, y de desorción, lo cual indica que parte del mecanismo de adsorción es químico e irreversible.

En promedio el criogel pierde aproximadamente 2.25 % de su capacidad de adsorción por ciclo, mientras que la desorción disminuye a una razón promedio de 1.31 % por ciclo, lo cual indica que el material cuenta con una buena capacidad de

regeneración de hasta el 92 % que va en disminución al aumentar los ciclos de desorción, tal como se observa en las figuras 3.48 y 3.49.

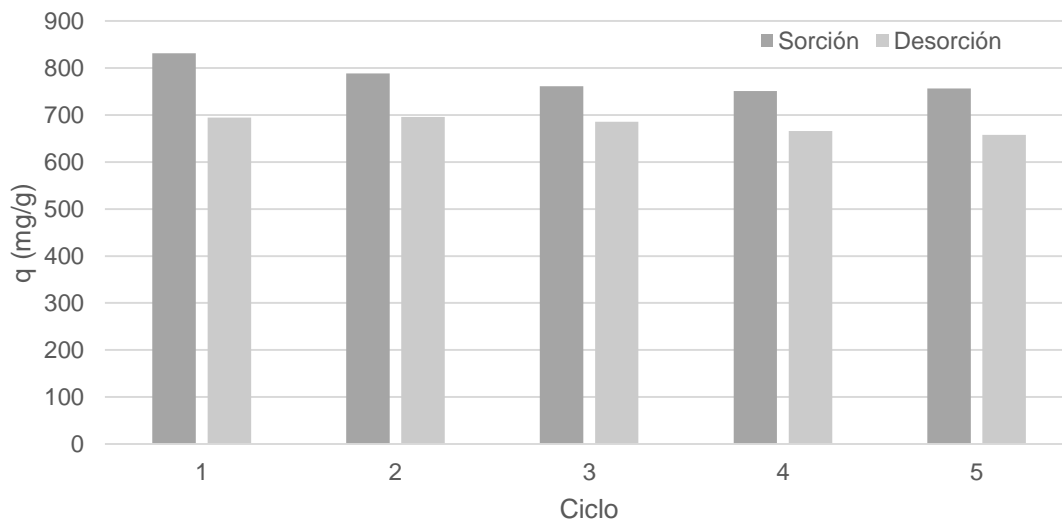


Figura 3.48 Ciclos de adsorción-desorción

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La metodología usada en la síntesis del material (similar a la de Moreno, 2015) permitió obtener un criogel estable química y mecánicamente.

Mediante las pruebas preliminares se determinó que el proceso de adsorción es un proceso fuertemente dependiente del pH, la adsorción es favorecida en pH's ácidos, por lo que los experimentos se llevaron a cabo al valor de 2.5, del mismo modo se determinó que la mejor relación masa de criogel-volumen de colorante es a 24-28 mg de criogel y 224 mg/L de colorante.

Con la caracterización se identificaron características del criogel, como el que es un material mesoporoso, con un área superficial de 6.69 m²/g.; así mismo se identificaron los grupos funcionales característicos del quitosano, como lo es el grupo amino y modificaciones en ésta cuando el criogel ha adsorbido colorante. De igual forma mediante la técnica de XPS se observaron modificaciones del elemento N cuando interacciona con el colorante.

La cinética de adsorción muestra que el proceso aumenta la velocidad de manera directa con la temperatura, y de igual manera la capacidad en el equilibrio en la adsorción; dicha capacidad fue de 613 mg/g para 10 °C, 664 mg/g para 30 °C y 807 mg/g para 50 °C, también se concluye que el proceso es endotérmico favorecido por la temperatura y además es un proceso espontáneo reversible en base a los resultados del cálculo de los parámetros termodinámicos.

Las experimentaciones realizadas en sistema en continuo muestran que, (conforme aumenta el caudal el tiempo de ruptura y saturación también aumenta (con mayor énfasis en los caudales de 1.5 a 3 mL/min), y con respecto a la altura del lecho conforme esta aumenta también se incrementan ambos tiempos. El modelo de Adams-Bohart mostró un buen ajuste a los datos experimentales. Lo mismo que el modelo de dosis respuesta.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La desorción muestra que el material presenta una buena capacidad de regeneración, siendo esta del 92 % en promedio, después de 5 ciclos de adsorción-desorción, el material pierde aproximadamente su capacidad de adsorción - desorción por ciclo, lo cual se podría atribuir a que una parte del mecanismo de adsorción es químico e irreversible.

5 FUENTES CONSULTADAS

- Ahmad, A.A., Hameed, B.H., (2010), Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *J. Hazard. Mater.*, 175, 298–303.
- Ahmed M. E. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6: 105–121.
- Aksu Z., Gönen F. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39: 599-613.
- Arcos A. A. J., (2012). Síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y su estudio como adsorbente de iones Cu (II) en solución acuosa, *Postrado de investigación, Instituto Tecnológico ce Toluca, Tesis de Maestría*, p 48-53.
- Bafana A, Devi S.S., Chakrabarti T. (2011). Azo dyes: past, present and the future, *Review. Environmental Reviews; NRC Research Press Journals*, 19,350–370.
- Bafana, A., Devi, S.S., Krishnamurthi, K., and Chakrabarti, T. (2007). Kinetics of decolourisation and biotransformation of direct black 38 by *C. hominis* and *P. stutzeri*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74(5).
- 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
- Brzezinski, R.; LeHoux, J.G.; Kelly, A. (2004). Clinical studies on the innocuousness of chitosan and its short-chain derivative generated by enzymatic hydrolysis. *Asia. Pac. J. Clin. Nutr.*; 13: S96.

- Canadell E. A (2010). Comparación de la adsorción del boro en perlas de alginato y alginato/alúmina, Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de Ingeniería Química.
- 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 design for wastewater treatment. 1^a ed., Lewis Publishers, USA.
- Corral C., N.G. (2013). Criogeles, Departamento de Posgrado e Investigación, Instituto tecnológico de Toluca), México.
- Cortés M. R., (2007), Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol, Tesis doctoral, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua, México, pp 47-58.
- Crini G. y Badot P. M., (2008), Application of chitosan, an amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science, 33 (4), 399-447.
- Crini G., (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresour. Technol. 97 1061–1085.
- Crites, R., & Tchobanoglous, G. (2000). Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones, México: McGraw-Hill, p. 42.
- Cruz, A. y Buitrón, G. (2003). Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Water Science and Technology*. 44 (4), 159-166.
- Demarchi Carla A., Campos Mayara, Rodrigues Clóvis A. (2013), Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe(III)-crosslinked: Batch and

- fixed-bed studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, pp 1350–1358
- Dobritoiu R., Patachia S., (2013), A study of dyes sorption on biobased cryogels, *Applied Surface Science* 285P, pp 56–64
- Dotto G.L., Pinto L.A.A., (2010), Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic, *Carbohydrate Polymers* 84 231–238
- Dotto G.L., Pinto L.A.A., (2011), Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, *Journal of Hazardous Materials* 187, pp 164–170
- Dragan S. E. (2014). Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chemical Engineering Journal*, 243: 572–590.
- Dudamel D. Wilmer J., Wolbert D., de Cazeaudumec Y. R. (2010). Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura, *Revista Interciencia*, 35 (4), 255-262.
- Escobar, J.L.; García, D.M.; Zaldivar, D.; Katime, I. (2002). Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Rev. Iberoam. Polim*; 3, (3): 1 - 25.
- Esquerdo V. M., Quintana T. M., Dotto G. L., Pinto L. A. A. (2015), Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine by a porous chitosan sponge, *Reac Kinet Mech Cat*, *CrosMarck*, Springer
- Fiol N., Villaescusa I., (2009), Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environment Chemical Letters*, 7, 79-84.
- García G. R., Zavala A. R. E., Ávila P. P., García G. B., González Ch. J. L., Muro U. C. y Luna B. G., (2014), Síntesis y caracterización de un material criogénico a partir de quitosano y celulosa, *AFINIDAD LXXI*, 566, pp 228-233.

- Garfield S., (2002), Mauve: how one man invented a color that changed the world. W. W. Norton & Company, NY, 24 (2) 35-42.
- Garzon J. R. C. (2009), Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var. Azul., Pontificia Universidad Javeriana, Bogota C.
- Girgis, B.S., A.A. Attia, and N.A. Fathy, (2011), Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges. *Desalination*, 265 (1-3), 169-176.
- González H., M. J., (2014), LIIA (Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental), Catálogo de servicios, Instituto Tecnológico de Toluca, México.
- Guibal E., Cambe S., Bayle S, Taulemesse J. M., Vincent T., (2013), Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, p 411-420
- Gun'ko Vladimir M., Savina Irina N., Mikhalovsky Sergey V., (2013), Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation, *Advances in Colloid and Interface Science* 187–188, pp 1–46.
- Gupta V. K., Jain R., Mittal A., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S., Sikarwar S. (2012). Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering C*, 32: 12–17.
- Ho Y. S. y McKay, G. (2002). Application of Kinetic Models of Sorption of Copper (II) onto Peat. *Adsorption Science and Technology*. 20 (8), p 797- 815
- Huang R., Liu Q., Huo J., Yang B., (2013), Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan, *Arabian Journal of Chemistry*

- Kamari A., Wan Ngah W. S., Liew L. K., (2008) Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption, *Journal of Environmental Sciences* 21, pp 296–302
- Kasprzyk H., B., (2004), Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (1-2): p 19-48.
- 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.
- Kirk O.. (2004a) Azo dyes. *Enciclopedia of Chemical Technology*; (3,4,8 and 9), Editorial John Wiley & Son, 74-82, 753-773 y 857-863.
- Kirk-O., (2004), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 7, 5th Edition. Wiley-Interscience p 65-92.
- Kirk-O., (2004a) Azo dyes. *Enciclopedia of Chemical Technology*; (3,4,8 and 9), Editorial John Wiley & Son, 74-82, 753-773 y 857-863.
- Klages, Federico, (2002). *Tratado de química orgánica*, Volumen 1., Segunda edición, Alemania, Editorial Reverte, p 143.
- Kyzas G. Z., Kostoglou M., Vassiliou A. A., Lazaridis N. K., (2011), Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan, *Chemical Engineering Journal* 168, pp 577–585
- Lee Ho Ch., Jeong Y. Gyu, M. Byung G., Lyoo W. Seok, Lee S. Ch., (2009), Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams, *Fibers and Polymers* 2009, Vol.10, No.5, pp 636-642

- Li N., Bai R., (2005) Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 42 (3),p 237-247.
- Li X., Li Y., Z. Sidi, Ye Z, (2012), Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly (vinyl alcohol) / chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 183, pp 88– 97
- Li Z.Q, Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y. and Luo Z., (2007), "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon," *Carbon* 45, pp. 1686-1695.
- Liu H., Nakagawa K., Chaudhary Deeptangshu, Asakuma Yusuke, Tadé Moses O., (2011), Freeze-dried macroporous foam prepared from chitosan/xanthan gum/montmorillonite nanocomposites, *Chemical Engineering Research and Design journal*, 89, pp 2356–2364
- Liu Y., Liu Ya J., (2007), Biosorption isotherms, kinetics an thermodynamics, *Review, Separation and Purification Technology*, 61, Singapore.
- Lozinsky V. I., Galaev I. Yu., Plieva F. M., Savina I. N., Jungvid H., Mattiasson B., (2003), Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest, *Trends of Biotechnology*, Vol. 21 No.10, pp 445-451.
- Metcalf L. y Eddy H. P., (2003). *Wastewater Engineering Treatment and reuse*. Cuarta edición, Mc. Graw Hill, Mexico 23-160.
- Millán O. B. M., (2015), "Evaluación de la adsorción de fluoruros utilizando perlas de hidrogel Q-EGDE-PVA", Tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Toluca, México, pp. 43 – 44.
- 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 de maestría, Instituto Tecnológico de Toluca.

- Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W. (2005), Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. 2nd Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA), Polanica Zdroj, Poland, p. 18–22.
- Muñoz L. F. J., (2012), Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros de Coordinación Porosos de Hierro(II) con Transición de Espín, Universidad de Valencia, Facultad de Química, Instituto de Ciencia Molecular, España
- Noreen S., Nawaz H. B., Nausheen S., Sadaf S., Ashfaq S., (2013), Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent, *Industrial Crops and Products* 50 pp. 568–579.
- Önnby L., (2013), Water treatment using cryogel-based adsorbents. Targeting environmental pollutants at low concentrations, Tesis doctoral, Biotechnology, Lund University, Suecia, pp 33 - 50.
- Padilla F. E. A. 2011. Tabla de absorciones fundamentales en espectroscopia infrarroja para grupos funcionales, *Métodos Espectroscópicos de Análisis*, Facultad de Ciencias Químicas-Escuela de Bioquímica y Farmacia, Universidad Central del Ecuador.
- Pastor de A. A., (2004). *Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Publisher, Pontificia Universidad Católica del Perú
- Pérez N., González J., Delgado L. A., (2011), Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro Kraft, *Rev. Latin Am. Metal. Mat.* 2011; 31 (2): 168-181.
- Piña M. S., (2007). Tesis de maestría - degradación biológica del colorante azul directo 2 en filtro anaerobio/aerobio, Universidad Nacional Autónoma de México.

- Qin, C.Q.; Du Y.M.; Zong, L.T.; Zeng, F.G.; Liu, Y.; Zhou, B. (2003). Effect of hemicellulase on the molecular weight and structure of chitosan. *Polym. Degrad. Stabil.*; 80, (1), p. 435 – 441.
- 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.
- Ravi K. M. N.V., (2000), A review of chitin and chitosan applications, Review Article, *Reactive and Functional Polymers*, 46 (1), p. 1-27.
- Restrepo M., (2007). Sustitución de colorantes en Alimentos. *Revista Lasallista de Investigación* 4 (1), p. 35-39.
- Ríos D. N., Carranza M. R. de J., García L. R. C., Blanco A. A., García G. B., Mendizábal M. E., (2013), Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano, *Rev. Iberoamericana de Polímeros*, 14 (5), p. 120-130.
- Rodríguez R. A., García R. J., (2012), Estudio de materiales: Adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Químicas.
- Rodríguez R. A., García R. J., (2012), Estudio de materiales: Adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Químicas.
- Rubinos G. D. A., (2007), Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos, Tesis doctoral, noviembre 2007 Departamento de Edafología e Química Agrícola, Universidad de Santiago de Compostela, pp 425-433.
- Sáenz, V.; Hernández, E.; Sanz, L. (2003). Liberación controlada de fármacos en Hidrogeles. *Rev. Iberoam. Polim.*; 4 (1), p. 21 – 91.

- Scalese S., Nicotera I., D'Angelo D., Filice S., Libertino S., Simari C., Dimos K., Privitera V., (2016), Cationic and anionic azo-dye removal from water by sulfonated graphene oxide nanosheets in Nafion membranes, *New Journal of Chemistry* (Accepted Manuscript) pp 1-21
- Shih C. M., Shieh Y. T., Twu Y. K., (2009), Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films, *Carbohydrate Polymers*, 78 (1), p. 169-174.
- Shih C. M., Shieh Y. T., Twu Y. K., (2009), Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films, *Carbohydrate Polymers*, 78 (1), p. 169-174.
- Silva M. M.F., Oliveira M. M., Avelino M. C., Fonseca M. G., Almeida R. K.S., Silva Filhob E. C., (2012) Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, *Chemical Engineering Journal*, 203, pp. 259–268
- Silva M. M.F., Oliveira M. M., Avelino M. C., Fonseca M. G., Almeida R. K.S., S. Filhob E. C., (2012) Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, *Chemical Engineering Journal*, 203, pp. 259–268
- Skoog, D.A., West, D.M. (2001). *Análisis Instrumental*. Tercera Edicion, Madrid: Mc Graw Hill, p. 25-75.
- Suna Z., Chena Y., Ke Q., Yanga Y., Yuan J., (2001) Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 169–174
- Szygula Á., Ruiz M., Guibal E., Sastre A. M. (2008) Removal of an Anionic Reactive Dye by Chitosan and its Regeneration, 2nd International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate (WWAI'08) Greece, October 26-28, 2008

- Szyguła A., Guibal E., Ariño P. M., Ruiz Montserrat, Sastre A. M., (2009), Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan, *Journal of Environmental Management*, 90 (10), p. 2979-2986.
- Tchobanoglous G., (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, Tercera edición, McGraw-Hill Education, p. 75-114.
- Tenorio R. G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctoral, Editorial de la Universidad de Granada. España.
- Tripathi Anuj, Sami Haider, Jain Seema R., Vilorio-Cols Maria, Zhuravleva Natalia, Nilsson Göran, Jungvid Hans, Kumar Ashok, (2010), Improved bio-catalytic conversion by novel immobilization process using cryogel beads to increase solvent production, *Enzyme and Microbial Technology Journal*, 47, pp 44–51.
- Twu Yawo K., Huang Hsin-I, Chang Szu Y., Wang San-Lang, (2003) Preparation and sorption activity of chitosan/cellulose blend beads, *Carbohydrate Polymers*, 54 (4), p. 425-430
- Ullah F., Othman M. B. H., Javed F., Ahmada Z., Akil H. M. 2015. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, pp. 414–433.
- Valdez Z. A., (2015), “Estudio de adsorción del colorante rojo no. 2 en solución acuosa con un hidrogel de quitosano-poli(vinil alcohol) en condiciones estáticas y dinámicas de flujo”, tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Toluca.
- Vargas S. Nivaldo E., Cremades L. V., Villareal J., Medina D. M.Sc. (2013), Determination of the maximum adsorption capacity Arriera land in removing phosphates in aqueous solutions, *Revista Ingeniería de los Recursos Naturales y del Ambiente - EIDENAR*, No. 32.

- Vieira M. L. G., Esquerdo V. M., Nobre L. R., Dotto G. L., Pinto L. A. A. 2014. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 3387–3393.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., (2006), Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab and shell particles. *Bioresource Technology*. 97. 1411-1419, 2006.
- Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hanafiah, M. A. K. M. (2010), Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions, *Water Air Soil Pollut* (2010) 206:225–236.
- Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M., (2010a), Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism, *Journal Clean - Soil, Air, Water* 2010, 38 (4), pp 394 – 400
- Wan Ngaha W.S., Teonga L.C., Hanafiaha M.A.K.M., (2011), Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers* 83, pp 1446–1456.
- Wang L., Wang A., (2007), Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials* 147, pp 979–985
- Watcher R., Mc Grath S., Baker A. (1999) Cationic Biopolymers. *Patente norteamericana* 5962663
- Weber, E.J., Adams, R.L., (1995). Chemical and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. *Environmental Science and Technology*. 29 (5) 1163-1170.
- Weisza A., Ridgeb C. D., Roquea, J. A., Mazzolab E. P., Itoc Y., (2014) Preparative separation of two subsidiary colors of FD&C Yellow No. 5 (Tartrazine) using

spiral high-speed counter-current chromatography, Journal of Chromatography A Volume 1343, 23 May 2014, Pages 91–100.

Welty J. R., Wicks C. E., Wilson R. E. (2012) Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa 10^{ma} edición Limusa, pp 135-150.

Xu Y., Li Z., Zhang F., Zhuang X., Zengc Z. and Wei J., (2016), New nitrogen-rich azo-bridged porphyrinconjugated microporous networks for high performance of gas capture and storage, Journal The Royal Society of Chemistry Adv., 6, 30048–30055

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