

2020



TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIALES UTILIZANDO QUITOSANO

TESIS DOCTORAL

Mg. JOHN F. PÉREZ-CALDERÓN

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA |

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de
Alimentos. CONICET, CIC-PBA





FACULTAD DE INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

Escuela de Postgrado y Educación Continua

ACTA FINAL

En la ciudad de La Plata a los veintiún días del mes de abril del año dos mil veinte se reúnen los miembros del Jurado designados en su oportunidad e integrado por la Dra. Susana Boeykens, el Dr. Juan Carlos González y el Dr. Fernando García Einschlag para dictaminar sobre el trabajo de Tesis titulado: “Tratamiento de Efluentes Líquidos Industriales Utilizando Quitosano” presentado por el Mag. John Freddy PÉREZ CALDERÓN para optar al Grado Académico de DOCTOR EN INGENIERÍA de la Universidad Nacional de La Plata.-

El presente trabajo ha sido desarrollado bajo la dirección de la Dra. Ing. Noemí Zaritzky, y la codirección de la Dra. Ing. María Victoria Santos. A juicio del Jurado del análisis de la Tesis, surge:

En el trabajo de tesis se investigó el potencial del quitosano (QS), un biopolímero no-tóxico y biodegradable que puede obtenerse a partir de los residuos de la industria pesquera, para el desarrollo de metodologías de tratamiento de efluentes acuosos. En este contexto, el QS se ha empleado como polielectrolito catiónico para el tratamiento de efluentes de la industria del petróleo mediante procesos de coagulación/floculación. Asimismo el QS se ha usado para el desarrollo de materiales adsorbentes capaces de eliminar colorantes aniónicos.

Se empleó la metodología de diseño de experimentos para establecer las condiciones de los diferentes ensayos con el objeto de optimizar las condiciones de tratamiento.

Las investigaciones realizadas en el marco del desarrollo de adsorbentes derivados del QS para la depuración de efluentes industriales involucraron la síntesis de dos tipos de materiales: hidrogeles obtenidos por coacervación de QS y bio-adsorbentes a base de QS reticulado iónicamente. Los materiales desarrollados fueron correctamente caracterizados empleando técnicas apropiadas. Las propiedades adsorbentes de los tres materiales desarrollados fueron evaluadas mediante ensayos tipo Batch y los resultados obtenidos fueron correctamente analizados empleando diferentes modelos para ajustar los datos cinéticos y de equilibrios de adsorción.

Finalmente, se investigaron las propiedades de las matrices bio-compuestas en ensayos de adsorción dinámicos, empleando columnas de lecho fijo operadas en modo continuo. En este contexto se registraron las curvas de ruptura bajo diferentes condiciones operativas. Los resultados obtenidos fueron analizados empleando distintos modelos matemáticos con el fin de generar herramientas útiles para el diseño de procesos de tratamiento a escala industrial.

La coherencia general del trabajo presentado y la profundidad con la que se han analizado los resultados obtenidos muestran la sólida formación alcanzada por el Tesista y la guía de sus directoras. Asimismo, cabe destacar que las conclusiones del presente trabajo pueden contribuir al avance en el conocimiento científico y facilitar el desarrollo de sistemas de tratamiento basados en el uso de materiales ambientalmente benignos obtenidos a partir de la re-valorización de un residuo industrial.

La presentación escrita es clara, concisa, amena y de lectura fluida. Las figuras y tablas están presentadas de manera correcta. La exposición oral fue adecuada, en tiempo



FACULTAD DE INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

Escuela de Postgrado y Educación Continua

preciso y se obtuvieron respuestas satisfactorias a las preguntas formuladas por el jurado. El Mg. John Pérez-Calderón mostró un dominio acabado del tema desarrollado.

Evaluación Final:

Por lo antes expuesto, el Jurado considera que la Tesis de Doctorado presentada por el Mg. John Pérez-Calderón realiza importantes aportes en el área de tratamiento de efluentes mediante el empleo de biomateriales de bajo impacto ambiental. Por lo tanto, el Jurado recomienda por unanimidad una calificación de 10 (diez) para el trabajo de Tesis de Doctorado.

Dra. Susana
Boeykens

Dr. J. Carlos
González

Dr. Fernando
García Einschlag

TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIALES UTILIZANDO QUITOSANO

Tesis Doctoral

Mg. JOHN F. PÉREZ-CALDERÓN

**Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad
Nacional de La Plata como requisito para la obtención del grado
académico de:**

Doctor en Ingeniería

Dirección de tesis:

Directora: Prof. Dra. Ing. Noemí Zaritzky

Co-Directora: Dra. Ing. Victoria Santos

Jurados de tesis:

-Dra. Susana Patricia Boeykens

Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires

-Dr. Juan Carlos Gonzáles

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario

-Dr. Fernando Sebastián García Einschlag

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

El presente trabajo de Tesis se realizó para optar al título de Doctor en Ingeniería, programa acreditado por CONEAU con Categoría A (Res. 1069/11).

Se llevó a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), bajo la dirección de la Dra. Noemí Zaritzky y Dra. M. Victoria Santos



Padre, cinco años de tu partida hacen que la culminación de este proyecto tengan un sentido muy especial. Quise rendirme por tu muerte prematura pero los lindos recuerdos como tu sonrisa, me dio la fortaleza necesaria para no dejar de soñar.

*En memoria de mi padre y abuelo.
La disciplina y compromiso de mi padre y las ganas de luchar siempre por un mejor mañana de mi abuelo serán un ejemplo e inspiración para mi vida profesional y personal.*

Dedico el resultado en estos años a mi madre por ser el pilar fundamental en mi educación, su incondicionalidad y gran fortaleza son mi mejor compañía.

AGRADEZCO

A Dios por los grandes momentos que me ha permitido vivir, se es alguien cuando se cree en algo.

A mis padres, en ningún momento de mi vida me he sentido solo, ustedes me han dado lo mejor, su constante ayuda sirvió para que esté sueño se cumpla. Gracias madre porque eres un ejemplo de vida, tu fortaleza me mantiene unido a ti a pesar de la distancia, sabes que eres mi amada. Padre siempre tus recuerdos vivirán en mi memoria, no estuviste presente para compartir los resultados que claramente fuiste participe, junto a mi madre abonaste un gran campo que da frutos. El amor y disciplina de los dos me llena de alegría.

A mis directoras de tesis. Mimi tu gran experiencia siempre encaminó mi investigación, me enseñaste a encarar los resultados con aptitud reflexiva, siempre me brindaste los recursos para la construcción de este proyecto, de verdad tu vida profesional es una inspiración, me gustó contar con tu poder de decisión mezclado con fortaleza y nobleza. Vicky, agradezco tu confianza a nivel experimental, gracias por enseñarme a aprender de toda clase de resultados, a potencializar mis habilidades y a ser inquieto, tu ayuda fue importante en todo momento instaurando la idea de trabajo holístico. Muchas gracias por permitir trabajar con ustedes dos, por los logros realizados, en primera instancia la Maestría y ahora el Doctorado.

A mi Hermana, tu amistad es importante para mí, eres parte de mis días, tu linda forma de ser hacen que mis mañanas sean dulces, siempre me despierto pensando en ti y en la promesa de poder algún día compartir físicamente nuestras vidas alejadas por kilómetros de distancia pero unidas por una sola estrella, te admiro y eres un ejemplo de superación y constancia.

Alejandro gracias por ser mi compañero de viaje, por tomar la mochila junto a mí y decidir alejarnos de la zona de confort para poder construir un gran sueño, son muchos años donde hemos compartido toda clase de cosas, gracias por estar presente en todos los momentos más importantes que durante la última década se nos ha presentado, por escucharme y aconsejarme, por enseñarme a no ponerle límites a la vida.

Agradezco a mi abuelo Julio y sus enseñanzas, no fue fácil soportar la idea de su muerte, pero ahora entiendo que este episodio fortaleció mi personalidad para lo que meses

posteriores iba a vivir. Titi, eres la ternura encarnada, los recuerdos de tu cara son de las cosas bellas que me hacen sentir acompañado, te amo abuelita, eres tan especial con todos, solo buenos sentimientos expresas. Gracias tía Fany, por solventar mis sueños, tus experiencias y maternidad hacen que este logro también sea tuyo. Rosi, eres un ejemplo de seguridad y tranquilidad, sabes que eres muy importante para mí. A mis tíos Nelson y Nana y sus correspondientes familias, gracias por brindar siempre la solides de ser familia unida, nunca los olvidaré, son un ejemplo de constancia y superación, con nobleza y rectitud se logran grandes cosas.

A Juliana y Andrea, ustedes se convirtieron en un trozo de Colombia en tierras del sur, son más que mis amigas, las quiero mucho, gracias por permitir que compartiéramos momentos tan especiales como el matrimonio de Juli y el nacimiento de Sofi, esas cosas generan vínculos muy fuertes. A mis amigos ATR (Javí, Pau, Flor y Juja), ustedes me llenaron de momentos divertidos, nos convertimos en un gran grupete, siempre dejábamos atrás las diferencias y colocamos al frente la buena onda, la amistad desinterés, todo esto se alimentó con risas y momentos de dialogo sin parar (las horas se hacían cortas con ustedes). A todos los compañeros del instituto que me brindaron ayuda incondicional para el desarrollo de habilidades experimentales y personales, a mis compañeros de oficina en especial a Sonia por ser mi compañera de café y mentora pedagógica en la cátedra , Alicia por tus comentarios contundentes.

Al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por el otorgamiento de la beca doctoral-Temas estratégicos, esta me sirvió para la manutención económica durante estos cinco años, logrando la culminación del plan de trabajo propuesta. A la República Argentina por acogerme como un inmigrante, dese el principio me sentí como en casa y goce de las mismas oportunidades que un nacional.

RESUMEN

Existen diferentes tipos de actividades industriales que generan efluentes líquidos contaminados. Dentro de estos se encuentran las emulsiones estables de petróleo/agua presentes en los efluentes producidos por las refinerías de petróleo y los colorantes sintéticos usados en industrias como la textil, papelera, gráfica, envasado, entre otras. Ambos tipos de contaminantes generan un alto volumen de efluentes deteriorando los cuerpos de agua, por tal razón es importante investigar en las estrategias para lograr una remoción eficaz de dichos compuestos.

En esta tesis doctoral se plantea la necesidad de explorar diferentes alternativas de tratamiento de aguas con presencia de petróleo y colorantes sintéticos. Se trabajó con quitosano (QS) como bio-polímero que permite la remoción de estos contaminantes.

El QS es un biopolímero no-tóxico, biodegradable y presenta grupos aminos libres confiriéndole carácter de polielectrolito catiónico, además se puede obtener a partir de los residuos de la industria pesquera, especialmente de los exoesqueletos de crustáceos. El grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo doctoral tiene experiencia en la obtención de QS a partir de subproductos de la industria del procesamiento de productos pesqueros obtenidos en Puerto Madryn (Chubut, Argentina), por tal motivo es interesante la re-valorización que se le da a un residuo para generar estrategias en el tratamiento de aguas contaminadas.

Los efluentes emulsionados petróleo/agua son tratados con diferentes técnicas, la más frecuente es la coagulación/floculación (C/F) en la cual estos sistemas se desestabilizan por el agregado de coagulantes. Teniendo en cuenta que los compuestos usados convencionalmente para el tratamiento de este tipo de efluentes no responden a la sostenibilidad ambiental, una estrategia alternativa es utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente y la salud humana. Entre los polielectrolitos naturales usados en el tratamiento de efluentes industriales se encuentra el quitosano (QS).

El QS es un polielectrolito catiónico capaz de generar el proceso de C/F, por tal razón en la primera parte de la tesis doctoral se estudió la acción del QS para la clarificación de efluentes petróleo/agua donde la emulsión presentaba estabilidad debido al efecto de la presencia de un tensioactivo aniónico (dodecil sulfato de sodio, SDS). Utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) con un diseño central compuesto rotatable (DCCR) se determinaron las condiciones óptimas de desestabilización en función de la concentración de QS y SDS. En el caso donde la concentración inicial de crudo fue 1.47 g.L^{-1} la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57 g.L^{-1} , respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente. El proceso de C/F ocurre en menos de 3 horas logrando una excelente clarificación del efluente (turbidez

residual <6% con una remoción de hidrocarburos cercana al 98.61%). Asimismo, un 66% del volumen total tratado corresponde efluente clarificado. Basándonos en la metodología desarrollada se realizaron pruebas con efluentes reales provistos por la Refinería-YPF. Los resultados obtenidos indican que el QS es un potente agente desestabilizador de acción rápida y una opción sustentable para el tratamiento de efluentes.

Para el caso de los colorantes sintéticos se escogió trabajar con los azo compuestos como contaminantes acuosos con alto poder recalcitrante. En la actualidad se investiga el uso de QS para poder solucionar esta problemática ambiental por medio de los mecanismos de adsorción. Los grupos aminos libres del QS le da las condiciones necesarias para que pueda interactuar con azo-colorantes los cuales son de naturaleza iónica debido a la presencia de grupos sulfonatos ($R-SO_3^-$).

En esta tesis se sintetizaron dos materiales alternativos a los convencionales desarrollados a base de QS para evaluar el poder de adsorción con respecto el colorante azoico Rojo Reactivo 195. Los materiales consistieron en hidrogeles y matrices bio-compuestas, los cuales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido con detector de rayos-X, Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, potencial-Z, análisis térmico gravimétrico, difracción de rayos-X, además se determinaron las propiedades microestructurales de los bio-adsorbentes (tamaño de poro y superficie específica).

Los hidrogeles se obtuvieron por medio de coacervación en medio alcalino, para esto se usó QS con y sin reticulación iónica; para el caso de la reticulación se usó ácido oxálico. Según los resultados obtenidos en ensayos tipo *batch* se comparó la *performance* de adsorción de los hidrogeles con presencia de un agente reticulante, observando que mejora la estabilidad del bio-polímero en pH ácido.

Las matrices bio-compuestas consistieron en QS reticulado iónicamente con ácido oxálico y pellets cerámicos conformados mayoritariamente por α -alúmina. Los resultados indicaron que el material desarrollado es capaz de adsorber el colorante Rojo Reactivo 195 en pH altamente ácidos, además se mejoraron las propiedades mecánicas con respecto a los hidrogeles. Esto es especialmente útil cuando se trabaja en forma continua con columnas de adsorción donde pueden existir grandes pérdidas de carga.

Para los distintos bio-adsorbentes se evaluó el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción; se determinaron las isotermas de adsorción a distintas temperaturas con el fin de establecer los parámetros termodinámicos y por último se estudió la cinética de adsorción. Para el caso de la isoterma de adsorción se modelaron los resultados usando las regresiones no lineales de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin Radushkevich. La cinética de adsorción fue analizada usando regresiones no lineales de los modelos de Pseudo-primer orden (Ps1), Pseudo-segundo

orden (Ps2), Elovich, Difusión intraparticular y Modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DCK). Los modelos que mejor representaron el comportamiento se eligieron basándose en criterios estadísticos (Coeficiente de determinación, error porcentual absoluto medio y el parámetro estadístico chi-cuadrado). Para el caso de los hidrogeles el modelo de isoterma de adsorción que mejor representó el comportamiento experimental fue Redlich-Peterson y para las matrices bio-compuestas Langmuir. Con respecto a la cinética de adsorción los modelos que representaron más adecuadamente el comportamiento fueron MSR-DCK para los hidrogeles y el Ps2 para las matrices bio-compuestas.

Los tres materiales bio-adsorbentes desarrollados exhibieron buenas propiedades de adsorción, reflejándose una alta capacidad máxima de adsorción (Q_m). Para el caso de las matrices bio-compuestas, los hidrogeles reticulados con ácido oxálico y los hidrogeles con presencia solamente de QS la Q_m fue 367.6, 110.7 y 82.1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Se comprobó el efecto de la presencia de iones inorgánicos (nitrato, cloruro y/o sulfato) en el proceso de remoción usando como materiales adsorbentes los hidrogeles de QS sin modificar y las matrices bio-compuestas. Para el caso de los hidrogeles se comprobó el efecto en la adsorción del colorante causado por el ión nitrato, y se estudió la naturaleza de las interacciones entre la material y este ión. Se estudió la regeneración del material y por medio de varios ciclos de desorción/adsorción se pudo concluir que los bioadsorbentes siguen presentando buenas propiedades en ciclos reiterativos de uso luego de su regeneración.

Para finalizar con la matriz bio-compuesta se realizaron ensayos dinámicos en columnas de adsorción de lecho fijo variando condiciones de ensayo (altura de lecho, caudal volumétrico, concentración de alimentación del colorante). Con los resultados obtenidos fue posible graficar la curva de ruptura y en base a esta se modeló el comportamiento dinámico de la columna de adsorción encontrando que los parámetros obtenidos por los modelos de Thomas y Bohart-Adams son similares. Para el caso del modelo de Yan se presentó buena concordancia entre los valores experimentales y predichos a lo largo de toda la curva de ruptura. Por otro lado para el caso de los modelos de Thomas y Bohart-Adams, se observó que los valores predichos se alejan a los experimentales tanto al inicio como al final de la curva de ruptura. Se usó el modelo de tiempo de servicio de una altura de lecho (BDST) con el fin de ser utilizado cuando se quiere diseñar bajo condiciones operativas diferentes de las ensayadas experimentalmente, esto es importante a nivel industrial; dichas predicciones se validaron experimentalmente.

Con los resultados obtenidos se puede evidenciar la efectividad que tiene el QS ya sea en disolución para la generación del proceso de C/F o como bio-adsorbente para la remoción de colorantes sintéticos; por lo tanto se han generado alternativas de saneamiento hídrico eco-compatibles.

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral han sido presentados en:

Revistas científicas con referato

- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., Zaritzky, N. (2018). Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium y adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6749-6760.
- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., Zaritzky, N. (2018). Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3808-3818.
- Pérez-Calderón, J.F., Santos, M. V., Zaritzky, N. E. (2018). Desestabilización De Emulsiones Petróleo/Agua Mediante La Aplicación Del Biopolimero Quitosano. *Anales de la Asociación de Química Argentina "Journal of the Argentine Chemical Society"*, 105(1), 1-13.

Participación en eventos científicos

- Pellets cerámicos funcionalizados con quitosano reticulado para la adsorción de colorantes azoicos
Pérez-calderón J, A. Scian; M. Ducos, Santos MV, Zaritzky
1^{ER} Congreso Iberoamericano de Ingeniería Química
17 Junio de 2019, Santander España
Modalidad: Presentación Oral
- Adsorción de colorantes utilizando o matrices bio-compuestas: recubrimientos de pellets cerámicos con quitosano reticulado.
Pérez-calderón J, A. Scian; M. Ducos, Santos MV, Zaritzky
1° Jornada Interdisciplinaria de Fenómenos de Superficie
7 de abril de 2019, Buenos Aires
Modalidad: Poster
- Estudio del equilibrio, cinética, termodinámica y mecanismos de adsorción en la remoción del Rojo Reactivo 195 usando Bioadsorbente de quitosano modificado.
Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky
1° Jornada Interdisciplinaria de Fenómenos de Superficie
17 de mayo de 2019, Buenos Aires Modalidad: Poster
- Estudio de la remoción de colorantes sintéticos usando o una matriz bio-compuesta con materiales cerámicos y quitosano reticulado iónicamente.
Pérez-calderón J, A. Scian; M. Ducos, Santos MV, Zaritzky
5^{tas} Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión
9-11 de abril de 2019, La Plata Modalidad: Presentación oral
- Remoción del colorante reactivo red 195 por adsorción en partículas de quitosano modificado.
Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky
5^{tas} Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión
9-11 de abril de 2019, La Plata. Modalidad: Presentación oral

- Desestabilización de emulsiones petróleo/agua mediante la aplicación del biopolímero quitosano.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N.
 XXXI Congreso Argentino de Química 25 al 28 de Octubre de 2016
 Buenos Aires Distrito Federal. Modalidad: Poster.
- Aplicación de Hidrogeles de Quitosano para la Adsorción del Colorante Azoico Reactive Red 195 en Efluentes de la Industria Textil.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N.
 5º Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas "CLICAP".
 11 al 13 de abril de 2018.
 San Rafael-Mendoza, Argentina.
 Modalidad: Poster.
- Concentraciones óptimas de quitosano para la coagulación/floculación de efluentes emulsionados de petróleo.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N
 5º Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas "CLICAP".
 11 al 13 de Abril de 2018.
 San Rafael-Mendoza, Argentina.
 Modalidad: Presentación Oral.
- Optimization of Biopolymer Addition in the Clarification of Waste-Water Containing Emulsified Petroleum Oil.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N.
 10th World Congress of Chemical Engineering.
 1 al 5 de Octubre de 2017.
 Barcelona-España. Modalidad: Presentación Oral.
- Optimización del Proceso de Aplicación de Quitosano para la Clarificación de Aguas Residuales Emulsionadas Conteniendo Petróleo.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N.
 13º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos.
 25 al 28 de Septiembre de 2017.
 Ciudad de México-México. Modalidad: Poster/Presentación oral.
- Desarrollo de Partículas a Base de Quitosano para la Adsorción de un Colorante Azoico en Efluentes de la Industrial Textil.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N.
 IX Congreso Argentino de Ingeniería Química. 6 al 9 de Agosto de 2017, Bahía Blanca.
 Modalidad: Presentación Oral.
- Aplicación de Quitosano Como Agente Coagulante/Floculante Para la Desestabilización de Aguas Emulsionadas de la Industria Petrolera.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N.
 IX Congreso Argentino de Ingeniería Química. 6 al 9 de Agosto de 2017.
 Bahía Blanca. Modalidad: Presentación Oral.
- Aplicación del Biopolímero Quitosano Para la Remediación de Efluentes Líquidos Emulsionados Provenientes de la Industria Petrolera.
 Pérez-Calderón J, Santos MV, Zaritzky N. 4º Jornadas de investigación y transferencia Facultad de Ingeniería UNLP 4 al 6 Abril de 2017,
 La Plata. Modalidad: Presentación oral.

Informes Presentados

- Aplicación de quitosano para la desestabilización de emulsiones o/w (petróleo/agua) y clarificación de aguas residuales
Informe PIO UNLP-CONICET Proyecto de Investigación Orientado 2014-2017
“ESTRATEGIAS PARA LA GESTIÓN INTEGRAL DEL TERRITORIO. Vulnerabilidades y Procesos de Intervención y Transformación con Inteligencia Territorial. Métodos y técnicas científicas ambientales, sociales y espaciales: Dos Casos en el Gran La Plata.”
Mayo 2016
- Experiencia desestabilización emulsiones refinería YPF
Informe Experimentos con efluentes reales provistos por personal de la Sección de Medio Ambiente de YPF. 15 Febrero de 2018

TABLA DE CONTENIDO

1. TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIALES UTILIZANDO QUITOSANO, UN BIOPOLÍMERO OBTENIDO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA PESQUERA -----	1
1.1. EL AGUA, USOS Y EFECTOS.-----	1
1.1.1. Uso y consumo del agua en Argentina-----	4
1.1.2. Efluentes emulsionados de la industria de los hidrocarburos-----	7
1.1.3. Colorantes sintéticos presentes en efluentes líquidos-----	9
1.2. EL QUITOSANO, UN BIO-POLÍMERO CON APLICACIONES TECNOLÓGICAS----	14
1.2.1. Obtención de Quitosano-----	16
1.2.2. Producción del quitosano -----	17
1.2.3. Propiedades y aplicaciones del quitosano-----	18
1.3. OBJETIVOS DE LA TESIS -----	22
1.3.1. Objetivos Específicos-----	22
1.4. ESQUEMA GENERAL DE LA TESIS-----	26
2. TRATAMIENTOS DE EFLUENTES EMULSIONADOS DE LA INDUSTRIA PETROLERA USANDO QUITOSANO -----	28
2.1. INTRODUCCIÓN-----	28
2.1.1. Tratamientos primarios -----	28
2.1.2. Tratamientos secundarios -----	31
2.1.3. Tratamientos terciarios -----	32
2.1.4. Coagulación/floculación -----	32
2.2. OBJETIVOS -----	34
2.3. MATERIALES Y MÉTODOS- -----	35
2.3.1. Reactivos y compuestos químicos -----	35
2.3.2. Caracterización del quitosano-----	36
2.3.3. Sistemas modelo de efluentes emulsionados O/W -----	38
2.3.4. Ensayos de desestabilización de los sistemas emulsionados-----	40
2.3.5 Optimización del proceso de C/F mediante metodología de superficie de respuesta y diseño central compuesto rotatable-----	45
2.3.6. Proceso de optimización -----	46
2.3.7. Cinética de desestabilización de las emulsiones usando método de dispersión estática de la luz-----	47
2.3.8. Ensayos de Biodegradación del sobrenadante clarificado-----	49
2.4. RESULTADOS-----	50
2.4.1. Caracterización del Quitosano-----	50
2.4.2. Efecto del agregado de SDS y del pH del medio para generar el proceso de coagulación/ floculación (C/F)-----	51
2.4.3. Efecto del pH del medio para generar el proceso de coagulación/ floculación (C/F)-----	55
2.4.4. Optimización del proceso de Coagulación/Floculación mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) y función deseabilidad-----	56
2.4.5 Propuesta para determinar la cantidad de SDS y QS variando la concentración de fase oleosa -----	61
2.4.6. Cinética de desestabilización de las emulsiones utilizando el método de dispersión estática de la luz -----	63
2.5. ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN DEL CLARIFICADO-----	65
2.6. ENSAYOS DE COAGULACIÓN/FLOCULACIÓN CON MUESTRAS REALES -----	70
2.7. CONCLUSIONES PARCIALES -----	73
3. MATERIALES Y MÉTODOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN -----	75
3.1. REACTIVOS USADOS -----	75

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO-----	75
3.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BIO-ADSORBENTE -----	75
3.3.1. Determinación del punto isoeléctrico (pH_{PIE}) del bio-adsorbente-----	76
3.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS TIPO BATCH-----	77
3.5. ESTUDIOS DE EQUILIBRIO E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN -----	77
3.5.1. Isotherma de Langmuir-----	78
3.5.2. Isotherma de Freundlich-----	78
3.5.3. Modelo de Temkin-----	78
3.5.4. Modelo de Redlich-Peterson (R-P) -----	79
3.5.5. Modelo Dubinin-Radushkevich (D-R) -----	79
3.5.6. Determinación de los parámetros termodinámicos-----	80
3.6. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN-----	81
3.6.1. Modelo pseudo primer orden (Ps1) -----	81
3.6.2. Modelo pseudo segundo orden (Ps2)-----	82
3.6.3. Modelo de Elovich-----	83
3.6.4. Modelo cinético de difusión intrapartícula-----	83
3.6.5. Modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DCK)-----	84
3.7. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO DEL BIO-ADSORBENTE-----	85
3.8. ESTUDIOS DE LA DESORCIÓN/ REGENERACIÓN-----	85
3.9. EFECTO DE IONES COMPETITIVOS-----	86
3.10. ANÁLISIS ESTADÍSTICO-----	86
4. BIO-ADSORBENTES NO CONVENCIONALES A BASE DE QUITOSANO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS-----	87
4.1. INTRODUCCIÓN-----	87
4-PARTE A. BIO-ADSORBENTES DE QUITOSANO OBTENIDOS A PARTIR DE COACERVACIÓN EN MEDIO ALCALINO-----	87
4A.1. OBJETIVOS-----	93
4A.2. MATERIALES MÉTODOS-----	94
4A.2.1. Síntesis del material bio-adsorbente-----	94
4A.2.2. Determinación de la concentración de ión nitrato para analizar la interferencia en el proceso de adsorción de colorante-----	95
4A.3. RESULTADOS-----	96
4A.3.1. Caracterización del quitosano-----	96
4A.3.2. Morfología y propiedades microestructurales-----	97
4A.3.3. Estudio de la adsorción de RR195 usando hidrogeles bio-adsorbentes de quitosano-----	98
4A.3.4. Interacciones presentes entre el colorante RR195 y las esferas de quitosano después del proceso de adsorción-----	100
4A.3.5. Estudio de las isotermas de adsorción-----	104
4A.3.6. Parámetros termodinámicos-----	107
4A.3.7. Cinéticas de adsorción-----	109
4A.3.8. Desorción y regeneración del adsorbente-----	114
4A.3.9. Efecto de iones competitivos-----	116
4A.4. CONCLUSIONES PARCIALES-----	122
4-PARTE B. BIO-ADSORBENTES DE QUITOSANO RETICULADO IONICAMENTE-----	125
4B.1. INTRODUCCIÓN-----	125
4B.2. OBJETIVOS -----	128
4B.3. MATERIALES Y METODOS -----	129
4B.3.2. Elaboración del materia bio-adsorbente-----	129
4B.4. RESULTADOS-----	129
4B.4.1. Morfología y propiedades microestructurales-----	129

4B.4.2. Estudio de la adsorción de RR195 usando hidrogeles bio-adsorbentes de quitosano reticulado iónicamente-----	134
4B.4.3. Interacciones presentes entre el colorante RR195 y las esferas de quitosano después del proceso de adsorción-----	136
4B.4.4. Estudio de las isothermas de adsorción-----	138
4B.4.5. Parámetros termodinámicos-----	140
4B.4.6. Cinéticas de adsorción-----	142
4B.4.7. Desorción y regeneración del adsorbente-----	145
4B.5. CONCLUSIONES PARCIALES-----	147

5. MATRICES BIO-COMPUESTAS DE QUITOSANO RETICULADO IÓNICAMENTE/PELLETS CERÁMICOS PARA LA ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS-----149

5.1. INTRODUCCIÓN-----	149
5.2. OBJETIVOS-----	151
5.3. MATERIALES Y MÉTODOS-----	152
5.3.1. Preparación de la solución filmogénica-----	152
5.3.2. Producción del material adsorbente-----	152
5.3.3. Cantidad de bio-polímero adherido al Pellet mineral-----	154
5.2. RESULTADOS-----	154
5.2.1. Morfología superficial y propiedades microestructurales-----	154
5.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado un accesorio de reflexión total atenuada (FTIR-ATR)-----	155
5.2.3. Difracción de rayos-X (DRX)-----	156
5.2.4. Análisis termo- gravimétrico (TGA)-----	157
5.2.5. Estudio de la adsorción de RR195 usando matriz bio-compuesta -----	158
5.2.6. Interacciones presentes entre el colorante RR195 y la matriz bio-compuesta después del proceso de adsorción-----	160
5.2.7. Isothermas de Adsorción-----	161
5.2.8. Parámetros termodinámicos-----	164
5.2.9. Cinéticas de Adsorción Matriz Bio-Compuesta-----	166
5.2.10. Efecto de Iones Competitivos en el Proceso de Adsorción -----	168
5.2.11. Desorción y regeneración de la matriz bio-compuesta-----	169
5.3. CONCLUSIONES PARCIALES-----	170

6. ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO USANDO MATRICES BIO-COMPUESTAS DE QUITOSANO RETICULADO IÓNICAMENTE/PELLETS CERÁMICOS-----172

6.1. INTRODUCCIÓN-----	172
6.1.1. Ensayos continuos de adsorción en columna de lecho fijo-----	172
6.2. OBJETIVOS-----	176
6.3. MATERIALES Y MÉTODOS-----	177
6.3.1. Ensayo continuo de adsorción en columna de lecho fijo-----	177
6.3.2. Análisis de los experimentos de adsorción en columna de lecho fijo-----	178
6.4. RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN-----	180
6.4.1. Efecto de la altura del empaquetamiento-----	183
6.4.2. Efecto de la Concentración de alimentación-----	184
6.4.3. Efecto del caudal volumétrico de alimentación-----	185
6.5. MODELOS MATEMÁTICOS PARA ANALIZAR LA CURVA DE RUPTURA 163	
6.5.1. Modelo de Bohart-Adams-----	186
6.5.2. Modelo de Thomas-----	188
6.5.3. Modelo de Yoon-Nelson-----	189
6.5.4. Modelo de Yan-----	190
6.5.5. Análisis estadístico-----	192

6.5.6. Resultados del modelado matemático de las curvas de ruptura-----	192
6.5.7. Modelo de tiempo de servicio de una altura de lecho (BDST)-----	201
6.6. CONCLUSIONES PARCIALES-----	206
CONCLUSIONES GENERALES-----	208
REFERENTES DE INFORMACIÓN-----	213
APENDICE-----	228

ABREVIATURAS

ANOVA	Análisis de varianza
AO	Ácido oxálico
API	American Petroleum Institute
ATR	Reflexión atenuada total
BDST	Modelo de tiempo de servicio de una altura de lecho
BS	BackScattering
C/F	Coagulación/floculación
CI	<i>Colour Index International</i> (Índice de color internacional)
CL	Longitud relativa de la zona clarificada
CMC	Concentración micelar crítica ()
CP	Coagulantes de naturaleza polimérica
CPI	Corrugated Plate Interceptor
DAF	Flotación con aire disuelto
DCCR	Diseño central compuesto rotatable
DE	Desviación estandar
DECC	Departamento de Energía y Cambio Climático
DQO	Demanda química de oxígeno
D-R	Dubinín-Radushkevich
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Detector de rayos-X
ELP	Efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo
EPA	Agencia para la protección ambiental de los estados unidos
EQ	Hidrogeles esféricos de quitosano
EqO	Hidrogeles esféricas de quitosano reticulado iónicamente
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
IC	Intervalo de confianza al 95%
MAPE	Error porcentual absoluto medio
MF	Micro-filtración
MSR	Metodología de superficie de respuesta
MSR-DCK	Modelo mixto de difusión y adsorción
MTZ	Zona de transferencia de masa
NF	Nano-filtración
OSPAR	Comisión de Oslo- París
PelIC	Pellet cerámico
PM	Peso Molecular
PPI	Parallel Plate Interceptor
PQO	Matriz bio-compuesta quitosano reticulado iónicamente/Pellet cerámicos
Ps1	Pseudo-primer orden
Ps2	Pseudo-segundo orden
PZ	Potencial-Z
QR	Quitosano reticulado adherido a la matriz cerámica
QS	Quitosano
RO	Ósmosis inversa
R-P	Redlich-Peterson
RR195	Rojo reactivo 195

SAAM	Sustancias activas al azul de metileno
SDS	Dodecil sulfato de sodio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TA	Tensiactivos
TAO'S	Tecnologías avanzadas en la oxidación
TGA	Análisis termogravimétrico
TPH	Concentración de hidrocarburos totales
UF	Ultra-filtración

NOMENCLATURA

%Bd	Biodegradación total en términos de DQO
%Bd _{SDS}	Biodegradabilidad en términos de SDS
%BS	Porcentaje de BackScattering
%DD	Porcentaje de desacetilación
%DQO	Demanda química de oxígeno residual
%e	Porcentaje error experimental
%Hc	Porcentaje de hinchamiento
%NH ₂	Concentración grupo amino en el quitosano determinados por titulación
%Rd	Porcentaje de rendimiento
%RM	Porcentaje de remoción
%RM _c	Porcentaje de remoción en la columna de lecho fijo
%TR	Turbidez residual
%TR _{Pn}	Turbidez residual obtenida en el proceso industrial que se lleva a cabo en planta
%TR _Q	Turbidez residual obtenida adicionando quitosano y dodecil sulfato de sodio
C ₀ *	Concentración de alimentación distinta a la condición inicial; modelo BDST
c _{0s}	Efecto de la concentración para determinar la viscosidad
D _{Emulsión} ⁵⁰⁰	Absorbancia a 500 nm emulsión
D _L	Coefficiente de dispersión axial
D _{Sobrenadante} ⁵⁰⁰	Absorbancia a 500 nm sobrenadante
Ŷ	Respuesta predicha por el diseño experimental
a	Pendiente determinada por el modelo BDST
a*	Pendiente del modelo BDST calculada para nueva concentración de alimentación y nueva velocidad lineal de flujo
A _{1320cm⁻¹}	Absorbancia del grupo funcional amina III determinada por FTIR
A _{1420 cm⁻¹}	Absorbancia del grupo CH ₂ determinada por FTIR
a _e	Actividad del adsorbato en solución en el equilibrio
a _M	Termino del modelo MSR-DCK
A _t	Constante de unión entre adsorbente y adsorbato en equilibrio modelo Temkin
a _Y	Parámetro exponencial del modelo de Yan
B	Constante de energía de adsorción del modelo Dubinin-Radushkevich
b	Ordenada al origen determinada por el modelo BDST
b _M	Termino que establece el aporte difusivo usando el modelo MSR-DCK
B _t	Constante del calor de adsorción modelo Temkin

b_Y	Volumen máximo de rendimiento en el proceso que produce respuesta en el proceso de adsorción (modelo Yan)
C	Concentración de adsorbato en solución
c	Constante de velocidad asociada con el transporte en la película externa
C_0	Concentración inicial de la solución de adsorbato
c_1	Constante de velocidad asociada con el transporte en la película externa primera fase
c_2	Constante de velocidad asociada con el transporte en la película externa segunda fase
C_{ad}	Cantidad de colorante adsorbido en el material
C_b	Concentración del adsorbato en punto de ruptura
C_e	Concentración del adsorbato en el equilibrio
C_f	Concentración final de adsorbato
C_S	Cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio
C_t	Concentración de colorante a un tiempo t
D	Conveniencia global, deseabilidad estadística
d	Metodología estadística de conveniencia o deseabilidad"
$D[4,3]$	Diámetro promedio de las gotas de petróleo, dependiente del volumen
D^{500}	Densidad óptica a 500 nm
$d_j (Y_j)$	Función para determinar la deseabilidad de cada respuesta
d_j	Valor de deseabilidad
$DQO_{clarificado}$	Demanda química de oxígeno del clarificado
$DQO_{emulsión}$	Demanda química de oxígeno de la emulsión
E	Energía promedio de adsorción modelo Dubinin-Radushkevich
F	Caudal volumétrico
f_{OH}	Concentración del hidróxido para determinar el porcentaje de desacetilación
f_x	Factor de conversión de DQO a SDS
J	Número de respuestas analizadas para determinar la deseabilidad
J_t	Masa total colorante adsorbido por el adsorbente
k	Constante cinética modelo MSR-DCK
k	Constante de velocidad modelo pseudo segundo orden
k_1	Constante de velocidad de pseudo-primer orden
k_2	Constante cinética de adsorción de segundo orden
k_{BA}	Coefficiente del modelo de modelo Bohart-Adams
k_{BDST}	Coefficiente de adsorción del modelo BDST
k_{CF}	Constantes cinéticas del proceso de coagulación y floculación
k_d	Número de respuestas para determinar conveniencia global
k_{D1}	Constante del modelo de difusión intrapartícula primera etapa
k_{D2}	Constante del modelo de difusión intrapartícula segunda etapa
K_F	Constante de Freundlich
k_H	Coefficiente de Huggins
k_i	Constante del modelo de difusión intrapartícula
k_k	Coefficiente de Kramer
K_L	Constante de Langmuir
k_n	Número de factores
K_P	Constante de partición en el equilibrio
k_{QS}	Coefficiente de Mark-Houwink para determinar peso molecular (Eq. 2-1)
K_{RP}	Constantes de la isoterma de Redlich-Peterson

k_S	Constantes cinéticas del proceso de sedimentación
k_T	Coefficiente del modelo de Thomas
k_{YN}	Coefficiente de adsorción de Yoon–Nelson
L	Longitud de la zona turbia en el tubo de medición
l	Longitud del capilar en el viscosímetro
L/L_T	Fracción volumétrica de la zona turbia en la muestra tratada
L_{CF}	Longitud de zona turbia en la etapa de coagulación y floculación
LO_{CF}	Longitud inicial etapa de coagulación y floculación
LO_S	Longitud inicial etapa de sedimentación
L_S	Longitud de zona turbia en la etapa de sedimentación
L_T	Longitud total de la muestra estudiada en el tubo de medición
M	Masa total del adsorbente usado en el empaquetamiento de la columna
m_0	Masa inicial del bio-adsorbente para calcular el porcentaje de hinchamiento
M_1	Masa muestra para determinar densidad de la partícula
M_3	Masa del picnómetro con la partícula y agua
M_4	Masa del picnómetro con agua
m_a	Masa de adsorbente
M_{desp}	Masa de agua desplazada por la partícula usada para determinar la densidad
M_{PQO}	Masa de la matriz bio-adsorbente
M_{QR}	Masa quitosano reticulado en la matriz bio-polimérica usada usada como relleno en la columna de lecho fijo
m_{QS}	Masa de la muestra de quitosano para determinar el porcentaje de desacetilación
m_t	Masa del bio-adsorbente después del proceso de adsorción para calcular el porcentaje de hinchamiento
n	Cantidad del adsorbato fijado en el adsorbente modelo pseudo segundo orden
n	Factor de heterogeneidad de Freundlich
N	Número de experimentos requeridos
η	Viscosidad intrínseca
n_0	Capacidad de intercambio
N_0	Capacidad dinámica de adsorción del lecho
η_0	Viscosidad del disolvente puro
n_c	Número de réplicas en el punto central
N_F	Número de puntos en cada porción en el diseño central compuesto rotatable
η_{inh}	Viscosidad inherente
$N_{0.5}$	Capacidad dinámica del lecho para $C_t/C_0=0.5$
η_r	Viscosidad relativa
η_{red}	Viscosidad reducida
η_{sp}	Viscosidad específica
O/W	Emulsión aceite/agua
pH_{IEP}	Punto isoeléctrico
Q	Capacidad de adsorción
q	Concentración del colorante en el adsorbente
q_0	Capacidad de adsorción de la columna
q_{0BA}	Capacidad de adsorción en equilibrio según modelo Bohart-Adams
q_{0T}	Capacidad de adsorción en equilibrio según modelo Thomas

q_{0Y}	Capacidad de adsorción de la columna en equilibrio según Yan
q_{0YN}	Capacidad de adsorción de la columna en equilibrio según Yoon-Nelson
Q_D	Capacidad de desorción Q_D
Q_{DR}	Capacidad máxima de adsorción del modelo Dubinin-Radushkevich
Q_e	Capacidad de adsorción del bio-adsorbente en el equilibrio
q_e	Capacidad de adsorción experimental de la columna
Q_m	Capacidad máxima de adsorción
Q_t	Capacidad de adsorción en cualquier tiempo
r	Radio del capilar en el viscosímetro
R	Contante de los gases
R^2	Coefficiente de correlación
R_L	Factor de separación isoterma de Langmuir
S	Área sección transversal
T	Temperatura
t	Tiempo
$t'_{0.5}$	Tiempo de proceso que genera un 50% de remoción modelo de Yan
$t'_{0.5}$	Tiempo de proceso que genera un 50% de remoción
t_b	Tiempo de ruptura
$t_{b0.5}$	Tiempo ruptura para $C_t/C_0=0.5$
$t_{b0.5E}$	Tiempo ruptura experimental para $C_t/C_0=0.5$
$t_{b0.5P}$	Tiempo ruptura predicho para $C_t/C_0=0.5$
t_o	Tiempo medido en el viscosímetro del disolvente puro
t_{total}	Tiempo total de proceso usando columna de lecho fijo
U	Velocidad lineal de flujo
u^*	Velocidad lineal de flujo distinta a la condición inicial, modelo BDST
u_{eq}	Equilibrio relativo de consumo usado en el modelo MSR-DCK
u	Flujo volumétrico del fluido
v	Velocidad intersticial superficial en la zona libre del lecho
V	Volumen de la solución
$V'_{0.5}$	Volumen del efluente tratado para generar un 50 % de remoción
V_{desp}	Volumen de fluido desplazado para determinar peso molecular
V_P	Volumen de una partícula (matriz bio-adsorbente)
V_{PQO}	Volumen del lecho relleno en la columna
W	Cantidad total de colorante que circulo en la columna
x	Punto de inflexión menor según el método gráfico de la primera derivada para determinar el porcentaje de desacetilación
$X_{clarificado}$	Longitud de la zona clarificada
$X_{emulsión}$	Longitud de la emulsión sin desestabilizar
x_f	Valor del punto central
X_{QS}	Variable independiente en términos de quitosano para describir modelo cuadrático
X_{SDS}	Variable independiente en términos de dodecil sulfato de sodio para describir modelo cuadrático
y	Punto de inflexión mayor determinado según el método gráfico de la primera derivada para determinar el porcentaje de desacetilación
y_{cal}	Valor calculado por el modelo
y_{exp}	Valor experimental

$Y_j(x_i)$	Respuesta de cada uno de los parámetros evaluados para determinar la deseabilidad
Z	Altura de la columna
z	Coordenada axial
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía
ΔS	Entropía

LETRAS GRIEGAS

α	Coeficiente de Mark-Houwink para determinar peso molecular
α_{BA}	Parámetro del modelo de Bohart-Adams
α_{CF}	Fracción inicial de la zona de coagulación y floculación
$-\alpha_D$	Puntos centrales y axiales negativos que se asignan en el diseño central compuesto
α_D	Puntos centrales y axiales positivos que se asignan en el diseño central compuesto
α_E	Constante de velocidad inicial del proceso modelo cinético Elovich
α_{RP}	Constante isoterma Redlich Peterson
α_S	Fracción inicial de la zona sedimentada
β_{BA}	Parámetro del modelo de Bohart-Adams
β_E	Constante de desorción durante cualquier momento modelo cinético Elovich
β_{RP}	Exponente isoterma Redlich Peterson
β_i	Coeficientes del modelo cuadrático de segundo orden, el subíndice $i = 1$ para SDS y 2 para QS
γ_e	Coeficiente del adsorbato en solución que se encuentra en equilibrio.
γ_s	Coeficiente de actividad del adsorbato adsorbido
δX	Unidad de cambio
ϵ	Porosidad de la columna
ϵ	Potencial de Polanyi
\mathcal{E}	Sitios activos
ξ_i	Factor sin codificar
ρ_L	Densidad del lecho fijo
ρ_p	Densidad de las partículas de adsorbente
τ	Tiempo modelo MSR-DCK
τ_{YN}	Tiempo requerido para retener el 50% del colorante que ingresa a la columna (modelo de Yoon-Nelson)
χ^2	Parámetro estadístico chi-cuadrado

Capítulo 1



1. TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIALES UTILIZANDO QUITOSANO, UN BIOPOLÍMERO OBTENIDO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA PESQUERA

1.1. EL AGUA, USOS Y EFECTOS.

Como se sabe el agua es uno de los recursos esenciales para el desarrollo de las diferentes actividades biológicas de los seres vivos incluyendo a los humanos. El agua es el principal soporte de los mecanismos físico-químicos de la vida (reacciones, intercambio de iones y gases). La cantidad total de agua del planeta se estima en 1386 millones de km³ (Water Science School, 2018). De ellos el 97% se encuentra en los océanos mientras que alrededor de 2% se encuentra inmovilizada en los casquetes polares y nieves eternas. Alrededor del 0.6% se encuentra como agua subterránea que es el reservorio más grande y accesible de agua dulce, el 0.01% en lagos y ríos y 0.001% en la atmósfera, por lo cual el total de agua dulce utilizable representa tan solo el 0.01% (aproximadamente 200000 km³) (Shiklomanov, 2000). La demanda de agua se incrementa permanentemente debido al crecimiento continuo de la población y la urbanización. La cantidad de agua disponible para consumo humano se estima en 12500-14000 km³/año pero debido al rápido crecimiento de la población los números per cápita por año han decrecido a valores < 7000 km³/año en la actualidad (WHO, 2018).

La relación global entre disponibilidad y consumo de agua indica que si la distribución fuera uniforme no existirían problemas de aprovisionamiento. Sin embargo, la distribución de los recursos hídricos y la densidad de población son desparejas; Asia y el Oriente medio tienen el 60% de la población global y sólo el 36% de agua dulce aportada por afluentes de ríos, mientras que Sudamérica posee el 6% de la población y el 26% del aporte fluvial. Se estima que para el 2025, 3000 millones de personas estarán en la categoría de escasez-estrés hídrico (disponibilidad < 1000-1700 m³ per. capita/año), la Fig.1-1 muestra la proyección para el 2025 en términos de estrés hídrico.

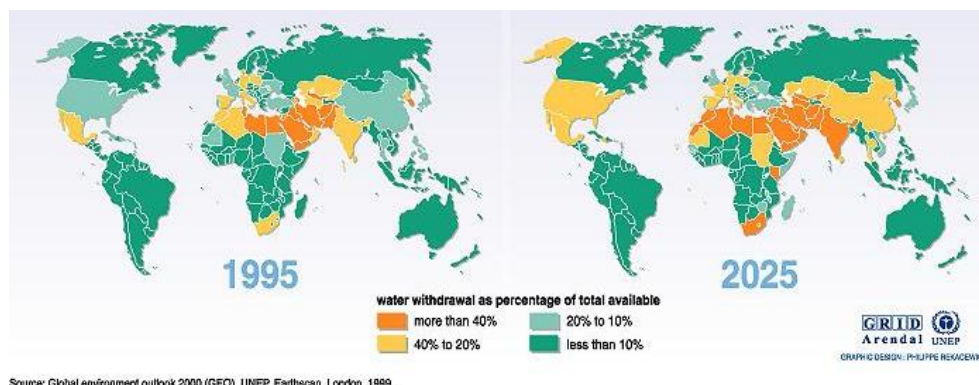


Figura 1-1. Estrés y escasez hídrica: proyección para el 2025

Se prevé que en 2030 el mundo tendrá que enfrentarse a un déficit mundial del 40% de agua (2030 Water Resources Group, 2009), esto se debe a que las fuentes de agua continuamente se ven afectadas por la contaminación y el cambio climático. Otro problema consiste que el saneamiento de este recurso en la mayoría de los lugares es inadecuado. La suma de estos problemas generan que las personas se enfrenten a múltiples desafíos relacionados con las condiciones de salud como la desnutrición (WWAP, 2019). El estrés hídrico, incluido el acceso insuficiente a los servicios de agua y saneamiento, se ha asociado con problemáticas sociales (WWAP; 2019; Miletto, y col., 2017).

Una de las fuentes de agua potable son las aguas subterráneas (acuíferos), las cuales abastecen de agua potable por lo menos al 50% de la población mundial y representan el 43% de toda el agua utilizada para el riego a nivel mundial; 2500 millones de personas dependen exclusivamente de los recursos de aguas subterráneas para satisfacer sus necesidades básicas diarias de agua (UNESCO, 2015) por esa razón este tipo de fuente se ve altamente afectado debido al consumo.

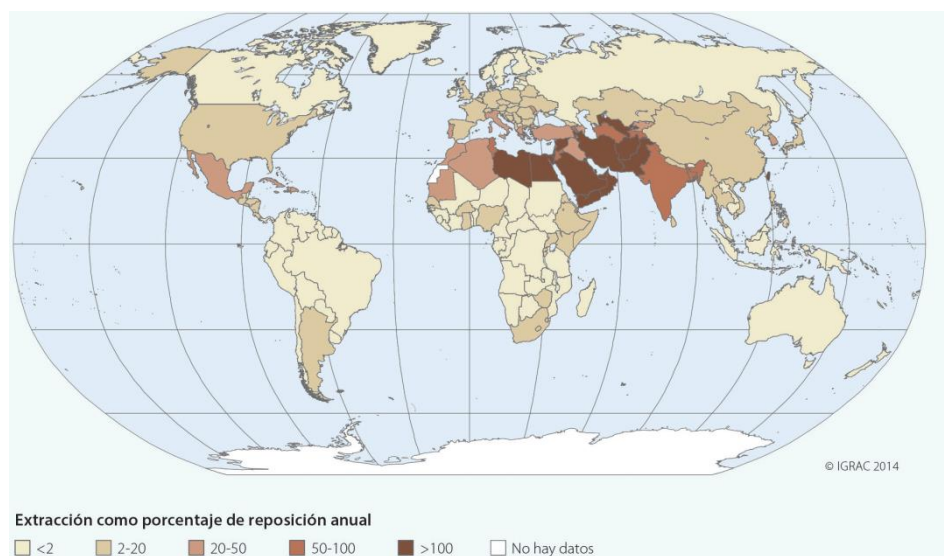


Figura 1-2. Explotación de las aguas subterráneas. (WWAP, 2016)

A nivel mundial el sector agrícola es el que consume mayor cantidad de agua (67% de la extracción total y 86% del consumo); a éste le sigue el industrial y doméstico (el 20 % es destinado para la generación de electricidad distribuido en plantas hidroeléctricas y energía nuclear). Se estima que para el 2025, el consumo de agua en los sectores agrícola, industrial y uso doméstico crecerán 1.2, 1.5 y 1.8 veces, respectivamente.

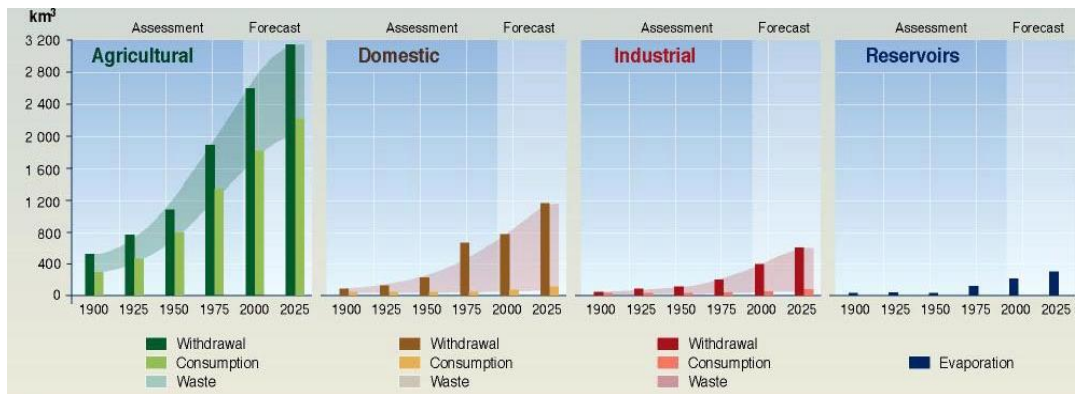


Figura 1-3. Evolución del uso del agua por sector. (UNEP, 2008)

Aparte del factor cuantitativo sobre la abundancia del agua, hay que considerar el cualitativo que puede ser todavía más complejo: aunque la cantidad del recurso puede ser más o menos constante, al aumentar la población el suministro disminuye en términos de calidad por la contaminación de ríos y lagos. Esta situación se agrava en las ciudades densamente pobladas con insuficiente provisión de agua potable y tratamiento de efluentes cloacales, caso muy frecuente en los países en desarrollo. Actualmente se estima que la contaminación del agua afecta alrededor de 1200 millones de personas (WHO, 2018) y contribuyen al deceso de la población.

Existen diferentes tipos de contaminación del agua, estos pueden ser causados por:

- Contaminación biológica:** La contaminación biológica de las aguas incluye 4 grandes grupos de agentes infecciosos: virus, bacterias, protozoos y vermes parásitos. Los virus entéricos más importantes son los enterovirus (ej. polio), rotavirus, reovirus, parvovirus, adenovirus y el virus de la hepatitis A. La ocurrencia de enfermedades virósicas de origen hídrico a menudo pasa desapercibida porque los métodos de detección de virus no son suficientemente sensibles, las infecciones entéricas de origen viral a menudo no son aparentes o no se manifiestan por varios meses o años (latencia) y porque una vez introducido en la población, el contacto persona-persona es la forma dominante de transmisión, enmascarando el rol del agua.

Entre las bacterias, el género *Salmonella* genera fiebres entéricas, gastroenteritis aguda. Otras bacterias que producen fiebre, gastroenteritis y diarrea son *Campylobacter jejune*, *Yersinia enterocolítica*, ciertas cepas de *Escherichia coli* (enterotoxigénico) y especialmente el *Vibrio cholerae* que es el único microorganismo enteropatógeno capaz de producir epidemias como los brotes de cólera ocurridos en Bolivia, Paraguay y Noreste Argentino. El agua contaminada es el modo de transmisión más común.

- **Contaminación química:** Este tipo de contaminación debe a la presencia de diferentes compuestos en el agua producto de la industrialización. Existe muchas actividades humanas que generan un amplio espectro de compuestos que afectan los cursos de agua, entre estos se puede nombrar la industria petroquímica, la farmacéutica, el abuso de fertilizantes, pesticidas, herbicidas e insecticidas, el procesamiento de papel, telas, cueros, metales y la fabricación de envases. Existen diferentes tipos de clasificación de contaminantes químicos, entre la más usada es la de contaminantes convencionales, la de micro-contaminantes y contaminantes emergentes. La agencia para la protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) generó un listado de peligrosidad (básicamente actividad mutagénica, carcinogénica y teratogénica). Entre ellos se encuentra compuestos orgánicos (solventes, plaguicidas, bifenilos policlorados, fenoles, hidrocarburos aromáticos, colorante, etc.) y metales como el mercurio que contamina el agua por causa de las actividades minera o el arsénico que se encuentra por causas biogeoquímicas. Las principales fuentes de contaminantes químicos son las refinerías de petróleo, petroquímicas e industrias de síntesis orgánica, fábricas de laminado de acero, plantas de conversión de coque, industrias textiles y productoras de papel.

1.1.1. Uso y consumo del agua en Argentina

Argentina presenta una distribución desigual de sus recursos hídricos, con dos tercios de su territorio constituido por regiones áridas y semiáridas (Academias Nacionales de Ingeniería, Ciencias Económicas y Ciencias Exactas, 2011) y sólo un tercio rico en acuíferos, fundamentalmente superficiales, que representan 84% de las disponibilidades hídricas del país. Argentina posee una cantidad de agua mayor a los 20000 m³/habitante. Sin embargo, a pesar de la importante oferta global de agua, y dada su concentración en la región que integra la cuenca del Río de la Plata, se presentan grandes desbalances entre las demandas potenciales y la disponibilidad, en amplias regiones del país. Es así que el crecimiento del consumo industrial y productivo con efluentes volcados sin tratamiento, y el desarrollo desorganizado de importantes asentamientos poblacionales marginales, determinan un considerable grado de deterioro del recurso hídrico, como consecuencia de su inadecuada explotación, del volcado y/o infiltración de todo tipo de sustancias contaminantes. En la Fig.1-4 se muestra la escasez mundial de agua donde se evidencia que parte de la Argentina presenta problemas.

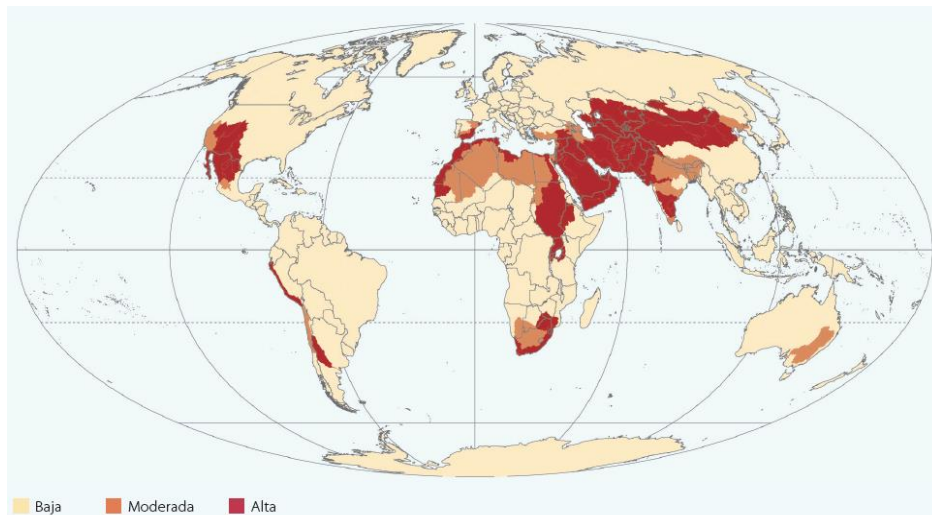


Figura1-4. Distribución mundial de la escasez de agua por cuenca hidrográfica basada en el consumo de agua (FAO, 2011)

Partiendo que existe una demanda continua de recursos hídricos, es importante generar las estrategias tecnológicas adecuadas para: (i) el tratamiento de efluentes industriales y (ii) la potabilización el agua para el consumo humano y actividades agrarias. Para el caso del tratamiento industrial de los efluentes líquidos existen diferentes metodologías, donde el objetivo es lograr una eficiente remoción de contaminantes. Estas metodologías se basan en tratamientos físicos, fisicoquímicos y biológicos; no existe un solo tipo de tratamiento ya que industrialmente se aplica una serie de etapas consecutivas, dependiendo del tipo de actividad industrial y la composición del efluente. Esto determina la calidad del agua que se dispondrá en los cuerpos hídricos adyacentes a las industrias.

Hay que tener en cuenta que la tendencia es generar actividades industriales con niveles bajos o casi nada de efluentes líquidos, los cuales no se dispondrán en los cuerpos de agua, evitando problemas de saneamiento ambiental a largo plazo. Por lo tanto los tratamientos de remoción de contaminantes deben ser más eficientes ya que esta tendencia plantea que el agua generada por las actividades debe reutilizarse en las líneas de producción y sanitarias.

En lo que corresponde a la problemática actual en el contexto donde se desarrolla este trabajo de investigación (CIDCA, Fac. Ciencias Exactas- Universidad Nacional de La Plata) en la ciudad de La Plata hay que tener en cuenta que existen diferentes problemáticas relacionados con la gestión y saneamiento del agua. El gran la Plata es una zona conformada por la ciudad de la Plata, Ensenada y Berisso, es una zona pampeana de alto grado de antropización, donde cinco cuencas de arroyos drenan al Río de la Plata. El Gran La Plata cuenta con 799523 habitantes (INDEC), posee una amplia actividad petroquímica, agrícola e industrial, actividades que intervienen en uso del agua.

Esta zona ha experimentado una serie de eventos que demuestra el interés por parte

de varios actores sociales y científicos en materia de remediación ambiental y gestión del agua; posiblemente el más importante se centra en las inundaciones del 2 de abril del 2013, en la cuales alrededor de 350000 personas quedaron afectadas (Bozzano y Canaveri, 2018). Desafortunadamente este suceso mostro una grave situación en cuanto al impacto ambiental que las cuencas hídricas del gran La Plata experimenta.



Figura 1-5. Inundación del 2 de abril de 2013.(Bozzano y Canaveri ,2018)

El área geográfica donde se encuentra instalada la Refinería YPF (Fig. 1-6) en los alrededores de La Plata se trata de un territorio de vulnerabilidad ambiental (Bozzano y Canaveri, 2018) esta zona es una planicie querandina, naturalmente desfavorable debido a la acumulación fluvial proveniente de la desembocadura de los afluentes del Río de la Plata, por lo tanto la concentración de los diferentes efluentes contaminados en los arroyos circundantes a esta son evidentes.



Figura 1-6. Planta de refinería YPF la Plata y alrededores, Bozzano y Canaveri (2018)

Además de la refinería los cursos de agua que pasan por la zona son afectados por el vertido de efluentes líquidos con alto grado de hidrocarburos, agroquímicos, colorantes,

metales pesados (Jurado y Bidegain, 2006) los cuales pueden filtrarse a los acuíferos (agua subterránea) afectando la calidad de los recursos hídricos.

Un caso puntual sobre la falta de gestión hídrica se puso en evidencia por los ciudadanos cerca al Arroyo del Gato específicamente en la localidad de Ringuelet donde una empresa papelera disponía los efluentes con presencia de colorantes al cuerpo de agua sin tratamientos de remoción de contaminantes (Pfeifauf, 2018) (Fig.1-7). Por todas estas razones este trabajo de tesis doctoral se centra en el estudio de alternativas no convencionales para la remoción de distintos tipos de contaminantes.



Figura 1-7. Imágenes de los efluentes generados por industria papelera y dispuesta en el Arroyo del gato (Pfeifauf, 2018)

1.1.2. Efluentes emulsionados de la industria de los hidrocarburos

En toda la línea productiva de los hidrocarburos, desde la explotación, el transporte y la refinación la cantidad de agua que se consumen es elevada, esto genera grandes volúmenes de efluentes contaminados con presencia de emulsiones estables conformadas por una fase dispersa oleosa de petróleo y una fase continua de agua (Coelho y col., 2006). Los efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo (ELP) son sistemas complejos conformados por petróleo/agua y compuestos derivados de la refinación del crudo (compuestos orgánicos como benceno, tolueno, fenol, hidrocarburos saturados e insaturados, etc), metales pesados, tensioactivos, entre otros, por lo cual el tratamiento de este tipo de efluentes es complejo y genera un reto.

Coelho y col., (2006) informaron que el volumen de ELP generados durante el procesamiento es de 0.4–1.6 veces la cantidad del crudo procesado, por lo cual si el rendimiento global en la producción de barriles de petróleo refinado es de 84 millones de por día, se genera un total de 33.6 millones por día de barriles de ELP (Doggett y Rascoe, 2009).

Se estima que la demanda mundial de petróleo durante las próximas dos décadas se eleve a 107 millones de barriles por día; la dependencia de los hidrocarburos generada por

la sostenibilidad energética se mantendrá por lo menos hasta el 2030, ya que se estima que hasta ese año este sector genere el 32% del suministro mundial de energía (Doggett y Rascoe, 2009; Marcilly, 2003) por lo cual el panorama a nivel ambiental indica que los efluentes de la industria petrolera continuarán generándose representando un grave peligro tóxico para el medio ambiente. Los ELP puede variar mucho dependiendo del tipo de crudo procesado y el proceso de refinación (Saien y Nejati, 2007).

Generalmente los contaminantes principales son los compuestos aromáticos policíclicos, estos son tóxicos y tienden a ser muy persistentes en el medio ambiente (Mrayyan y Battikhi, 2005). Los ELP se caracterizan por tener una carga orgánica alta, esto exige un alto consumo en el oxígeno disuelto por parte de los microorganismos degradadores por causa de los procesos de oxidación. Esto genera que disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en el medio acuoso, afectando negativamente los procesos biológicos naturales. Este tipo de reacciones generan reacciones bioquímicas en sistemas anaeróbicos que producen colores y olores desagradables en el agua (Attiogbe y col., 2007).

Otra de las razones por las cual es importante tratar los ELP es por las características de los hidrocarburos; el petróleo y sus derivados tienden a agregarse obstruyendo tuberías de drenaje y alcantarillado, causando deterioro en las líneas de alcantarillado que posteriormente disponen los efluentes a cuerpos de agua adyacentes a las refinerías (Xu y Zhu, 2004). Los ELP afectan las operaciones unitarias en plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo tanto es importante el tratamiento en etapas iniciales.

Los ELP se caracterizan por tener también altos contenidos de compuestos fenólicos, estos son extremadamente tóxicos, además su bio-degradación es lenta generando procesos de bio-acumulación (Abdelwahab y col., 2009). Los compuestos nitrogenados y azufrados son altamente tóxicos, estos se encuentran en forma de amonio y ácido sulfhídrico (Altaş y Büyükgüngör, 2008). El alto contenido de ácido sulfhídrico en el agua genera disminución del oxígeno disuelto (Poulton y col., 2002), por lo cual la vida acuática se ve afectada generando mortalidad en peces (Altaş y Büyükgüngör, 2008). Todas estas razones incentiva la posibilidad de plantear nuevas alternativas de tratamiento de efluentes emulsionados de la industria de los hidrocarburos. En el caso de Argentina la Autoridad Nacional del Agua establece que el límite permitido de descarga de agua a cuerpos de agua es $< 30 \text{ mg.L}^{-1}$.

Una de las estrategias más usadas para el tratamientos de los ELP la aplicación de métodos fisicoquímicos, siendo los procesos de coagulación/floculación (C/F) los más importantes (Diya'uddeen y col., 2011). El proceso de C/F consiste en la adición de un coagulante, produciendo la neutralización de la capa superficial de coloides o la fase dispersa de las emulsiones generando la desestabilización o desestabilización. Después

de este proceso se presenta la floculación, en la cual las partículas desestabilizadas se agregan formando o flóculos que sedimentan (Yang y col., 2016).

Generalmente entre los coagulantes empleados se encuentran sales inorgánicas como sulfato de hierro o aluminio y poli-cloruro de aluminio; la principal desventaja de estos compuestos es la producción de grandes volúmenes de lodos tóxicos (Huang y Chen, 1996). Además en la región clarificada existe posibilidad de la solubilización de especies químicas como sales de aluminio las cuales producen efectos neurodegenerativos (Ahmad y col., 2006; Bondy, 2016). Otro tipo de coagulantes son los de naturaleza polimérica (CP). Un ejemplo de los CP son las poliacrilamidas que presentan como desventaja la toxicidad de los monómeros residuales (acrilamida y etilenimina) que no reaccionan en la C/F o que quedan libres en los procesos de hidrólisis; dichos compuestos son peligrosos y producen efectos neurotóxicos (Dao y col., 2016).

Teniendo en cuenta que los compuestos usados convencionalmente para el tratamiento de este tipo de efluentes no responden a la sostenibilidad ambiental, una estrategia alternativa es utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente y la salud humana por lo tanto el uso de bio-floculantes es una estrategia interesante y amigable con el medio ambiente.

1.1.3. Colorantes sintéticos presentes en efluentes líquidos

Los colorantes son compuestos químicos que interactúan con las superficies de fibras naturales o sintéticas como las telas o el papel para impartir color. La mayoría de las moléculas de los colorantes son complejas estructuras orgánicas las cuales estructuralmente están adecuadas para resistir diferentes factores como los detergentes o la radiación UV provocada por los rayos solares. Los colorantes sintéticos son ampliamente utilizados; dentro de estos se encuentra la producción textil (Sokolowska-Gajda y col., 1996), la industria papelera (Ivanov y col., 1996), curtido de cuero (Kabdaşlı y col., 1999), procesamiento de alimentos, plásticos, cosméticos, Industrias del caucho y la impresión (Yagub y col., 2014). Los efluentes con presencia de este tipo de compuestos generan grandes problemas debidos que por su naturaleza son compuestos recalcitrantes. La presencia de color en ecosistemas acuáticos genera la reducción de la penetración de la luz del sol afectando la actividad fotosintética, además dichos compuestos por las condiciones del medio acuático tienden a reducirse generando compuestos cancerígenos.

Se conocen más de 100000 moléculas de colorantes comerciales; la información sobre éstos así como su composición, estabilidad química y clasificación se referencia en el *Colour Index International* (CI; en español índice de color internacional). La producción industrial de colorantes se estima en más de 7×10^5 toneladas al año (Sen y col., 2011) de los cuales la industria textil usa unas 10.000 toneladas al año. De estas aproximadamente

100 toneladas se descargan en las corrientes de agua (Yagub y col., 2012) generando o problemas ambientales. Hay varios modos de clasificación de los colorantes comerciales, estos se basan en términos de estructura, color generado y métodos de aplicación (Yagub y col, 2014), las Tablas 1-1 y 1-2 muestra la clasificación de los colorantes sintéticos según la estructura química y en la forma en como interactúa con el material para generar el proceso de teñido.

Tabla 1-1. Clasificación de los colorantes con respecto a la estructura química

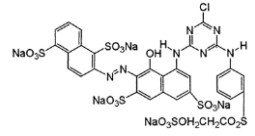
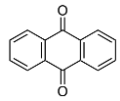
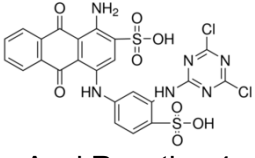
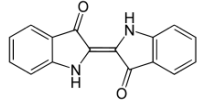
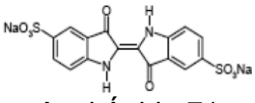
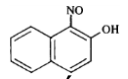
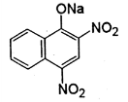
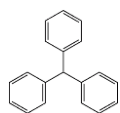
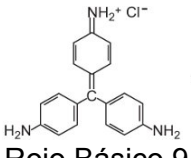
Clase	Cromoforo	Ejemplo
Azo colorante	-N=N-	 <p>Rojo Reactivo 195</p>
Antraquinona		 <p>Azul Reactivo 4</p>
indigoides		 <p>Azul Ácido 71</p>
Nitroso	$R-N=O$	 <p>Verde Ácido 1</p>
Nitro	$R-N^+ \equiv O^-$	 <p>Amarillo Ácido 24</p>
Trifenilmetano		 <p>Rojo Básico 9</p>

Tabla 1-2. Clasificación de los colorantes con respecto la forma en como interactúa con el material para generar el proceso de teñido

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Clasificación Química
Ácido	Lana, nylon, seda, tintas, cuero y papel	Baño neutro a ácido	Antraquinona, xanteno, azo, nitro y trifenilmetano
Básico	Tintas, papel, poliacrilonitrilo, nylon tratado y poliéster	Baño ácido	Hemicianina, azo, cianina, azina difenilmetano, xanteno, triarilmetano, Acridina, antraquinona y oxazina
Directo	Nylon, rayón, papel, cuero y algodón	Aplicado baño neutro o poco alcalino con presencia de electrolitos	Ftalocianina, azo, oxazina y estilbeno
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato, y plásticos	Termo fijado (Dispersiones acuosas a alta temperatura) o métodos de presión a de baja temperatura	Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro y estirilo
Reactivo	Lana, algodón, seda y nylon	El sitio activo en el tinte reacciona con el grupo funcional en la fibra para colorear covalentemente bajo la influencia del calor y el pH	Antraquinona, formazan, talocianina, azo, oxazina y básica
Tintes de tina	Lana y algodón	Colorantes insolubles en agua solubilizados por goteo en bisulfito sódico	Indigoides y antraquinona

Otra clasificación que suele usarse es según la carga aniónica en solución, por lo cual pueden ser colorantes catiónicos (todos son básicos), aniónicos (directos, ácidos y reactivos) y no iónicos (dispersos). Con respecto a las características de color que los colorantes generan, se puede decir que los básicos y reactivos tienen una alta intensidad y son muy visibles incluso concentraciones bajas (Banat y col., 1996), además muchos de estos compuestos son complejos con presencia de cromo haciéndolos cancerígenos (Zaharia y Suteu, 2012). Los azo compuestos son tóxicos debido a la presencia de aminas tóxicas en los efluentes (Zaharia y Suteu, 2012), además este grupo se caracteriza por ser químicamente estable por lo cual tiene poca bio-degradabilidad.

Debido a sus efectos tóxicos, los colorantes han generado mucha preocupación con respecto su uso, se ha informado que causa mutagénesis, rupturas cromosómicas, carcinogénesis y problemas respiratorios. Por estas razones en este trabajo de tesis se ha elegido analizar la eliminación de colorantes azoicos. Los colorantes azoicos se caracterizan por poseer grupos azo ($-N=N-$) los cuales son cromóforos, además tienen en su estructura grupos sulfonatos ($R-SO_3^-$), la presencia de estos últimos le confieren características aniónicas en solución; esta característica le da la posibilidad de poder generar interacciones con adsorbentes para poder realizar el proceso de remoción. Varios colorantes azoicos causan daños en el ADN que pueden conducir a la génesis de tumores malignos; esto incluye a algunos de los derivados de los procesos de degradación causando la aparición de células cancerígenas (Zaharia y Suteu, 2012).

La eliminación de este tipo de moléculas en los recursos hídricos se realiza por medio de diversos métodos como la adsorción, coagulación, tecnologías avanzadas en oxidación y la separación por membranas (Gupta y Suhas, 2009), la Tabla 1-3 muestra un resumen de las principales técnicas usadas.

La adsorción es uno de los procesos más efectivos de tratamiento de aguas residuales producidas por las actividades industriales (Kant, 2012). La adsorción es un fenómeno de superficie que consiste en la interacción entre compuestos (adsorbatos) presentes en un medio líquido o gaseoso y un material sólido llamado adsorbente (Dubinin y Radushkevich, 1947). Esta es una de las metodologías más usadas para poder lograr la separación de diferentes contaminantes y se basa en las interacciones específicas que el material adsorbente genera con el adsorbato. Las propiedades de adsorción dependen de varios factores tales como la morfología y microestructura del adsorbente, la estabilidad térmica, las propiedades fisicoquímicas (punto isoeléctrico, cristalinidad, composición química de la superficie) y la hidrofiliidad.

Muchas industrias textiles utilizan carbón activado para el tratamiento de este tipo de efluentes, pero debido a sus costos y la elevada huella de carbono que genera su producción, surge la necesidad de generar alternativas. Existen muchos adsorbentes de bajo costo derivados de materiales naturales como residuos agroindustriales con características ligno-celulósicas y derivados de los sub-productos de las industrias alimenticias como el quitosano.

Hay varios tipos de sistemas para estudiar los procesos de adsorción, entre los cuales se destaca los ensayos estáticos o tipo *batch* y los ensayos dinámicos o de lecho fijo (Volesky y Holan, 1995). Los ensayos de lecho fijo con flujo continuo en columnas son comúnmente utilizados en la industria, mientras que los métodos tipo *batch* se prefieren a escala de laboratorio porque experimentalmente son sencillos de desarrollar permitiendo analizar aspectos importantes como la naturaleza y factibilidad del proceso de adsorción,

Generalmente antes de plantear los ensayos dinámicos es necesario evaluar el performance de adsorción por medio de ensayos estáticos.

Tabla 1-3. Principales métodos usados para la remoción de colorantes.
Adaptada de Yagub y col., 2014

Métodos	Ventajas	Desventajas
Métodos Químicos		
Procesos de oxidación	Sencillez de aplicación	La activación del peróxido debe hacerse por algún medio
Proceso Fenton	El reactivo de Fenton es un medio químico adecuado para generar la descomposición de los colorantes	Generación de barros
Ozonización	El ozono se puede aplicar en estado gaseoso y no aumenta el volumen de aguas residuales y lodos	El proceso de efectividad es corto (20 min)
Fotoquímicos	No se producen lodos, los malos olores se reducen considerablemente	Formación de subproductos tóxicos
Hipoclorito de sodio	Acelera la ruptura de los enlaces azo	Liberación de aminas aromáticas
Degradación electroquímica	Sin consumo de productos químicos ni acumulación de lodos	Formación de subproductos
Métodos Biológicos		
Decoloración por hongos de la pudrición blanca	El proceso es por vía enzimática	La producción de enzimas puede ser inhibida
Cultivos microbianos	Descolorización en entre 20-30 h	Si no existe un proceso anaerobio la degradación no se realiza
Adsorción por biomasa microbiana	Especificidad de interacciones entre colorante y biomasa	No efectivo para la mayoría de colorantes
Sistemas anaerobios de bio-remediación	Todos lo azo compuestos son degradados completamente	La descomposición anaeróbica produce metano y sulfuro de hidrógeno
Métodos físicos		
Adsorción	Buena remoción para amplia gama de colorantes	Si se usa materiales comunes como el carbón activado el proceso es costoso
Filtración de membranas	Remueve todo tipo de colorantes	Proceso costoso, se pueden generar barros
Inercambio iónico	Regeneración constante y sencilla de las membranas	No efectivo para todos los colorantes
Irradiación	Efectiva oxidación en escala laboratorio	Requiere disolución de O ₂
Coagulación/floculación	Factibilidad económica	Alta producción de lodos

1.2. EL QUITOSANO, UN BIO-POLÍMERO CON APLICACIONES TECNOLÓGICAS

En la actualidad existe una tendencia en disminuir los polímeros sintéticos derivados de los productos obtenidos a partir de la industria del petróleo, esto se debe a que su producción y degradación en la mayoría de los casos no siempre es amigable con el medio ambiente. Por estas razones en las últimas décadas existe interés en desarrollar alternativas de polímeros amigables con el ambiente, a estos se les conoce como bio-polímeros.

Los bio-polímeros son productos que se pueden obtener a partir de organismos vivos o recursos renovables como los sub-productos de la industria alimenticia. Estos productos se han expandido debido a su origen biológico, no son tóxicos además de ser biodegradables. Dentro de los bio-polímeros más explorados y usados se encuentran los polisacáridos tales como la celulosa, almidón, quitina, quitosano, y alginato.

Partiendo de las particularidades fisicoquímicas y las propiedades que exhibe a diferencia de los polímeros sintéticos, el quitosano durante los últimos tiempos ha jugado un papel importante en la investigación aplicada (Morin-Crini y col., 2019).

Esto se debe a que tiene múltiples aplicaciones en diferentes contextos, entre estos se encuentra: la industria alimentaria y nutrición, las aplicaciones agrarias y pecuarias (agricultura, agroquímica y acuicultura, farmacia y cosmetología, salud humana (medicina, odontología), medicina veterinaria, Industria textil y papelera, aplicaciones químicas (catálisis, cromatografía) y en lo que concierne en la presente trabajo de tesis al tratamiento de aguas residuales (Davis, 2011).

El quitosano (QS) se obtiene a partir de la quitina; este polisacárido renovable es el más abundante en el ecosistema marino, además es el segundo más encontrado en toda la tierra después de la celulosa. Como es bien sabido la celulosa es el polímero estructural en las paredes celulares de las plantas, por otro lado la quitina es el polímero estructural en las células de los hongos, si bien esta es la mayor característica a nivel fisiológico, la quitina está presente en exoesqueletos de artrópodos e insectos. La celulosa y la quitina estructuralmente tienen similitudes, las dos presentan uniones tipo β -1,4 entre unidades monoméricas de glucosa en el caso de la celulosa y N-acetilglucosamina para la quitina; específicamente la quitina estructuralmente consiste en un 2-acetamido-2-deoxi-D-glucosa. Estos dos polisacáridos se utilizan industrialmente en muchas aplicaciones.

A partir de la quitina se obtiene el quitosano, que es un derivado que se caracteriza estructuralmente (Fig. 1-8) en presentar un grupo N-acetil sustituido por un grupo amino, a esto se le llama desacetilación. El quitosano es un co-polímero constituido por β -(1-4)-D-glucosamina (unidad desacetilada) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada).

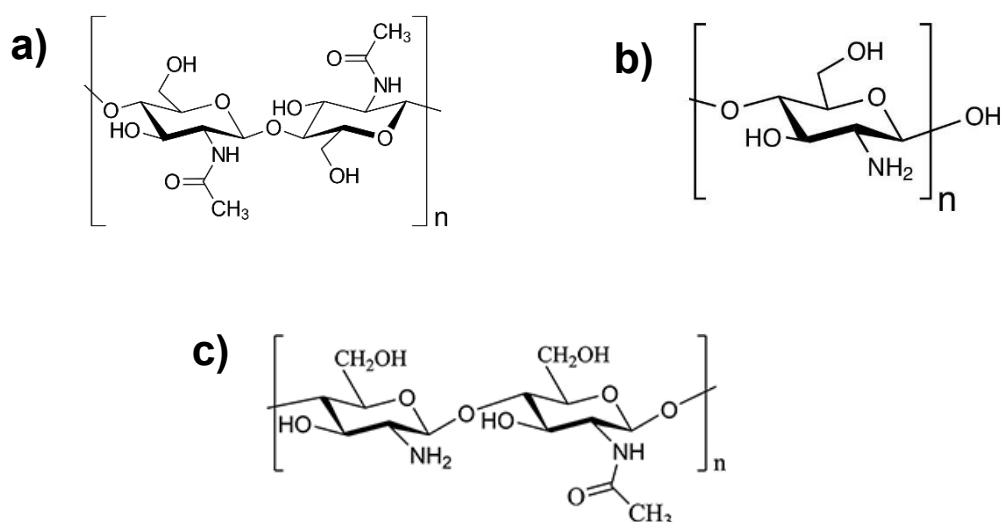


Figura 1-8. Estructura química de la **a)** quitina, **b)** unidad desacetilada del quitosano, **c)** cadena monomérica unidad desacetilada y acetilada del quitosano

Cuando se habla de quitosano se afirma que el material polimérico contiene entre un 25 al 40% menos de grupos acetilo. Por lo tanto, el quitosano comercializado industrialmente es un co-polímero caracterizado por su porcentaje de desacetilación (%DD), o sea por la cantidad de grupos acetil sustituidos por el grupo aminos (Peniche y col., 2003). Esto hace posible que otro tipo de propiedades varíen como el peso molecular lo cual también depende de la longitud de la cadena y grado de polimerización.

Tabla 1-4. Características entre la quitina y el quitosano

Producto	Características	Grado de desacetilación	Peso Molecular
Quitina	Insoluble en medios alcalinos Insoluble en ácidos orgánicos diluidos	<50 %	> 5 kDa
Quitosano	Insoluble en medios alcalinos soluble en ácidos orgánicos diluidos Diluciones Precipita en condiciones básicas	> 50 %	> 5 kDa

El quitosano se puede extraer de desechos de la industria pesquera, especialmente de exoesqueletos de crustáceos (Truong y col., 2007), esto hace que su obtención sea eco-sostenible, además en base a la línea productiva se puede recuperar otro tipo de compuestos como pigmentos (β-carotenos), proteínas, alimento para peces destinado a acuicultura y nutracéuticos beneficiosos para la salud humana (Philibert y col., 2017).

Actualmente el grupo de investigación donde se desarrolla este trabajo de tesis tiene como objetivo buscar aplicaciones del quitosano obtenido a partir de desechos de la industria generados en la provincia del Chubut especialmente en la ciudad de Puerto Madryn, todo esto para fundamentar la importancia de construir una planta que aproveche los sub-productos y así obtener quitosano producido en Argentina; hay que aclarar que actualmente no existe producción nacional de este biopolímero (Dima, 2013).

El uso de este bio-polímero para diferentes aplicaciones es un tema que ha presentado un alto crecimiento en el área de investigación; entre los años 2000 y 2017 más de cincuenta mil artículos científicos han sido publicados (Gonçalves y col., 2019). Esto justifica la versatilidad de su *performance* en diferentes campos de aplicación y la importancia como material con propiedades interesantes para la sustitución de los polímeros sintéticos.

1.2.1. Obtención de Quitosano

La fuente de quitina es extensa (organismos acuáticos, insectos y hongos), pero desde el punto de vista productivo con fines comerciales este bio-polímero se obtiene de los crustáceos por la gran cantidad de desechos que se generan como subproductos de la industria del procesamiento de productos pesqueros (Dima, 2013; Truong y col., 2007). Dentro de los crustáceos los desechos que son potencialmente usadas para la producción a gran escala de quitina y quitosano, corresponde a camarones, cangrejos, langostas, krill y algunos moluscos como los calamares. La composición de los exoesqueletos de estos crustáceos es en promedio de un 15 a 40% de quitina, 20–40% proteínas y 20–50% de carbonato de calcio (como componentes mayoritarios); además de estos existe la presencia de componentes minoritarios como pigmentos, lípidos, minerales (incluyendo metales y sales); hay que tener en cuenta que la composición varía considerablemente con las especies, calidad del exoesqueleto y la temporada estacional (Peniche y col., 2008).

La obtención de quitina (Fig.1-9) consiste en el empleo de un tratamiento fuerte alcalino (hidróxido de sodio) para la eliminación de proteínas, por lo general este paso se realiza entre 50-90°C, luego de esto existe un tratamiento ácido (generalmente ácido clorhídrico) a temperatura ambiente para la eliminación de compuestos inorgánicos como sales de carbonato y fosfato de calcio, en esta etapa las variables a tener en cuenta son la concentración de ácido, el tiempo de reacción y la temperatura para minimizar la despolimerización hidrolítica y controlar la desacetilación de la quitina, además se evita la degradación térmica (No y Meyers, 2000; Peniche y col., 2003; Percot y col., 2003).

El color es generado por la astaxantina, la cantaxantina, el astaceno, la luteína y el β -caroteno (Acosta y col., 1993), estos compuestos se eliminan usando algún agente oxidante o por medio de extracción con solventes orgánicos (Acosta y col., 1993; Peniche

y col., 2008) para el caso de uso agentes oxidantes se emplea el permanganato de potasio o hipoclorito de sodio (Kurita, 2006). La oxidación puede atacar a los grupos aminos libres e inducir a algún tipo de modificación (Acosta y col., 1993). Los pigmentos recuperados como productos secundarios poseen alto valor comercial.

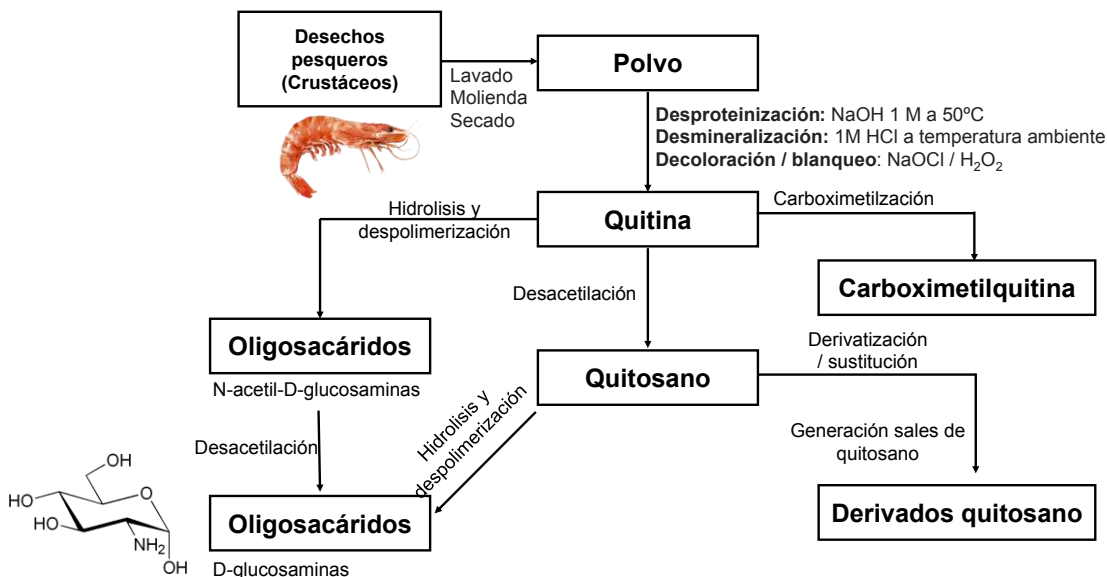


Figura 1-9. Etapas para la producción de quitina, quitosano y a algunos derivados

De todas las etapas de producción para obtener quitina, se pueden recuperar varios sub-productos con aplicaciones a nivel industrial; entre estos se encuentran los carotenoides los cuales se usan como aditivos para alimentos de peces, el carbonato de calcio se puede convertir en óxido de calcio y carbonato de sodio, las proteínas extraídas se pueden recuperar ajustando el pH de la solución a su punto isoeléctrico generando o la precipitación permitiendo que se usen como aditivo de alto grado para la formulación de alimentos concentrados de consumo animal (Morin-Crini y col., 2019); esto hace que la producción de quitina sea un relativamente sustentable y económica.

1.2.2. Producción del quitosano

La quitina purificada se convierte en quitosano mediante hidrólisis de los grupos de acetamida utilizando soluciones de hidróxido de sodio 40%-60% (V. V⁻¹) (No y Meyers 1995; Kurita 2006). El proceso de desacetilación ataca los enlaces N-acetilo. Generalmente, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de N₂ o en presencia de un captador de oxígeno para evitar la despolimerización, de esta forma se evita la degradación de la cadena polimérica obteniendo quitosanos con mayores pesos moleculares. Las condiciones de reacción específicas dependen de varios factores, como el origen de la materia prima, el tratamiento previo y el grado de desacetilación deseado. La

desacetilación de la quitina se realiza mediante procesos homogéneos o heterogéneos (Fig. 1-10).

La desacetilación homogénea se logra con concentraciones más moderadas de álcali a temperatura ambiente, los quitosanos obtenidos no muestran una dispersión a nivel de su composición a lo largo de la cadena, mientras que los quitosanos obtenidos por el proceso heterogéneo se polidispersan en términos de grado de desacetilación en las cadenas poliméricas (Kurita , 2006). El quitosano obtenido finalmente se seca generando escamas (*flakes*). Se estima que el mercado mundial de quitosano fue de más de 40000 Tn en 2018 (Philibert y col., 2017).

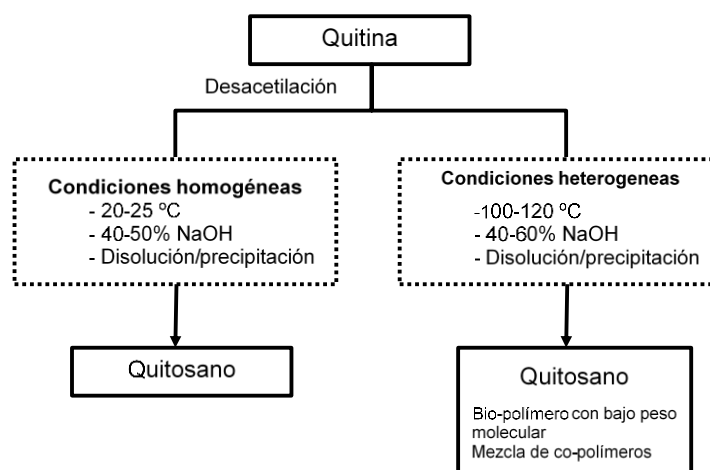


Figura 1-10 Desacetilación de la quitina usando o procesos homogéneos y heterogéneos

1.2.3. Propiedades y aplicaciones del quitosano

El quitosano presenta múltiples propiedades físico-químicas, biológicas y tecnológicas. La principal propiedad es su naturaleza catiónica a causa de la protonación de los grupos aminos a pH ácido (Muzzarelli y Muzzarelli, 2005). En la Fig.1-11 se muestra el comportamiento en soluciones acuosas con respecto al pH. En esta figura se puede observar que a $\text{pH} < 6.3$ los grupos aminos están protonados confiriendo propiedades policatiónicas, un $\text{pH} > 6.3$ los grupos aminos están deprotonados. Si el grado de desacetilación es mayor al 50% el quitosano es soluble en soluciones ácidas. Los ácidos inorgánicos usualmente empleados para disolver el quitosano son el: ácido clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico y perclórico. También se puede usar ácidos orgánicos como el ácido acético, cítrico, fórmico, láctico. De todos estos el ácido acético y fórmico son los más usados (Morin-Crini y col., 2019) .

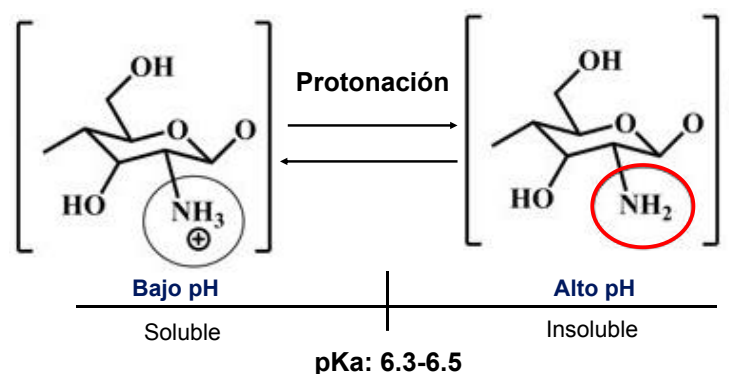


Figura 1-11. Versatilidad del quitosano en diferentes pH del medio

Al ser un polielectrolito catiónico el quitosano puede generar diferentes tipos de interacciones de naturaleza electrostáticas, esta propiedad es importante para el tratamiento de efluentes contaminados; además este bio-polímero tiene capacidades filmogénicas presentando bio-actividad con capacidades bactericidas y bacteriostáticas (Lizardi-Mendoza y col., 2016).

Actualmente el quitosano y sus derivados tienen diversas aplicaciones en diferentes presentaciones, las cuales son: Quitosano disuelto, en suspensión, partículas como esferas, resinas, geles e hidrogeles, nanopartículas, esponjas, fibras, espumas, membranas y películas, hilos nano y microscópicos. Las aplicaciones son múltiples, entre las que se destaca la medicina, la industria alimentaria, el *packaging*, la industria farmacéutica y nutracéutica, la agronomía, industria textil y papelera.

En esta tesis se exploran las aplicaciones ambientales, las cuales corresponden a la clarificación de aguas ya que este bio-polímero promueve la coagulación y floculación (Huang y Chen, 1996) , y la adsorción de contaminantes de naturaleza aniónica como los colorantes sintéticos azoicos (Crini y Badot, 2008). La producción y uso de quitosano está dominada por Japón (35% de la participación mundial), otros países son Estados Unidos, Corea del sur, China, Canadá, Noruega, Australia, Francia, Reino Unido, Polonia y Alemania (Badawy y Rabea, 2017). A continuación se muestra un resumen de las principales áreas donde se usa el quitosano.

Industria alimentaria

- Propiedades espesantes y emulsificantes.
- Bioactividades: antibacterianas.
- Propiedades filmogénicas: películas microbianas (bactericidas, fungicida); envoltura de alimentos, Películas comestibles: liberación controlada de antioxidantes, sabores o nutrientes; sustancias antimicrobianas de liberación controlada; reducción de la presión parcial de oxígeno.
- Actividades hipolipidémicas e hipocolesterolémicas: Reducción de la absorción de lípidos, ligar grasas /lípidos, reducción colesterol.
- Recuperación de material de desecho de los descartes de procesamiento de alimentos.

- Purificación del agua para consumo humano.

Referentes

Gutiérrez (2017), Han y col., 2018; Perinelli y col., 2018; Wang y col., 2018

Industria de bebidas

- Filtración y clarificación de zumos y bebidas de frutas (vinos, cerveza, té).
- Floculante natural: eliminación de turbiedad, eliminación de sólidos suspendidos y coloides.
- Des-acidificación de jugos de frutas y bebidas.
- Conservante en zumos, vinos y leche.
- Estabilizador de color como la prevención de la oxidación del color del vino.
- Agente antimicrobiano.
- Encapsulación de compuestos bioactivos: protección a la oxidación y mejorar de la biodisponibilidad de los probióticos.
- Agentes complejantes en la industria del vino: remoción de metales. Eliminación de levadura muerta.
- Purificación del agua.

Referentes

Struszczyk (2002), Chatterjee y col., (2004); Shahidi y col., (1999)

Farmacia y cosmetología

- Generación de formulaciones como excipientes de fármacos
- *Delivery* de fármacos.
- Ingrediente nutracéuticos.

Referentes

Illum y Davis (2004), Ali y Ahmed, (2018); Kato y col., (2003)

Medicina

- Administración de medicamentos: administración de antibióticos, péptidos, proteínas, vacunas.
- Antifúngico, antimicrobiano, anti-infeccioso.
- Efectos hemostáticos; mejora la coagulación de la sangre.
- Control de colesterol en sangre
- Bio-adhesivo: Piel artificial.
- Tratamiento quemaduras de piel, promueve el crecimiento de los tejidos.
- Materiales bio-compatibles y biodegradables: Uso como implantes.
- Agente antitumoral, inhibición tumoral.
- Tratamiento de la leucemia, diabetes.
- Suturas, hilos quirúrgicos, vendajes, esponjas.
- Implantes dentales, lentes de contacto

Referentes

Francis Suh y Matthew (2000); Khor (2011)

Agricultura

- Protección de las plantas
- Recubrimiento: semillas, frutas, verduras.
- Reducir el crecimiento de hongos Fito-patógenos.
- Tratamiento de suelo (nutrientes)
- Modificar las interacciones planta-microbiana.
- Liberación agroquímica controlada: Fertilizantes y agente de control biológico
- Bio-fertilizante

Referentes

Goosen (1997), Badawy y Rabea, (2016), Yin y Du (2011)

Acuicultura

- Eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos.
- Eliminación de bacterias, de amoníaco
- Formulación de comida funcional; para mejorar las propiedades de gelificación y encapsulación de compuestos bio-activos.
- Antimicrobiano, antioxidante y antioxidante.
- Reducción de estrés de las especies

Referentes

Borgogna y col., (2011); Chung, (2006)

Industria Textil

- Modificación de superficies de textiles.
- Textiles con propiedades antibacterianas.
- Generación de fibras no alergénicas
- Tratamiento de efluentes

Referentes

Belkacem y col., (2008); Kasiri, 2019

Pulpa y sector papelero

- Agente de resistencia a la humedad.
- Aditivo para mejorar propiedades mecánicas.
- Aplicación de revestimiento de superficies: papeles recubiertos con propiedades antibacterianas y antimicrobianas.
- Envases biodegradables para envoltura de alimentos.
- Envoltura y papel higiénico.
- Papel de cromatografía
- Modificación de las fibras de celulosa.
- Papel foto-cromático
- Tratamiento de aguas residuales de fabricación de papel.

Referentes

Cheba, (2011); Marín-Silva y col., (2019), Struszczuk (2002)

Química industrial

- Reactivo analítico.
- Osmosis inversa.
- Control de permeabilidad.
- Separación de disolventes.
- Separación orgánica / orgánica.
- Membranas para baterías de litio.
- Biosensores, dispositivos electroquímicos.
- Recuperación de CO₂
- Disolventes alternativos en reacciones catalíticas orgánicas.
- Papel adhesivo entre los metálicos.
- Superficies protección contra la corrosión del aluminio.
- Disolventes eutécticos profundos

Referentes

Guibal, (2005); Krajewska, (2005)

Química ambiental y remediación

- Coagulante / Floculante: clarificación del agua potable, aguas residuales.
- Adsorbente / Bio-adsorbente: recuperación de metales preciosos; quelación de metales; eliminación de colorantes; eliminación de plaguicidas, derivados del fenol, PCB y radioisótopos.
- Ultrafiltración asistida por polímeros
- Tratamiento de lodos y agente deshidratante.

Referentes

Crini y Badot (2008); Gonçalves y col., (2019); Yang y col., (2016)

1.3. OBJETIVOS DE LA TESIS

En base a los conceptos presentados, los objetivos de la presente tesis se centran en buscar alternativas para el tratamiento de diferentes tipos de efluentes contaminados por la presencia de petróleo y colorantes azoicos, utilizando quitosano como compuesto base para poder estudiar diferentes procesos de remediación ambiental: coagulación y floculación en el caso de los efluentes emulsionados con presencia de petróleo y adsorción para la presencia de colorantes.

1.3.1. Objetivos Específicos

Los objetivos específicos se han agrupado según las áreas temáticas abordadas:

A) Tratamientos de Efluentes Emulsionados de la Industria Petrolera Usando Quitosano

- Formular sistemas modelo de efluentes líquidos emulsionados de la industria del petróleo (ELP) compuesto por petróleo crudo patagónico y un agente estabilizante (dodecil sulfato de sodio, SDS).
- Estudiar la acción del quitosano (QS) y el SDS para la clarificación de ELP, determinando la turbidez residual, la longitud relativa de la zona clarificada, la demanda química de oxígeno, concentración de hidrocarburos totales y potencial-Z.
- Aplicar la metodología de superficie de respuesta y diseño central compuesto rotatable para modelar y optimizar la influencia de las dosis de QS y SDS (variables de operación) en el proceso de desestabilización.
- Optimizar las dosis de QS y SDS por medio de la técnica estadística de deseabilidad.
- Validar el modelo predictivo y desarrollar un método práctico basado en los resultados optimizados que permita la aplicación de dosis adecuadas de QS y SDS en la clarificación de emulsiones de crudo de petróleo/agua.
- Analizar la cinética de desemulsificación a partir de registros fotográficos y

mediciones basadas en el fenómeno de la dispersión estática de la luz.

- Realizar ensayos de la metodología desarrollada usando QS y SDS para el tratamiento de ELP reales provistos por la industria de petroquímica.

B) Bio-Adsorbentes no Convencionales a Base de Quitosano para la Remoción de Colorantes Sintéticos

Esta temática se divide en dos secciones con sus objetivos específicos:

Bio-adsorbentes de quitosano obtenidos a partir de coacervación en medio alcalino

- Obtener partículas esféricas de quitosano (EQ) por coacervación en medio alcalino con el fin de remover el colorante Rojo Reactivo 195 (RR195) mediante un proceso de adsorción.
- Caracterizar las EQ utilizando diferentes técnicas: potencial-Z; espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y reflexión atenuada total (ATR); microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a detector de rayos-X (EDS).
- Identificar las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N₂.
- Determinar el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EQ por medio de experimentos tipo *batch* variando diferentes condiciones experimentales (dosis del bio-absorbente, velocidad de agitación y pH de la solución).
- Obtener las isothermas de adsorción y seleccionar el mejor modelo según regresiones no lineales que describan el proceso de equilibrio a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Calcular los parámetros termodinámicos: entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS) y relacionarlos con los mecanismos de adsorción.
- Estudiar la cinética de adsorción a partir de regresiones no lineales usando diferentes modelos como: pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich, difusión intraparticular y el modelo mixto de adsorción y difusión (MSR-DCK).
- Analizar los mecanismos de adsorción y describir las interacciones presentes en el material partir de diferentes metodologías analíticas como FTIR-ATR, SEM-EDS y potencial-Z.
- Evaluar el efecto de la presencia de diferentes iones competitivos en solución

(nitrato y cloruro) en la adsorción de colorante.

- Estudiar el proceso de desorción y regeneración del bio-adsorbente mediante la aplicación de ciclos de adsorción/desorción.

Bio-Adsorbentes de Quitosano Reticulado Iónicamente

- A partir de quitosano modificado por medio de la reticulación iónica usando ácido oxálico (AO) obtener un material bio-adsorbente con características de hidrogel (EqO) para la remoción del colorante RR195.
- Caracterizar EqO utilizando diferentes técnicas: potencial-Z; espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y reflexión atenuada total (ATR); microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a detector de rayos-X (EDS).
- Identificar las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N₂.
- Determinar el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EqO por medio de experimentos tipo batch variando diferentes condiciones experimentales (dosis del bio-adsorbente y pH de la solución).
- Obtener las isothermas de adsorción y seleccionar el mejor modelo según regresiones no lineales que describa el proceso de equilibrio a partir de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Calcular los parámetros termodinámicos: entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS) y relacionarlos con los mecanismos de adsorción.
- Estudiar la cinética de adsorción a partir de regresiones no lineales usando diferentes modelos (pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich, difusión intraparticular y el modelo mixto de adsorción y difusión (MSR-DCK).
- Analizar los mecanismos de adsorción y describir las interacciones presentes en el material partir de diferentes metodologías analíticas como FTIR-ATR, SEM-EDS y potencial-Z.
- Estudiar el proceso de desorción y regeneración del bio-adsorbente mediante la aplicación de ciclos de adsorción/desorción.
- Comparar la diferencia entre en el performance de adsorción entre los hidrogeles obtenidos a partir de coacervación en medio alcalino de quitosano sin modificación (EQ) y los hidrogeles con quitosano modificado a partir de la reticulación iónica (EqO).

C) Matrices Bio-Compuestas de Quitosano reticulado Iónicamente/Pellets Cerámicos para la Adsorción de Colorantes Sintéticos

- Sintetizar una matriz bio-compuesta que implique la utilización de menos cantidad de quitosano usando pellets cerámicos de alúmina y quitosano reticulado iónicamente con AO para la remoción del colorante sintético RR195.
- Caracterizar el material usando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflexión atenuada total (ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a detector de rayos-X (EDS), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), porosimetría por intrusión de mercurio y potencial-Z.
- Determinar el porcentaje de remoción (%RM) de la matriz bio-compuesta para la adsorción del colorante RR195 variando condiciones de ensayos, (dosis del adsorbente, pH del medio).
- Estudiar el equilibrio del proceso de adsorción y modelar las correspondientes isothermas aplicando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Calcular los parámetros termodinámicos del proceso: entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS).
- Determinar la cinética de adsorción y modelar los resultados según los modelos de pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich, difusión intrapartícula y modelo mixto de adsorción y difusión (MSR-DCK).
- Evaluar el efecto de la presencia de diferentes iones competitivos en solución en la adsorción de colorante.
- Estudiar el proceso de desorción y regeneración de la matriz bio-compuesta.
- Caracterizar las interacciones y mecanismos presentes en el proceso de adsorción entre la matriz bio-compuesta y el colorante RR195.

D) Ensayos continuos de adsorción en columnas de lecho fijo usando la matriz bio-compuesta de quitosano reticulado iónicamente/pellets cerámicos

- Usar las matrices bio-compuestas de quitosano reticulado iónicamente/pellet cerámico como material adsorbente en una columna del lecho fijo para la adsorción del colorante RR195.
- Evaluar diferentes parámetros para caracterizar la eficiencia del material adsorbente en la columna de adsorción tales como la altura del empaquetamiento del adsorbente, la concentración de entrada del colorante y el caudal volumétrico.
- Utilizar diferentes ecuaciones para describir el comportamiento de la columna. Cada uno de los modelos se evaluará por medio de criterios estadísticos después de aplicar las correspondientes regresiones.

1.4. ESQUEMA GENERAL DE LA TESIS

La presente tesis doctoral está integrada por seis capítulos en los cuales se exploran los usos del quitosano como potencial bio-material para el tratamiento de aguas residuales.

En el **primer capítulo** se presenta una introducción de los principales conceptos y temas que son importantes tener en cuenta para el desarrollo teórico y experimental de los consecuentes capítulos. Dentro estos temas se enumeran las características químicas del quitosano, su medio de obtención y los usos a nivel ambiental.

El **segundo capítulo** se refiere al uso de quitosano en solución para la generación del fenómeno de coagulación/floculación de sistemas emulsionados con presencia de petróleo y dodecil sulfato de sodio, todo esto con el fin de tratar efluentes generados en la industria petrolera. En este capítulo se utilizaron herramientas estadísticas para plantear una metodología experimental de tratamiento de sistemas modelo de efluentes emulsionados con presencia de crudo; dicha metodología fue validada experimentalmente. Se caracterizó el performance de acción del quitosano por medio del uso de la técnica de retrodispersión de luz, lo cual permitió estudiar la cinética del proceso.

En el **tercer capítulo**, se presenta la metodología general usada para los ensayos de adsorción empleando materiales bio-adsorbentes desarrollados en base a quitosano para el tratamiento de efluentes con la presencia de colorantes sintéticos.

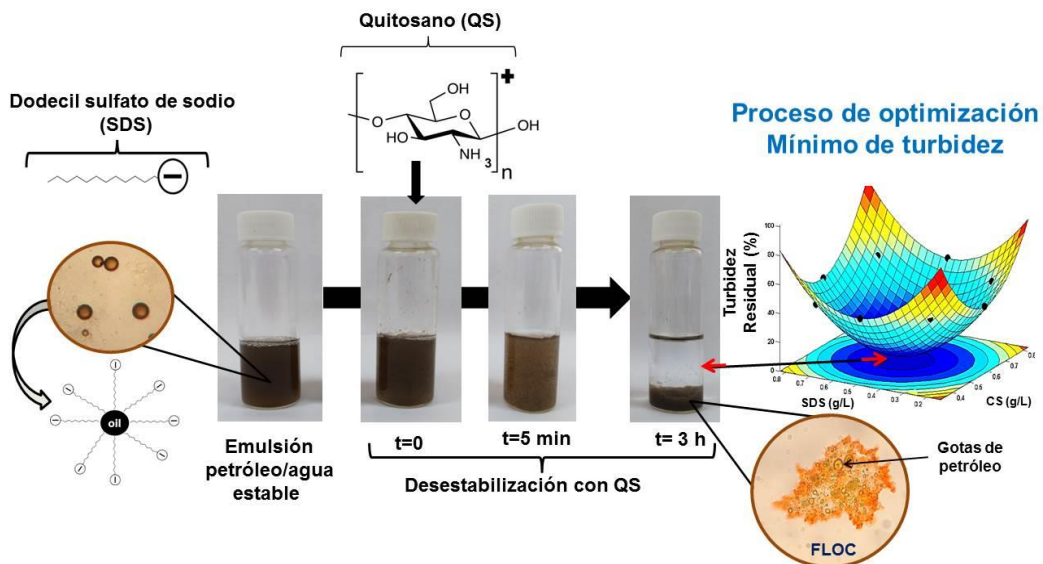
El **cuarto capítulo** se plantea la necesidad de crear sistemas adsorbentes alternativos a los convencionales para la remoción del colorante sintético azoico Rojo Reactivo 195. Para esto se formularon hidrogeles a base de quitosano. Este capítulo se divide en dos secciones, en la primera se estudian todos los procesos de adsorción generados por hidrogeles de quitosano (EQ) sintetizados a partir de la técnica de coacervación. En la segunda sección se formuló un hidrogel a partir de quitosano modificado por medio de la reticulación iónica de las cadenas poliméricas (EqO) usando ácido oxálico (AO). En los dos casos se caracterizaron los bio-materiales, se obtuvo las correspondientes cinéticas, isothermas y parámetros termodinámicos en el proceso de adsorción por medio de regresiones no lineales. Basándose en los resultados obtenidos fue posible caracterizar las interacciones presentes entre el adsorbente y sorbato.

El **quinto capítulo** se centra en el desarrollo de matrices bio-compuestas entre quitosano modificado por medio de la reticulación iónica con AO y pellets cerámicos de alúmina. En este capítulo se estudiaron las características del material antes y después del proceso de adsorción del colorante sintético Rojo Reactivo 195. El propósito fue mejorar la estabilidad mecánica de los materiales adsorbentes sintetizados a base de quitosano. Se realizaron todos los estudios de adsorción determinando los parámetros de las isothermas de equilibrio, cinéticas y termodinámica del proceso.

En el **sexto capítulo** se evaluó por medio de ensayos continuos en columnas de lecho fijo, la *performance* de adsorción de la matriz bio-compuesta estudiada en el capítulo anterior. Se analizaron diferentes condiciones de diseño tales como longitud de lecho, caudal volumétrico y concentración inicial. Se obtuvieron las correspondientes curvas de ruptura que se modelaron matemáticamente para analizar los fenómenos que suceden en el proceso de adsorción.

Capítulo 2

TRATAMIENTOS DE EFLUENTES EMULSIONADOS DE LA INDUSTRIA PETROLERA USANDO QUITOSANO



2. TRATAMIENTOS DE EFLUENTES EMULSIONADOS DE LA INDUSTRIA PETROLERA USANDO QUITOSANO

2.1. INTRODUCCIÓN

Existen diferentes tipos de efluentes con presencia de compuestos hidrofóbicos emulsionados, Patterson (1985) genera una clasificación de las tres principales actividades industriales donde prevalece este tipo de contaminantes, estas industrias son la alimentaria, metalúrgica y la petrolera. Los efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo (ELP) son desechos de la industrialización del crudo y manufacturación de diferentes productos petroquímicos (Harry, 1995).

Los ELP deterioran los cuerpos de agua al momento de su volcado causando problemas de contaminación (Wake, 2005), dichos efluentes se componen de materia oleosa, compuestos tóxicos orgánicos formando emulsiones estables petróleo/agua (O/W), altas concentraciones de sal y contaminantes no convencionales como el amonio, sulfuros, cloruros, mercaptanos y fenoles (Hami y col., 2007; Rhee y coll., 1989; Yu y col., 2017), por lo cual su composición crea sistemas emulsionados heterogéneos altamente complejos.

La disposición de este tipo de efluentes en los cuerpos de agua genera fuertes impactos ecológicos debido a la presencia de micro-componentes tóxicos de naturaleza hidrofóbica; altos contenidos de benceno, tolueno, xileno, mono y poli-aromáticos en ELP han sido identificados (Rhee y col., 1989; Stenstromy col., 1984). Adicionalmente si la depuración no es adecuada en las plantas de tratamiento se generan problemas, dentro de los más comunes se puede citar la inhibición de la actividad biológica de los reactores de barros activados y el taponamiento de las tuberías (Rhee y col., 1989).

El tratamiento de ELP se lleva a cabo principalmente por tres etapas, la primera consiste en tratamientos mecánicos y fisicoquímicos, consecuentemente las siguientes etapas involucran tratamientos avanzados. La Fig.2-1 muestra un esquema de las diferentes operaciones llevadas a cabo en cada una de las etapas.

2.1.1. Tratamientos primarios

Las etapas primarias tienen el objetivo de reducir los componentes suspendidos de los ELP, dentro de estos se encuentran los sólidos suspendidos, líquidos inmiscibles, partículas sólidas, sustancias (coloides o dispersiones), esto se logra por medio de operaciones mecánicas en separadores donde el principio de funcionamiento son las fuerzas gravitacionales y las diferentes densidades de los constituyentes o partir de procesos fisicoquímicos.

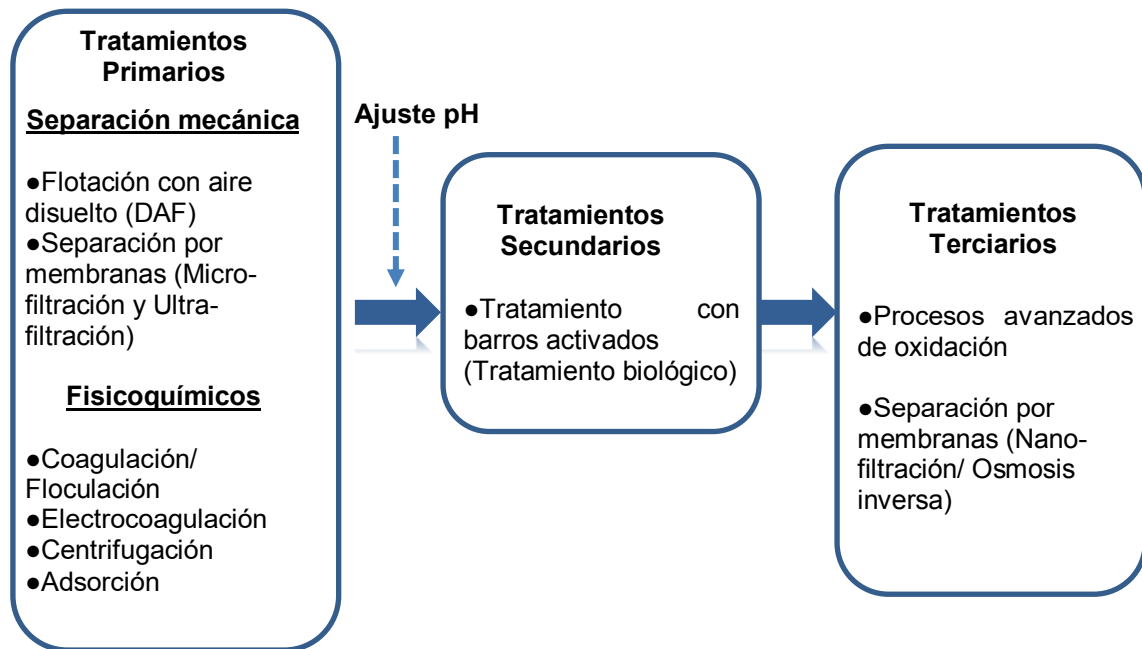


Figura 2-1. Etapas en el tratamiento de efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo.

Existen tres tipos de separadores mecánicos, estos son:

- **Separadores API:** American Petroleum Institute (API). Son los separadores más usados, consisten en un simple tanque rectangular provisto en su interior de ejes y piñones que permiten el movimiento cíclico de paletas (Fig.2-2 a). El movimiento permite separar la materia oleosa y partículas sólidas concentrándolas en la parte inferior del tanque, por lo tanto se generan barros altamente compactos. En estos separadores una parte de los compuestos hidrofóbicos como residuos aceitosos se depositan en la parte superficial de la paleta permitiendo la separación de la superficie (API, 1990). Las desventajas son la limitada concentración de componentes oleosos en la cual el proceso es eficiente, debido a que concentraciones mayores de 100 mg.L^{-1} no logran separarse adecuadamente, asimismo solo logran la eliminando de residuos emulsionados con diámetro de gota $>150 \mu\text{m}$, a nivel de espacio se necesitan construcciones de gran volumen.
- **Separadores PPI:** Parallel Plate Interceptor (PPI). Consiste en una paleta provista de placas paralelas inclinadas con un espacio entre ellas comprendido entre los 2-4 cm distribuidas con ángulos entre 45 y 60° con respecto a la superficie horizontal (Fig.2 b). Con este tipo de separadores se pueden tratar efluentes cuyo contenido de mezcla emulsionada de petróleo/agua alcance como máximo un 5% (Das y Biswas, 2003). Las placas paralelas promueven la colisión entre las gotas de petróleo y la superficie sólida

promoviendo la coalescencia (Patterson, 1985). El incremento del tamaño de las gotas aumenta la velocidad de separación de fases. La principal desventaja de este separador es el diseño sofisticado en comparación a los separadores API.

- **Separadores CPI:** Corrugated Plate Interceptor (CPI). Estos separadores son una modificación de las placas inclinadas de los separadores PPI, en este sistemas las placas son corrugadas, por eso es que este tipo de separadores se llaman interceptores de placa corrugada (CPI, por sus siglas en inglés) (Hydro-Flo-Technologies, 2002). Estos separadores al igual que los PPI presentan la ventaja de aumentar la eficiencia en espacios más limitados, además se pueden tratar efluentes con concentraciones bajas de petróleo emulsionado ($< 50 \text{ mg.L}^{-1}$) y tamaño de gota $< 60 \mu\text{m}$. La desventaja se debe principalmente al diseño sofisticado que se necesita, además del uso de materiales corrugados que con el tiempo tienden a perder eficiencia (Pintor y col., 2016).

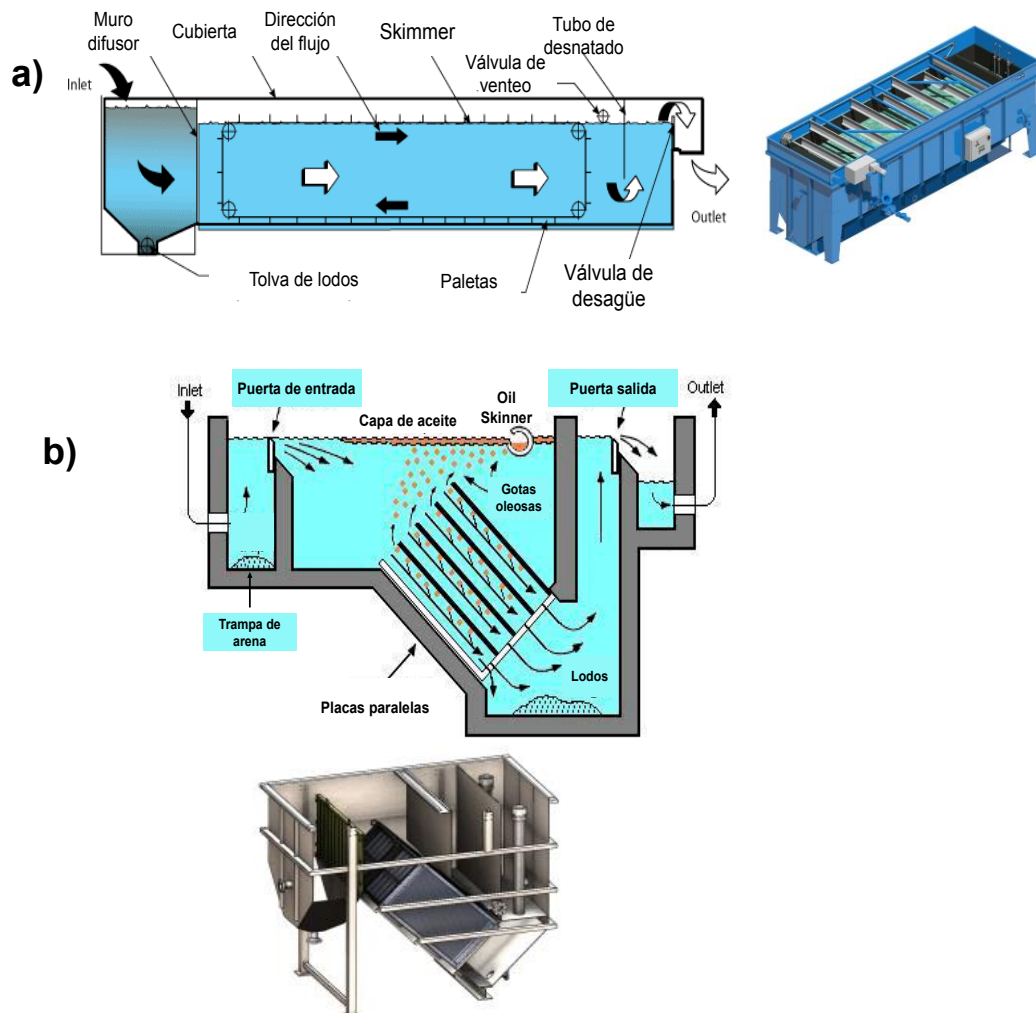


Figura 2-2. Esquema de los distintos tipos de separadores mecánicos en el tratamiento de efluentes líquidos producidos por las refinerías de petróleo

En cualquier tipo de separador, la finalización del proceso concluye con disposición final

del aceite superficial y los lodos (parte superior e inferior, respectivamente). En la superficie, una capa de aceite (fase menos densa que los otros constituyentes de los ELP) se puede descartar o reprocesar. Por otro lado el sedimento se elimina de la parte inferior del separador, ya sea manualmente o utilizando una bomba de lodos (Das y Biswas, 2003). El efecto de la separación puede ser mejorado acoplando varios métodos, entre los más usuales están las unidades de Flotación de Aire Disuelto (DAF), centrifugación, lechos de coalescencia y calefacción.

Si no existen las etapas primarias la presencia de sales y sulfuros en exceso (alrededor de 20 mg.L^{-1}) pueden inhibir fuertemente la operaciones aguas abajo (tratamiento biológico) (Altaş y Büyükgüngör, 2008; Demirci y col., 1998). Asimismo, los sistemas coloides y emulsiones petróleo/agua dificultan y/o causan taponamientos en la tubería durante todo el tratamiento de remediación (Renault y col., 2009).

Por otra parte, los tratamientos fisicoquímicos reducen la concentración de metales pesados, fase oleosa y sólidos suspendidos de pequeño tamaño, todo esto es generado por la aglomeración de las partículas las cuales se eliminan por filtración, sedimentación o flotación (El-Naas y col., 2009).

Después de eliminar las partículas oleosas de gran tamaño, el reto es remover las pequeñas gotas de petróleo (tamaño de gota en el orden de micrones) estabilizadas por fuerzas repulsivas entre partículas y/o agentes estabilizantes, por lo cual la separación por gravedad es ineficaz (Zouboulis y Avranas, 2000) y para solucionar esto se encuentran los otros tipo de tratamientos primarios, entre estos pueden citarse:

- **Métodos químicos:** Consisten en el agregado de un agente químico que promueva la desestabilización de las emulsiones usando detergentes, ácidos, coagulantes y/o floculantes (Eckenfelder, 2000).
- **Métodos eléctricos:** estos métodos consisten en promover la coagulación y floculación por medio de técnicas electroquímicas, donde las reacciones son realizadas *in situ* promoviendo la formación de los agentes que desestabilizan los ELP. La electrocoagulación y la electroflotación son las dos metodologías usadas (Yang, 2007).
- **Métodos físicos:** Dentro de estos se encuentran el calentamiento, la centrifugación la coalescencia y la filtración (ultra-filtración (UF), micro-filtración (MF)). La filtración conlleva al uso de membranas especiales (materiales superoleofílicos). Cualquiera de estas tecnologías pueden ser altamente costosas pero son muy eficientes para la remoción total de las fases oleosas en las emulsiones (Ahmad y col., 2006).

2.1.2. Tratamientos secundarios

Los tratamientos biológicos son los más usados por ser económicos permitiendo procesar grandes cantidades de efluentes sin necesidad de equipamiento especializado.

Esta metodología se basa en el principio de degradación de la materia orgánica usando consorcios de microorganismos especializados, los cuales tienen la posibilidad de reducir la cantidad de materia orgánica disuelta (Zhang y col., 2014).

2.1.3. Tratamientos terciarios

El tratamiento terciario se diseña a menudo para poder reutilizar el agua, de esta forma se podrá lograr un proceso con escasos o ningún ELP y agua de alta calidad. La nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (RO) son metodologías usadas en el tratamiento de ELP (Mondal y Wickramasinghe, 2008); la desventaja es que son operativamente costosas.

Las tecnologías avanzadas en la oxidación (TAO's) son una serie de metodologías emergentes que tienen como objetivo destruir cualquier compuesto orgánico por medio de la reducción. Muchas tecnologías involucran las TAO's, entre estas se puede nombrar la foto-oxidación química promovida por la luz solar o la radiación-UV, el proceso Fenton, el uso de ozono (O₃) combinado con radiación-UV, Fenton aireado heterogéneo con nano hierro cerovalente y foto-Fenton solar. Todas estas metodologías deben ser bien controladas ya que pueden generarse compuestos intermedios citotóxicos derivados de las degradaciones.

Hay que tener en cuenta que todas las metodologías se pueden combinar; no existe una única combinación de procesos debido a que los ELP son muy diferentes dependiendo de las características del crudo y/o efluentes derivados de los procesos de destilación.

Lo que se propone en este capítulo de la Tesis es centrarse en los tratamientos fisicoquímicos; especialmente coagulación-floculación.

2.1.4. Coagulación/floculación

Como se mencionó anteriormente, entre los tratamientos usados para la desestabilización de las emulsiones petróleo/agua (O/W) se encuentran los métodos fisicoquímicos, siendo los procesos de coagulación/floculación (C/F) los más importantes (Diya'Uddeen y col., 2011). El proceso de C/F consiste en la adición de un coagulante, produciendo la neutralización de la capa superficial de coloides o la fase dispersa de O/W generando la desemulsificación. Después de este proceso se presenta la floculación, en la cual las partículas desestabilizadas se agregan formando flóculos que sedimentan (Yang y col., 2016).

Generalmente entre los coagulantes empleados se encuentran sales inorgánicas como sulfato de hierro o aluminio y policloruro de aluminio; la principal desventaja de estos compuestos es la producción de grandes volúmenes de lodos tóxicos (Yin, 2010). Además en la región clarificada existe posibilidad de la solubilización de especies químicas como sales de aluminio las cuales producen efectos neurodegenerativos (Ahmad y col., 2006, Bondy 2016) promoviendo enfermedades como el Alzheimer.

Otro tipo de coagulantes son los de naturaleza polimérica (CP). Un ejemplo de los CP son las poliacrilamidas que presentan como desventaja la toxicidad de los monómeros residuales (acrilamida y etilenimina) que no reaccionan en la C/F o que quedan libres en los procesos de hidrólisis; dichos compuestos son peligrosos y producen efectos neurotóxicos (Dao et al., 2016).

Teniendo en cuenta que los compuestos usados convencionalmente para el tratamiento de este tipo de efluentes no responden a la sostenibilidad ambiental, una estrategia eco-compatible es utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente y la salud humana. Entre los polielectrolitos catiónicos naturales que pueden utilizarse en el tratamiento de efluentes industriales se encuentra el quitosano (QS) (Emelko y Brown, 2004); este biopolímero es un polisacárido lineal de amplia aplicación en campos como medicina, alimentos, y remediación de efluentes.

Al ser el QS un polielectrolito catiónico, la densidad de carga a lo largo de la cadena polimérica y su movilidad molecular se ve afectada por el grado de desacetilación (DD). Estas propiedades, junto con la hidrofobicidad pueden jugar un papel importante en las interacciones del QS con moléculas anfifílicas comunes en los efluentes emulsionados como son los tensioactivos (TA). La presencia de TA en ELP permite que contaminantes orgánicos hidrófobos sean persistentes en la fase acuosa, mejorando la solubilidad aparente de dichos contaminantes por presencia de sistemas micelares (Volkering y col., 1998).

Dentro de los TA estudiados que generan interacciones con el QS se encuentra el dodecil sulfato de sodio (SDS); éste es un TA de carácter aniónico de la familia de los alquilsulfatos compuesto por 12 átomos de carbono enlazados a un grupo sulfato (Fig. 2-3) lo cual le confiere propiedades anfifílicas (Chapman y col., 2007; Singer y Tjeerdema, 1993) y tiene además un alto grado de biodegradabilidad (Marguesin y Schinner, 1998).

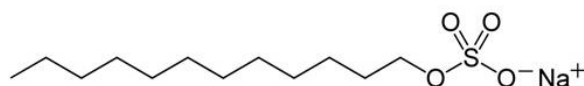


Figura 2-3. Estructura química del dodecil sulfato de sodio

Cuando se agrega SDS a una emulsión en concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica (CMC), el TA confiere carga negativa a la emulsión, por tal motivo la adición de QS (polielectrolito catiónico) como agente desestabilizador neutraliza las cargas negativas generando la C/F (Fig.2-4). Barreiro Iglesias y col., (2005) y Petrovic y col., (2016) han reportado que el uso de SDS en concentraciones superiores a la CMC genera complejos SDS-QS formando hidrogeles insolubles en medio acuoso; la formación

de estos hidrogeles es indeseable en los procesos de C/F en sistemas emulsionados.

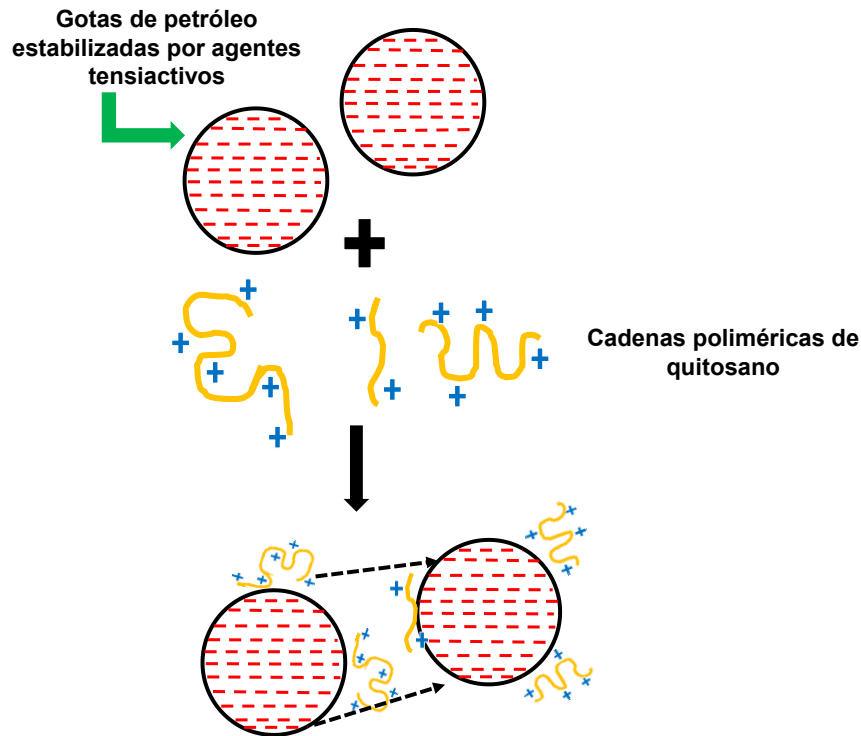


Figura 2-4. Esquema de neutralización de cargas que promueve los procesos de floculación/ coagulación

Los polielectrolitos como el QS interactúan con los TA a través de atracciones electrostáticas que generan la formación del complejo polímero/surfactante. Los complejos de QS/SDS son estabilizados por combinación de interacciones electrostáticas, fuerzas ión-dipolo e interacciones hidrófobas las cuales se pueden formar aún por debajo de la concentración micelar crítica (CMC). En el proceso de desestabilización se observan fenómenos complejos entre el polielectrolito catiónico y la presencia del TA aniónico, por tal motivo es importante analizar el efecto combinado de diferentes dosis de SDS y QS con el objetivo de determinar las concentraciones óptimas de estos dos compuestos para el tratamiento de ELP.

El conocimiento de la cinética involucrada durante la C/F y los eventos posteriores como la sedimentación de los flóculos se puede considerar como una herramienta útil para diseñar equipamiento adecuado y tiempos de residencia, sin embargo la información sobre este tema en la literatura es escasa, y por lo tanto proponer un estudio cinético del proceso es interesante e innovador.

2.2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente capítulo de tesis son:

- Formular sistemas modelo de efluentes líquidos emulsionados de la industria del petróleo (ELP) compuesto por crudo patagónico y un agente estabilizante (Dodecil sulfato de sodio, SDS).
- Estudiar la acción del quitosano (QS) y el SDS para la clarificación de ELP, determinando la turbidez residual, la longitud relativa de la zona clarificada, la demanda química de oxígeno, concentración de hidrocarburos totales y potencial-Z.
- Aplicar la metodología de superficie de respuesta y diseño central compuesto rotatable para modelar y optimizar la influencia de las dosis de QS y SDS (variables de operación) en el proceso de desestabilización.
- Optimizar las dosis de QS y SDS por medio de la técnica estadística de deseabilidad.
- Validar el modelo predictivo y desarrollar un método práctico basado en los resultados optimizados que permita la aplicación de dosis adecuadas de QS y SDS en la clarificación de emulsiones de crudo de petróleo/agua.
- Analizar la cinética de desemulsificación a partir de registros fotográficos y mediciones basadas en el fenómeno de la dispersión estática de la luz.
- Realizar ensayos de la metodología desarrollada usando QS y SDS para el tratamiento de ELP reales provistos por la industria petroquímica.

2.3. MATERIALES Y MÉTODOS

2.3.1. Reactivos y compuestos químicos

Los sistemas emulsionados con los que se trabajó se formularon a partir de: i) petróleo (crudo) procedente de la Patagonia Argentina; la caracterización de este material fue provista por Refinería YPF La Plata, y se describen en la Tabla 2-1; ii) agua potable y iii) como agente estabilizante dodecilsulfato sódico (SDS) (Biopack, Argentina, PM=288.37 g/mol). El quitosano (QS) usado en el proceso de desestabilización fue QS comercial marca Sigma-Adrich (St. Louis, MO, USA) con un título de grado de desacetilación $\geq 75\%$. El QS comercial fue obtenido a partir de desacetilación alcalina de la quitina extraída de los exoesqueletos de camarón (*Pandalus borealis*) según información suministrada por el productor.

Tabla 2-1. Principales características físicas y químicas del crudo usado

Densidad	0.8855 g.ml ⁻¹
Agua	0.560 % P.P ⁻¹
Sales	60.0 mg.kg ⁻¹
Sedimento	0.038 % P.P ⁻¹
Número Ácido	0.8220 mg KOH.g ⁻¹
Azufre	0.1890 % P.P ⁻¹
Viscosidad cinemática/40°C	30.4 mm ² .s ⁻¹
Punto de Escurrimiento	-6 °C

2.3.2. Caracterización del quitosano

Peso molecular

El peso molecular (PM) se determinó experimentalmente por medio de viscosimetría; para tal fin se usó viscosímetro capilar tipo Cannon-Fenske. Se prepararon soluciones de concentraciones de quitosano diluidas; de esta forma se logra que el comportamiento sea Newtoniano. Las soluciones se formularon con una mezcla de ácido acético 0.1 M y cloruro de sodio 0.2 M (Kumar, 2000). La relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular está dada por la Ec.2-1:

$$[\eta]=k_{QS} (PM)^{\alpha} \quad (2-1)$$

k_{QS} y α son denominados coeficientes de Mark-Houwink y dependen de la naturaleza del polímero, del disolvente y de la temperatura. Para esta determinación se usó $k_{QS}=1.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ y $\alpha=0.93$ (Abd-Elmohdy et al., 2010; Bravo-Osuna et al., 2007; Gupta and Jabrail, 2006; Kumar, 2000). La viscosidad se puede relacionar con la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ec.2-2)

$$v = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 \eta l} \quad (2-2)$$

donde v es el flujo volumétrico del fluido, ΔP es la diferencia de presión que mantiene el flujo, r es el radio del capilar, η es la viscosidad y l es la longitud del capilar. Teniendo en cuenta que v también puede expresarse como $v=V_{desp}/t$, donde V_{desp} representa el volumen de fluido desplazado, es posible hallar una expresión que relacione la viscosidad con el tiempo usando la Ec.2-3 (en soluciones diluidas de polímeros que se comportan como fluidos newtonianos):

$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^4 t}{8 V_{desp} l} \quad (2-3)$$

En el caso de soluciones, es frecuente medir la viscosidad por comparación con la del disolvente puro; los parámetros resultantes son la viscosidad relativa (η_r) (Ec. 2-4) y la viscosidad específica (η_{sp}) (Ec.2-5), definidas mediante las expresiones:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2-4)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \quad (2-5)$$

η y η_0 son las viscosidades de la disolución y la del disolvente puro, respectivamente, t es el tiempo medido entre dos marcas sucesivas en el capilar y t_0 el tiempo correspondiente al disolvente puro medido en el mismo capilar. Para considerar el efecto de la concentración (c_S) en la viscosidad, se pueden utilizar las definiciones de viscosidad reducida (η_{red}) y viscosidad inherente (η_{inh}):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c_S} \quad (2-6)$$

$$\eta_{inh} = \frac{\text{Ln}(\eta_r)}{c_S} \quad (2-7)$$

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada empíricamente por Huggins (1942) (Ec.2-8) y Kramer (1938) (Ec.2-9):

$$\frac{\eta_{sp}}{c_S} \approx [\eta] + k_H [\eta]^2 c_S \quad (2-8)$$

$$\frac{\text{Ln}(\eta_r)}{c_S} \approx [\eta] + k_K [\eta]^2 c_S \quad (2-9)$$

Experimentalmente se prepararon soluciones de QS comprendidas entre 3.13×10^{-5} - 0.001 g.cm^3 .

Grado de desacetilación

Se determinó el grado de desacetilación (%DD) del QS por dos metodologías:

- Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para esto se obtuvo espectros de los *flakes* de QS usando un Thermo Nicolet iS10 espectrómetro (Thermo Scientific, MA, U.S.A) acoplado un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). De los espectros obtenidos se determinó la absorbancia de los picos en los números de onda de 1320 cm^{-1} ($A_{1320 \text{ cm}^{-1}}$) correspondiente a la absorbancia del grupo funcional amina III y 1420 cm^{-1} ($A_{1420 \text{ cm}^{-1}}$) correspondiente al grupo CH_2 . La

relación de estos valores establecen una ecuación (Ec.2-10) propuesta por Brugnerotto y col., (2001) que permite calcular el %DD.

$$\% DD = 100 - [31.92 \times (A_{1320 \text{ cm}^{-1}}/A_{1420 \text{ cm}^{-1}}) - 12.20] \quad (2-10)$$

- Titulación potenciométrica: Esta técnica fue propuesta por Broussignac (1968) y consiste en mezclar 0.5 g de *flakes* de QS en una solución de ácido clorhídrico (20 mL-0.3M), posteriormente la valoración potenciométrica se lleva a cabo con hidróxido de sodio estandarizado con patrón primario. Se registra el cambio de pH con respecto al volumen agregado de hidróxido y esto permite construir la curva de valoración que presenta dos puntos de inflexión. Los volúmenes de NaOH correspondientes a cada punto de inflexión se determinaron según el método gráfico de la primera derivada. A partir de diferencia de los volúmenes correspondientes a los dos puntos de inflexión en la curva de valoración, se calculó la cantidad de base requerida para desprotonar los grupos aminos del QS. La concentración de este grupo se determina utilizando la Ec. 2-11.

$$\%NH_2 = \frac{16.1 (y-x)}{m_{QS}} \cdot f_{OH} \quad (2-11)$$

donde y es el punto de inflexión mayor, x corresponde al punto de inflexión menor (en mL), f es la concentración del hidróxido (molar), m_{QS} la masa de las muestras (g) y 16.1 es el peso equivalente del quitosano (g.equivalente⁻¹); este valor relaciona el peso del grupo amino.

2.3.3. Sistemas modelo de efluentes emulsionados O/W

Se formularon diferentes sistemas emulsionados variando la dosis de crudo de petróleo y de SDS. Los sistemas emulsionados contenían: i) petróleo (crudo) procedente de la Patagonia Argentina ii) agua potable y iii) como agente estabilizante SDS. Las emulsiones se obtuvieron con equipo Ultra Turrax T-25 (Janke & Kunkel GmbH, Staufen, Alemania) a velocidad de 13500 rev.min⁻¹ durante 5 min.

El diámetro promedio de las gotas de petróleo, dependiente del volumen (D[4,3]) de las emulsiones O/W obtenidas se determinó tomando micrográficas usando una cámara DC 100 (Leica Microscopy Systems Ltd., Heerbrugg, Suiza) acoplada a un microscopio óptico, se usó el programa Image J (Schneider y col., 2012) para realizar el análisis de imagen.

Determinación de la concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC) es un parámetro muy importante cuando se trabaja con tensioactivos (TA). La CMC se conoce como el rango de concentración donde

las propiedades anfílicas de los TA cambian abruptamente; dentro de éstas se encuentran propiedades físicas como la conductividad eléctrica, la tensión superficial, la presión osmótica, la luz dispersa o el índice de refracción (Shah y col., 2001). Cuando el TA en solución está en rangos de concentración por encima de la CMC se generan agregados poliméricos llamados micelas; en estas condiciones no se presenta estabilización de un sistema emulsionado. Se denomina concentración micelar crítica (CMC) a la concentración mínima de surfactante a partir de la cual se forman micelas espontáneamente en una disolución. La CMC es una de las más importantes características de un surfactante, pues antes de alcanzarse, la tensión superficial depende directamente de la concentración de surfactante, pero permanece constante o crece de forma suave a partir de la CMC.

En soluciones acuosas a bajas concentraciones de surfactante, éste se encuentra disperso como especies moleculares (monómeros), aunque pueden existir dímeros o trímeros, etc. A cierta concentración, los monómeros se asocian en agregados de tamaño coloidal para formar micelas esféricas con diámetros entre 3 y 6 nm y que consisten típicamente de 60 a 100 monómeros (número de agregación, n). Esta concentración se denomina concentración micelar crítica, CMC, y es característica de cada sistema surfactante-solvente (que puede incluir además de agua, sales y moléculas diversas). La formación de las micelas se debe principalmente a tres tipos de fuerzas: i) repulsión entre las cadenas hidrocarbonadas y el medio acuoso, ii) repulsión por carga de las cabezas polares (en el caso de surfactantes no iónicos, repulsiones estéricas), e iii) atracciones de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas.

La CMC se calculó por medio del método gráfico (Khan y Shah, 2008); para esto se midió el cambio de la conductividad eléctrica con respecto a la concentración de SDS. Estos valores se grafican (conductividad en función de la concentración de SDS), se determina la regresión lineal para cada una de las regiones con diferente pendiente, las ecuaciones de las rectas se igualan y se determinan el punto de intersección, este valor corresponde a la CMC del SDS.

Se usó un conductímetro CD-4318SD (Lutron, Taiwán). Experimentalmente se preparó un stock de SDS de 0.5 M; de esta solución se agregaron alícuotas de diferentes volúmenes sobre agua destilada en agitación constante (solución analito), cada vez que se agregó una alícuota en el medio se midió la conductividad; la Fig.2-4 muestra el montaje usado.

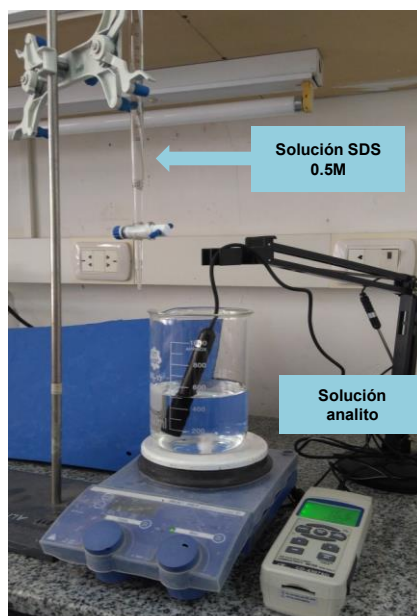


Figura 2-4. Arreglo experimental usado para la determinación de la concentración micelar crítica

2.3.4. Ensayos de desestabilización de los sistemas emulsionados

Para estudiar el proceso de C/F se usó QS en solución al 0.5 % (p.v⁻¹); ésta se preparó a partir de *flakes* de QS en ácido acético 1.5 % (v.v⁻¹). Los ensayos de C/F se realizaron de forma discontinua añadiendo diferentes volúmenes de QS en solución a los sistemas emulsionados; la mezcla se agitó durante 30 s con un Vortex Arcano modelo Hx-2000-1 (Arcano, Zhejiang, China) a 1200 rev.min⁻¹. Luego se probaron distintas dosis de QS necesarias para la C/F del proceso. Para analizar la influencia del QS como agente de C/F se midieron los siguientes parámetros: porcentaje de turbidez residual (%TR), longitud relativa de la zona clarificada (CL), potencial-Z (PZ) y demanda química de oxígeno (DQO) y concentración de hidrocarburos totales (TPH).

Turbidez residual y longitud relativa del clarificado

Se calculó la densidad óptica (D⁵⁰⁰) de la emulsión con y sin agregado de QS a 500 nm usando Espectrómetro UV-VIS 1240 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). El %TR se obtiene con la Ec. (2-12).

$$\%TR = \frac{D_{\text{sobrenadante}}^{500}}{D_{\text{Emulsión}}^{500}} \times 100 \quad (2-12)$$

donde D⁵⁰⁰_{sobrenadante} es la absorbancia de la emulsión con agregado de QS y D⁵⁰⁰_{Emulsión} es la absorbancia de la emulsión sin QS.

La longitud relativa del clarificado (CL) se determinó tomando registro fotográfico de los

ensayos en tubos de vidrio después de la adición del QS. Las fotografías se analizaron usando el software ImageJ. CL se calculó usando la Ec. (2-13), donde $x_{\text{clarificado}}$ es la longitud de la zona clarificada y $x_{\text{emulsión}}$ es la longitud de la emulsión sin desestabilizar (Fig.2-5)

$$CL = \frac{x_{\text{clarificado}}}{x_{\text{emulsión}}} \quad (2-13)$$

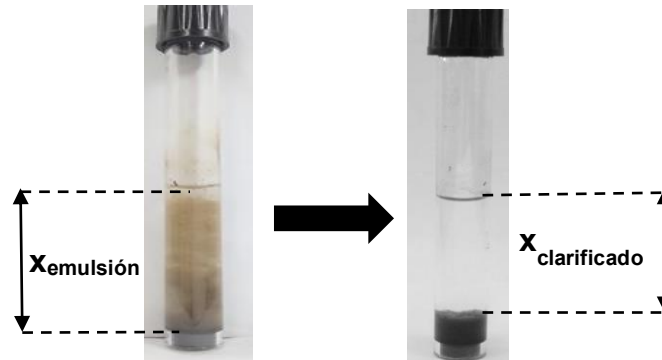


Figura 2-5. Esquema que relaciona la longitud de la zona clarificada con la de la emulsión original antes de ser tratada

Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que están disueltas o en suspensión en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). Es un método analítico en química ambiental para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620 nm (Hach Método No.8000). Los resultados de DQO se expresan como porcentaje de DQO removido (%DQO) y se determinó según la Ec. (2-14).

$$\%DQO = \frac{DQO_{\text{emulsión}} - DQO_{\text{clarificado}}}{DQO_{\text{emulsión}}} \times 100 \quad (2-14)$$

Potencial zeta

Para entender en que consiste la medición del PZ se debe establecer la definición de la doble capa eléctrica; este modelo se usa para describir la atmosfera iónica en la proximidad de una partícula cargada además de explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión (Hunter, 1981). La doble capa eléctrica en el caso en que las partículas están cargadas negativamente consiste en:

- 1) Una capa de iones positivos fijos los cuales forman una rígida zona adyacente alrededor de la superficie de atracción de la partícula o coloide negativa; a ésta se le conoce con el nombre de capa de Stern.
- 2) Una capa de iones móviles, que consiste en los iones positivos adicionales que son atraídos por la partícula o coloide negativa, pero que son rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse a la partícula negativa. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa.

En la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga que el coloide. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos tienden a igualarse. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. El potencial que puede medirse experimentalmente de manera sencilla es aquel sobre la superficie externa de la capa difusa, conocido como el potencial zeta (PZ). El PZ permite conocer el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. Las medidas de PZ son hechas usando la técnica llamada microelectroforesis midiendo la dirección y la velocidad de la gota a causa del movimiento en un campo eléctrico definido. Para éste fin se utilizó una celda de 6 mm de electrodo de carbono. PZ fue reportado como el promedio de diez mediciones realizadas.

Se midió el PZ por medio de la movilidad electroforética utilizando un equipo Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z (Horiba Instruments Inc., Kyoto, Japan), provisto de un diodo laser JUNO modelo 10G-HO (Showa Optronics Co., Ltd., Yokohama, Japan) operado a 532 nm.

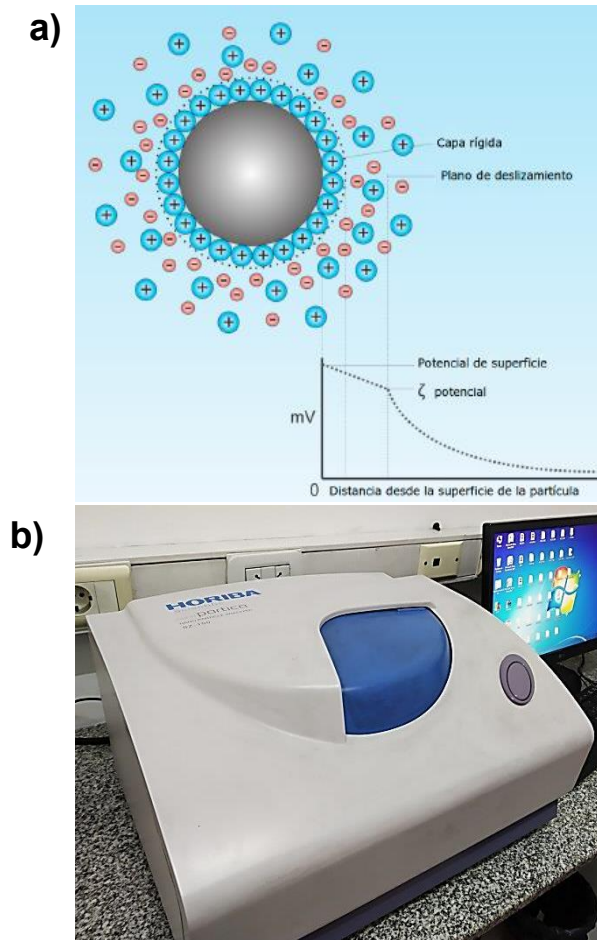


Figura 2-6. a) Esquema de la Doble Capa. El potencial Zeta es la diferencia de potencial eléctrico existente entre el plano de deslizamiento de la doble capa y un punto lejano en el medio de dispersión. **b)** Equipo Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z usado para determinar el Potencial-Z

Concentración de hidrocarburos totales

La concentración total de hidrocarburos de petróleo (TPH) se analizó de acuerdo a la metodología expuesta por la Comisión de Oslo- París (OSPAR) y el Departamento de Energía y Cambio Climático (DECC) del método de referencia del Reino Unido utilizando análisis infrarrojo (DECC, 2014). La muestra se acidificó a pH<2 agregando ácido clorhídrico 6 N; los hidrocarburos se extrajeron durante 10 min mezclando 25 ml de tetracloroetileno marca Raudo (Buenos Aires, Argentina) como solvente; para esto se usó un embudo de separación de vidrio. Luego la fase orgánica (solvente) se transvasó en un matraz volumétrico de 50 mL; esta etapa se repitió dos veces.



Figura 2-7. Embudos de separación de vidrio usados para la extracción de los hidrocarburos presentes en las muestras, en la imagen se diferencian las dos regiones (fracción acuosa y el solvente de extracción)

El análisis cuantitativo se realizó mediante FTIR; Los espectros se registraron en modo de absorbancia con 34 escaneos y una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Los espectros FTIR se registraron entre $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ utilizando un espectrómetro Thermo Nicolet iS10 (Thermo Scientific, MA, EE. UU.). El valor de TPH de la muestra se determinó mediante la comparación de las alturas en los picos de absorbancias a una longitud de onda de 2930 cm^{-1} ; se determinó la curva de calibración utilizando estándares que contenían petróleo crudo en el rango de $10\text{--}610\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración.

Determinación de tensioactivos por el método de sustancias activas al azul de metileno (SAAM)

La cantidad de SDS se cuantificó usando modificaciones del método SAAM (Sustancias activas al azul de metileno) propuesto por Hayashi (1975). Esta determinación consiste en la formación de un par iónico entre el tensioactivo aniónico y el catión azul de metileno, el cual es miscible en cloroformo permitiendo la cuantificación espectrofotométricamente.

El tratamiento de la muestra se lleva a cabo en un tubo de vidrio marca Hach, adicionando 1 mL del analito, $250\text{ }\mu\text{L}$ Azul metileno 0.5% (P.V⁻¹), $250\text{ }\mu\text{L}$ de solución buffer de $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-}$ (0.7 mM $\text{pH}=7.2$) y 3 mL de cloroformo; consecutivamente la muestra se mezcla durante 1 min usando vortex Arcano model Hx-2000-1 (Arcano, Zhejiang, China). Se procede a centrifugar durante 3 min en una microcentrifuga refrigerada Hermle Z-216MK (Hermle Labor Technik, Wehinger, Alemania) a $2000\text{ rev}\cdot\text{min}^{-1}$ y 4°C . Se recupera la fase apolar para la cuantificación espectrofotométrica del tensioactivo a 652 nm (espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU)).

2.3.5 Optimización del proceso de C/F mediante metodología de superficie de respuesta y diseño central compuesto rotable

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) planteando un diseño compuesto rotable (DCCR) (Box y Draper, 1987) en el cual se estudió la C/F de las emulsiones petróleo/agua con distintas dosis de petróleo (0.40, 1.00, 1.47 y 2.55 g.L⁻¹). Para la generación de la superficie de respuesta se definieron dos factores: (i) dosis de SDS para la formulación de distintas emulsiones, (ii) dosis de QS necesario para la optimización del proceso de C/F. Este diseño contó con cinco replicados en el punto central y como respuesta se analizó el %TR, %DQO, CL y PZ.

El objetivo general de la MSR es investigar la dependencia entre las condiciones experimentales (factores) y las respuestas, optimizando el proceso con un número mínimo de experimentos (Saini y col., 2016). El DCCR consiste en un diseño factorial con puntos centrales y axiales de los factores, estos permiten establecer la curvatura en la superficie de respuesta.

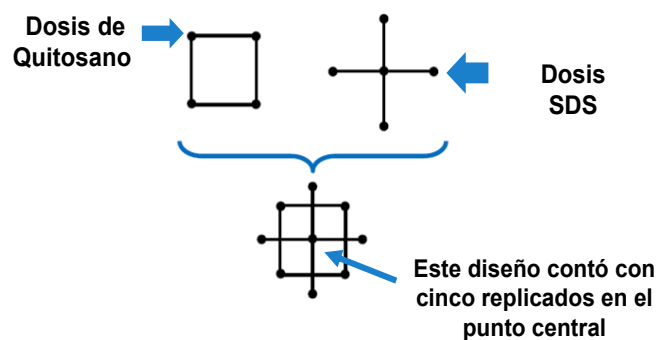


Figura 2-8. Esquema del diseño central compuesto rotable, factores tenidos en cuenta para definir puntos centrales y axiales

El número de experimentos requeridos (N) para el DCCR se determinó mediante la Ec.2-15.

$$N = 2^{k_n} + 2^{k_n} + n_c = 4 + 4 + 5 \tag{2-15}$$

donde k_n es el número de factores (2); n_c es el número de réplicas en el punto central (5); 2^{k_n} son los puntos centrales y axiales, por lo tanto se requirió un total de N=13 (experimentos). Los puntos centrales y axiales se asignan estableciendo un valor α_D y $-\alpha_D$ en cada eje. El valor de α_D para el DCCR depende del número de puntos en el diseño; esto se determina usando la Ec.2-16:

$$\alpha_D = (N_F)^{\frac{1}{4}} \tag{2-16}$$

donde N_F es el número de puntos en cada porción del cubo en el diseño ($N_F = 2k_n$; $k_n=2$), por lo tanto $\alpha_D = (2^2)^{1/4} = 1.41$. Los códigos para cada uno de los factores considerados se calcularon utilizando la Ec. 2-17, donde χ_i es el valor del código del factor, ξ_i es el factor sin codificar, x_f es el valor del punto central y δ_x es la unidad de cambio.

$$\chi_i = \frac{\xi_i - x_f}{\delta_x} \quad (2-17)$$

Se propuso un modelo cuadrático de segundo orden (Ec.2-18) donde \hat{Y} es la respuesta predicha (variable dependiente, %TR, %DQO, CL y PZ.), X_{SDS} y X_{QS} son las variables independientes (concentraciones de SDS y QS respectivamente expresadas en g.L⁻¹) y β_i son los coeficientes del modelo siendo el subíndice $i=1$ para SDS y 2 para QS.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (2-18)$$

Los resultados se obtuvieron usando el programa SYSTAT 12.0 (Systat Software, Evanston, IL, USA), con una metodología de eliminación tipo "stepwise" para determinar los términos significativos de la Ec.2-18. Para realizar el análisis estadístico y obtener los diferentes coeficientes de la Ec.2-18 se requiere la utilización de tres cifras significativas, de esta forma se puede realizar el análisis de la distribución de residuos, la función "Lack of fit" y el coeficiente de correlación (R^2) para evaluar los modelos matemáticos aplicados.

2.3.6. Proceso de optimización

Se utilizó la metodología estadística de "conveniencia o deseabilidad" (d), para optimizar las respuestas múltiples teniendo en cuenta el diseño experimental utilizado. Esta metodología se basa en que la calidad de un proceso tiene múltiples características, las cuales son evaluadas y se asegura el éxito del proceso cuando se cumplen los límites "deseados" (Myers y col., 2004). La metodología consiste en determinar un valor de deseabilidad (d_j) representado por la función $d_j(Y_j)$ para cada respuesta $Y_j(x_i)$ del DCCR. En nuestro caso, las respuestas fueron %TR, CL, % DQO y PZ, por ende $j=4$. La función $d_j(Y_j)$ asigna números entre 0 y 1; cuando $d_j(Y_j)=0$ representa un valor totalmente indeseable de $Y_j(x_i)$ y por el contrario si $d_j(Y_j)=1$ se obtiene un valor de respuesta ideal o completamente deseable.

Cada respuesta Y_j puede ser maximizada o minimizada (Derringer y Suich, 1980), para el caso de la C/F el %TR y el PZ fueron minimizados; por el contrario CL y %DQO fueron maximizados. Por lo tanto para cada respuesta se obtuvo un valor diferente de d_j ; es posible combinar los valores de d_j para obtener un valor de conveniencia global (D).

Para el caso de la remoción de demanda química de oxígeno (%DQO) se debe tener en

cuenta que esta se refiere a la diferencia de DQO después de aplicar las dosis de quitosano (QS) y dodecil sulfato de sodio (SDS) para generar la desestabilización con respecto a la emulsión original; para este caso se desea alcanzar un máximo de remoción debido a que siendo así se genera una disminución de la materia orgánica en la fracción clarificada, esto se correlaciona directamente con la disminución de hidrocarburos.

Para la longitud relativa de la zona clarificada (CL) también se busca una maximización ya que esta variable adimensional relaciona la longitud de la zona clarificada con respecto a la longitud de la emulsión. El proceso de desestabilización será más eficiente si la zona clarificada es mayor con respecto a la zona sedimentada después del tratamiento.

Se desea minimizar el porcentaje de turbidez (%TR) porque esta medición indica que cuando menor sea, menos sólidos suspendidos y/o material en suspensión tendrá la fracción clarificada con respecto a la emulsión original.

El potencial-Z (PZ) se desea minimizar ya que un bajo potencial zeta indica la compensación de cargas que existe entre la fracción oleosa de la emulsión cargada negativamente y el quitosano en solución (compuesto poli-catiónico). Debe tenerse en cuenta que el procesos de desestabilización es óptimo cuando PZ se acerca a cero.

El valor D se calcula utilizando la media geométrica de los valores d individuales (Derringer y Suich, 1980; Harrington, 1965). El valor de D global se calcula de acuerdo a la Ec.2-19 donde k_d es el número de respuestas, en nuestro caso cuatro.

$$D = \left(\prod_{j=1}^{k_d} d_j(Y_j) \right)^{\frac{1}{k_d}} \quad (2-19)$$

2.3.7. Cinética de desestabilización de las emulsiones usando método de dispersión estática de la luz

La desestabilización de las emulsiones se analizaron utilizando un instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz denominado Turbiscan (Fig.2-8 a); para este fin se usó un analizador óptico vertical de barrido QuickScan (Beckman Coulter; Fullerton, USA). Este es un instrumento capaz de analizar la estabilidad de sistemas coloidales y dispersiones concentradas, mediante la medición de la transmitancia y la retrodispersión (Backscattering) de un sistema opaco atravesado por un pulso de luz correspondiente al infrarrojo cercano (Fig. 2-9 b).

La muestra a ser analizada está contenida en un tubo o celda de vidrio, colocado cerca de una cabeza lectora compuesta por una fuente de luz IR-cercano ($\lambda = 850 \text{ nm}$) y dos detectores sincrónicos.

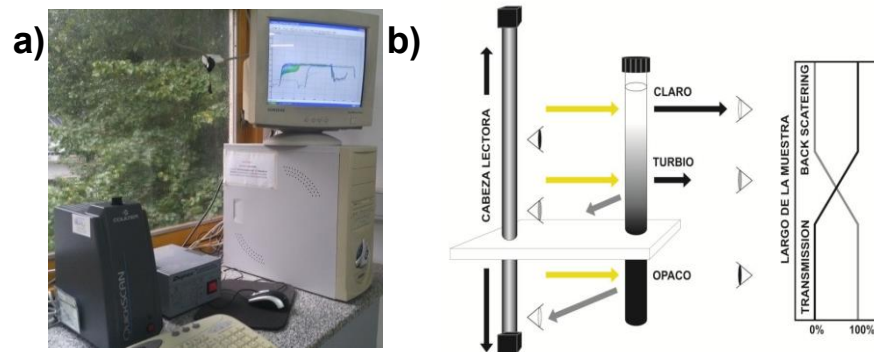


Figura 2-9. a) Equipo de dispersión estática de la luz (QuickScan), **b)** esquema de funcionamiento del QuickScan

Los dos detectores móviles son de:

- Transmitancia ubicado en un ángulo de 180° con respecto a la muestra, que recibe la luz que atraviesa la emulsión.
- Retrodispersión (o backscattering) ubicado a 135° , que recibe la luz dispersada por la muestra, contenida en una celda cilíndrica. Los detectores exploran la longitud entera de la muestra (idealmente unos 60 mm), adquiriendo datos de transmisión y de retrodispersión cada $40\mu\text{m}$ (Burón y col., 2004). Cuando la muestra es transparente el detector de transmitancia recibe gran parte de la luz, mientras que al aumentar la turbidez de la muestra el haz se dispersa y atraviesa la muestra cada vez en menor proporción hasta que (y es el caso de muestras opacas) prácticamente nada de luz llega al detector ubicado a 180° . El equipo permite hacer varias mediciones a diferentes tiempos, obteniéndose una serie de perfiles de retrodispersión (backscattering) en función del tiempo (Pan y col., 2002).

Realizando sucesivos barridos a lo largo del tiempo es posible registrar cambios en el perfil, que permiten la evaluación de los mecanismos de desestabilización que prevalecen, la cinética de los mismos y el grado de desestabilización de una emulsión (Burón y col., 2004). Para analizar estos perfiles se debe tener en cuenta que el BS es un parámetro que depende directamente de diámetro medio de la partícula y de la densidad de partículas en una zona del tubo. En el caso de que exista coalescencia o floculación donde se produce un incremento de tamaño de partículas el valor de BS aumenta en esa zona, lo mismo ocurre si existe una sedimentación y cremado donde aumenta la densidad de partículas en zona inferior y superior, respectivamente.

Una de las ventajas de utilizar este equipo radica en que es posible detectar cambios en la estabilidad emulsiones que resultan imperceptibles al ojo humano en cierto período de tiempo, por ejemplo si una emulsión se mantiene estable o logra desestabilizarse

(Mengual y col., 1999) se detecta con anterioridad por el equipo.

2.3.8. Ensayos de Biodegradación del sobrenadante clarificado

Una estrategia para medir la biodegradabilidad de un efluente luego de un tratamiento fisicoquímico como la C/F es el uso de consorcios de microorganismos que degradan la materia orgánica presente en dicho sistema.

Como se mencionó en la introducción, existen genéricamente tres tipos de tratamientos de los ELP. La coagulación floculación la C/F aunque logra reducir la mayor cantidad de contaminantes, la fase clarificada suele poseer valores de DQO altos, por lo tanto es necesario un tratamiento secundario posterior. Dentro de estas etapas el uso de lodos o barros activados como tratamiento biológico es una alternativa económica y eficaz, logrando generar efluentes líquidos con buenos parámetros para la disposición en cuerpos receptores de agua.

El sistema de barros activados típico se compone de un tanque de aireación (reactor biológico) y un sedimentador secundario. El tanque de aireación provee el ambiente para la remoción y transformación de contaminantes particulados y solubles por intermedio de un consorcio mixto y variable de micro y macro-organismos, denominado barros activados. El sedimentador secundario provee un ambiente estático que permite la separación por floculación y sedimentación de la biomasa generada en el tanque de aireación (Lobo, 2014).

El origen de los inóculos de los barros activados empleados en los ensayos de biodegradación fueron cultivados en un reactor escala laboratorio (2.5 L); el inóculo usado fue población bacteriana aclimatada para degradar suero de leche. Los barros fueron alimentados con un medio de cultivo modelo de efluente de industria láctea con la siguiente composición (Orozco y col., 2008): suero de queso deshidratado 1000 mg.L⁻¹, (NH₄)₂SO₄ 940 mg.L⁻¹, K₂HPO₄ 500 mg.L⁻¹ y KH₂PO₄ 250 mg.L⁻¹. La DQO inicial del medio era de 1000 mg O₂.L⁻¹, el pH se ajustó a 8.00 mediante el agregado de gotas de una solución de NaOH o H₂SO₄ 1M según fuese necesario.

En los ensayos de biodegradación se aplicaron condiciones aerobias, por lo cual se realizó un acondicionamiento del sistema; los barros activados fueron lavados dos veces con buffer fosfato (15 mM, pH = 7) y resuspendidos en 500 mL del mismo buffer. Luego, se adicionaron 0.5 mL de soluciones de micronutrientes M1 y M2. La composición de la solución M1 fue la siguiente: (g/100mL): FeSO₄.7H₂O 1.5, ZnSO₄.7H₂O 0.5, MnSO₄.H₂O 0.3, CuSO₄.5H₂O 0.075, CoCl₂.6H₂O 0.015, y ácido cítrico 0.6. La composición de M2 fue (g/100mL): (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O 0.05, BO₃H₃ 0.01, KI 0.01 (Contreras y col., 2011). Como fuente de nitrógeno se utilizó (NH₄)₂SO₄ 940 mg.L⁻¹.

Para el análisis de la biodegradación del sobrenadante clarificado se tomó una alícuota

la cual se resuspendió en el reactor de barros activados. La temperatura de ensayo fue 25 °C y la aireación fue suministrada mediante un difusor de modo que la concentración de oxígeno disuelto fuera mayor a $2 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig.2-10).



Figura 2-10. Esquema del montaje experimental realizado para ensayo de biodegradación

Teniendo en cuenta que la muestra de líquido a tratar puede contener una gran variedad de compuestos (residuos oleosos, QS disuelto, SDS), es útil usar parámetros indirectos con el propósito de caracterizar el contenido orgánico total en la muestra de agua; al respecto se usó como criterio de medida la DQO. La biodegradación total se determinó por medio de la reducción de la materia orgánica calculando la DQO.

2.4. RESULTADOS

2.4.1. Caracterización del Quitosano

Los resultados obtenidos con respecto a las relaciones entre viscosidad y concentración de las soluciones diluidas de QS (ecuaciones Huggins y Kramer) se presentan en la Fig. 2-11, según la intersección de las regresiones lineales y usando los valores $\alpha = 0.93$ y $k_{QS} = 1.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para determinar el PM (Ec-2.1), el valor del PM fue $5.75 \times 10^5 \text{ D}$.

El %DD es un valor que da información de la cantidad de grupos aminos libres en la molécula de QS (Hidalgo y col., 2009). En la Fig. 2-12 se presentan los resultados de la titulación potenciométrica, la sub-gráfica presenta los dos puntos de inflexión que por medio del método de la derivada primera y la Ec. 2-11 permite estimar el %DD. En el caso para el QS utilizado el %DD fue de 82.93 (DE=0.01).

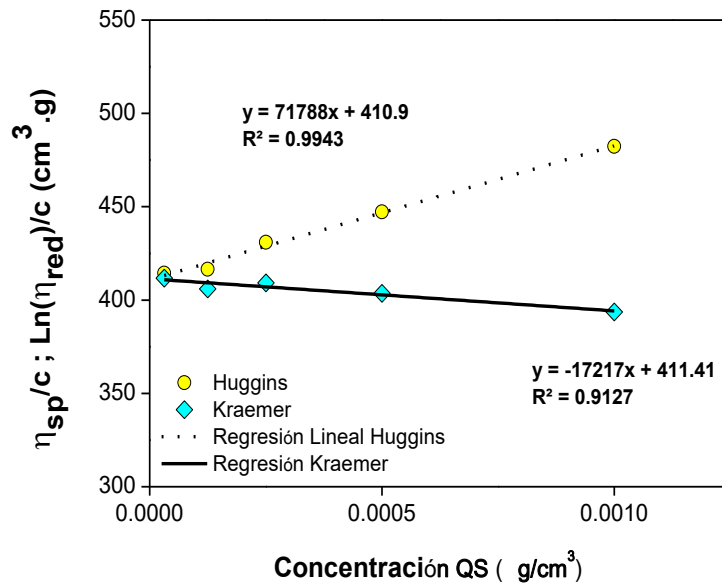


Figura 2-11. Determinación gráfica de la viscosidad intrínseca del quitosano para el cálculo del peso molecular

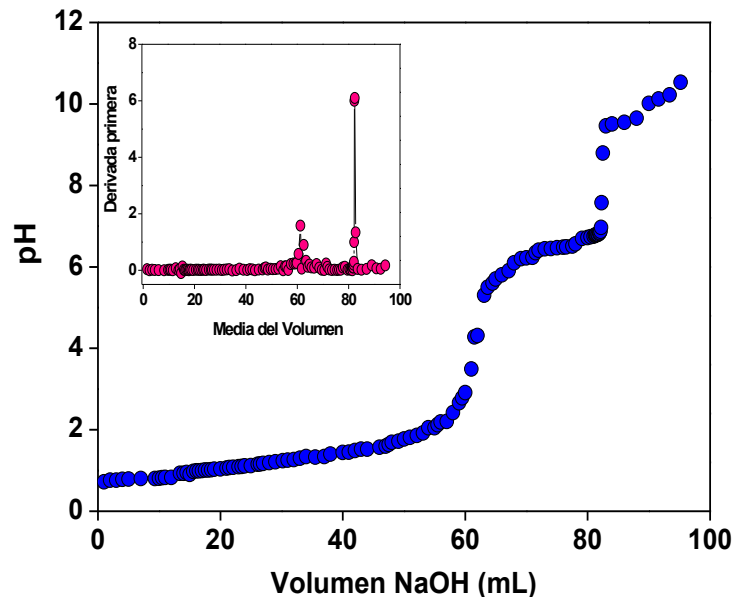


Figura 2-12. Curva de titulación para el quitosano comercial trabajado. En la sub-gráfica se muestra la primera derivada; los máximos corresponden a los puntos de inflexión.

2.4.2. Efecto del agregado de SDS y del pH del medio para generar el proceso de coagulación/ floculación (C/F)

Se formuló una emulsión petróleo/agua con una dosis de la fase oleosa de 2.5 g.L^{-1} y 1.01 g.L^{-1} de SDS, el diámetro promedio de las gotas de la fase oleosa dependiente del volumen ($D[4,3]$) fue de $13.13 \mu\text{m}$ ($DE=0.07$), en la Fig.2-13 se muestran las micrografías obtenidas.

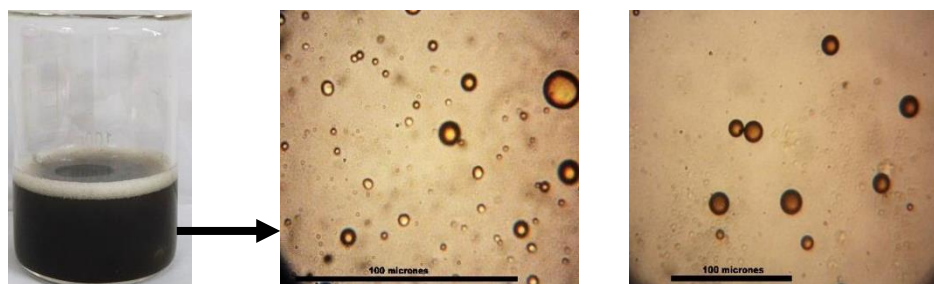


Figura 2-13. Micrográficas obtenidas de la emulsión petróleo/agua (OW); dosis crudo=2.5 g.L⁻¹; velocidad de 13500 rev.min⁻¹ durante 5 min

La concentración total de hidrocarburos de petróleo (TPH) se determinó utilizando análisis infrarrojo (FTIR) (DECC, 2014); para esto se construyó una curva de calibración utilizando estándares que contenían petróleo crudo en el rango de 10-610 mg.L⁻¹ de concentración. Se tuvo en cuenta la altura del pico a una longitud de onda de 2930 cm⁻¹. La Fig.2-14 muestra los resultados obtenidos.

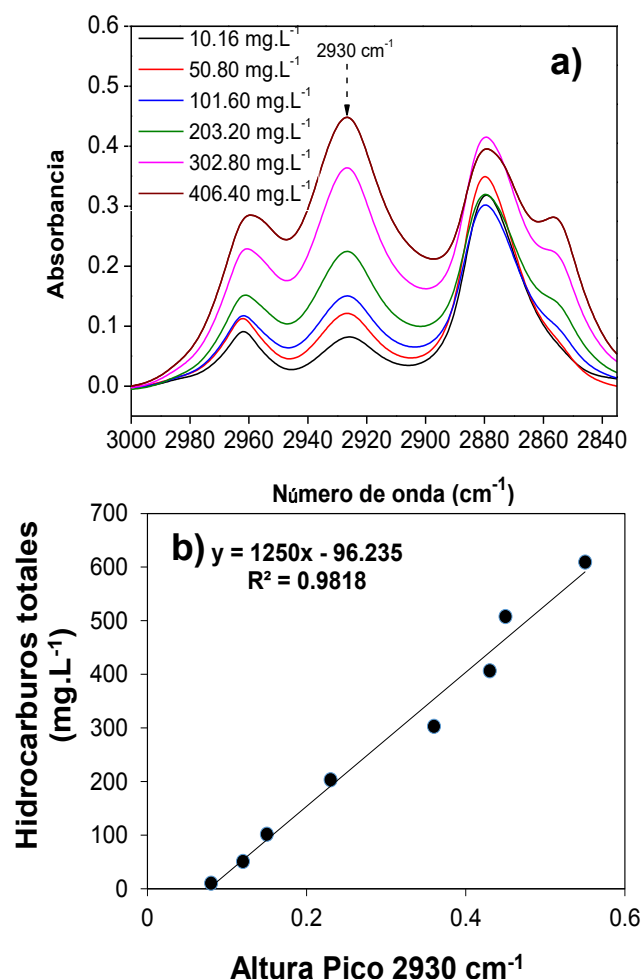


Figura 2-14. a) Espectro FTIR de los diferentes patrones usados para la elaboración de curva patrón análisis concentración total de hidrocarburos. **b)** Curva de calibración para determinación de concentración total de hidrocarburos

Para conocer el efecto del agregado de SDS en el sistema emulsionado fue necesario determinar la CMC del SDS, con el objetivo de definir el rango de concentraciones adecuado en el cual las moléculas de SDS se encuentran sin formar agregados micelares. La Fig. 2-15a muestra los resultados obtenidos teniendo en cuenta el método gráfico por medio del cambio de la conductividad eléctrica (sección 2.3.2); el resultado de la CMC del SDS a 25 °C fue 10.14 mM (DE=0.20) o 2.92 g.L⁻¹. Varios autores analizaron las interacciones entre las soluciones de SDS y QS. Barreiro-Iglesias y col., (2005) estudiaron la termodinámica del proceso de unión de SDS y QS concluyendo que las interacciones presentes son iónicas e hidrófobas; estos autores llegaron a la conclusión que a medida que aumentaba la concentración de SDS por encima de la CMC, una parte de los grupos aminos son neutralizados produciendo la coacervación, por lo tanto definir el rango de concentración de SDS para formular las emulsiones es importante para evitar un exceso de SDS. En la Fig.2-15b se puede ver la formación de precipitados del QS (hidrogeles) cuando éste se encuentra en un medio con presencia de concentraciones altas de SDS (por encima de la CMC).

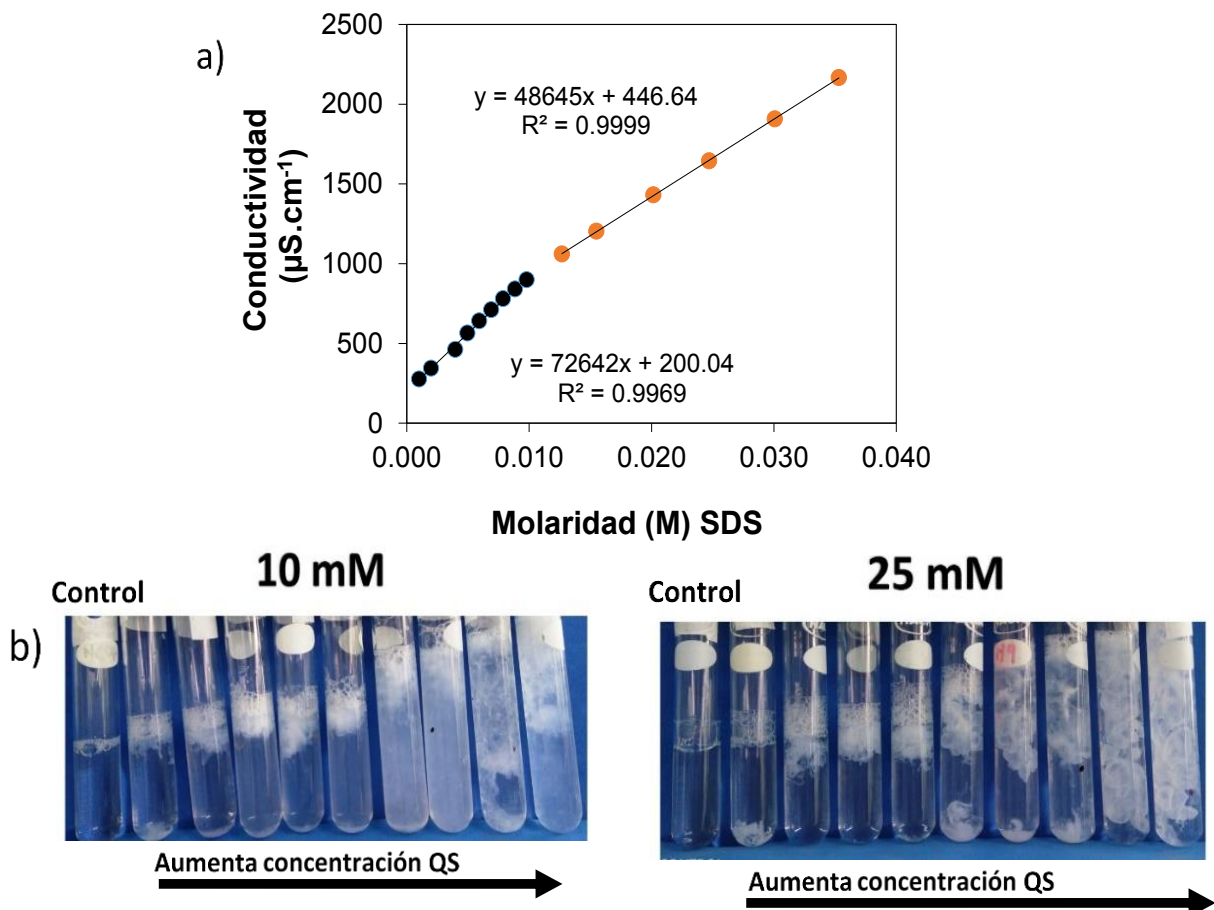


Figura 2-15. a) Variación de la conductividad en función de la concentración de SDS, el cambio de esta propiedad permite estimar la concentración micelar crítica. **b)** Imágenes de los hidrogeles formados por el quitosano y el SDS cuando se excede la CMC del tensioactivo

La Fig.2-16a muestra el efecto del agregado de SDS para generar un adecuado proceso de C/F reflejado en un bajo valor de %TR de las emulsiones luego de adicionar QS. En sistemas con SDS y con una adecuada dosis de QS (0.70 g.L^{-1}) se generó una reducción del %TR en la zona clarificada de los sistemas emulsionados estudiados (Fig.2-16 b). Esto ocurre por mecanismos de neutralización de cargas superficiales correspondiente a la interacción del tensioactivo aniónico (SDS) con el QS (Catiónico), lo cual hace posible la formación de flóculos que con el tiempo sedimentan generando dos zonas.

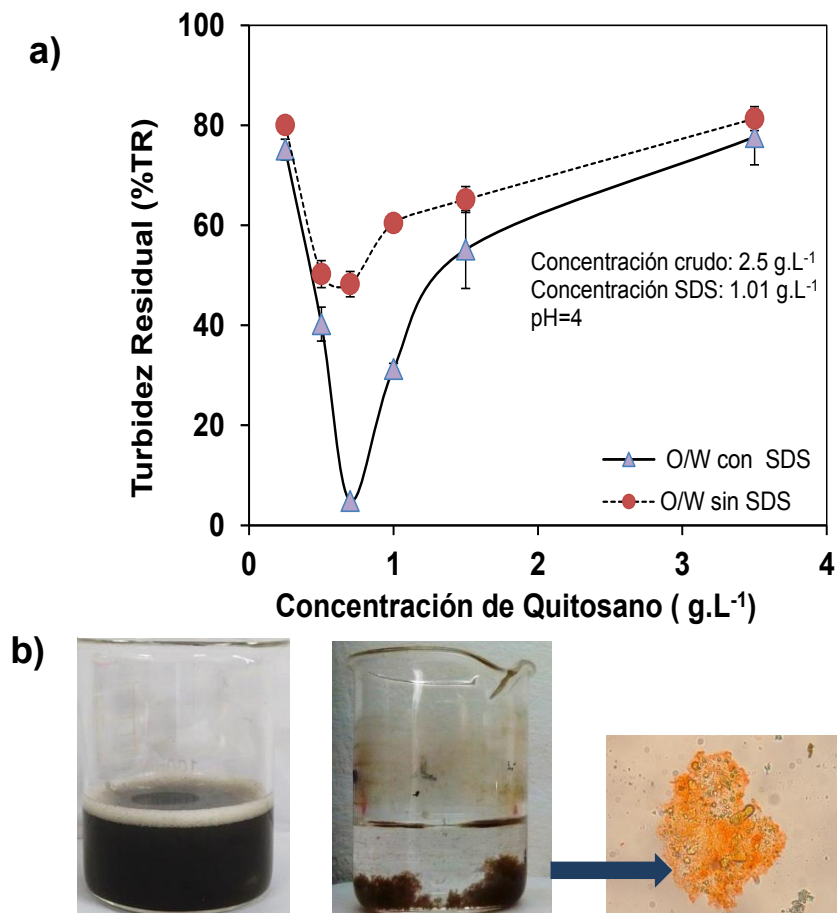


Figura 2-16. a) Turbidez residual (%TR) ($n=3$) con y sin dodecil sulfato de sodio (SDS) después de la adición de quitosano (QS). Barras de error corresponde a desviación estándar.

b) imagen de la emulsión O/W antes y después de desestabilizar por acción del QS, se presenta micrografía del flóculo con presencia del colorante Rojo Directo 23; Dosis crudo: 2.5 g.L^{-1} , SDS: 1.01 g.L^{-1} y dosis QS: 0.70 g.L^{-1}

En la micrografía de la Fig.2-16 b se observa el flóculo formado; para denotar la presencia de QS se realizó una tinción con un colorante aniónico (Rojo Directo 23) evidenciando que el biopolímero está constituyendo el flóculo conteniendo a las gotas oleosas de petróleo estabilizadas por el SDS. Este colorante posee en su estructura aniones sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) (Tan ,2015) lo que genera la atracción electrostática entre el colorante y el complejo QS presente en el flóculo permitiendo la diferenciación del QS en

la matriz debido a su coloración naranja.

Si la dosis de QS adicionada es baja ($<0.70 \text{ g.L}^{-1}$), la C/F es incompleta debido a que la cantidad de cargas positivas aportadas son insuficientes y por ende no se logran neutralizar los aniones de la fase dispersa, quedando en suspensión una fase oleosa estable. La sobredosificación de QS ($>0.70 \text{ g.L}^{-1}$) genera un incremento en el %TR con respecto a la dosis adecuada de desestabilización; esto ocurre porque un aumento excesivo de QS puede generar una repulsión (impedimento estérico) entre las moléculas del biopolímero provocando una parcial re-estabilización de las partículas O/W (Rodríguez et al., 2002). Este efecto no es deseable por ello es necesario determinar la dosis óptima de QS, que en estos experimentos resultó 0.70 g.L^{-1} .

2.4.3. Efecto del pH del medio para generar el proceso de coagulación/ floculación (C/F)

Se analizó el efecto del pH del medio el proceso de C/F por acción de QS en los sistemas emulsionados. Se estudió la acción C/F del QS a $\text{pH}=7$ con el propósito de comparar el proceso de desestabilización teniendo en cuenta que este valor de pH corresponde a condiciones normales para sistemas acuáticos y que el QS no presenta la totalidad de sus grupos aminos libres protonados, la Figura 2-17 y la Tabla 2-2 muestran los resultados obtenidos. Analizando los resultados de la Tabla 2-2, puede observarse que para la dosis de 0.70 g.L^{-1} de QS se generó el menor %TR. Entre los dos pH ensayados no se presentaron diferencias significativas ($P \geq 0.05$). Pinotti y col., (2001) reportaron que usando la dosis óptima de QS para la desestabilización de emulsiones de aceite de girasol/agua, no se observaban diferencias a distintos pH de trabajo; esto mismo ocurre en sistemas coloidales dispersos en agua según resultados de Huang y Chen, (1996)

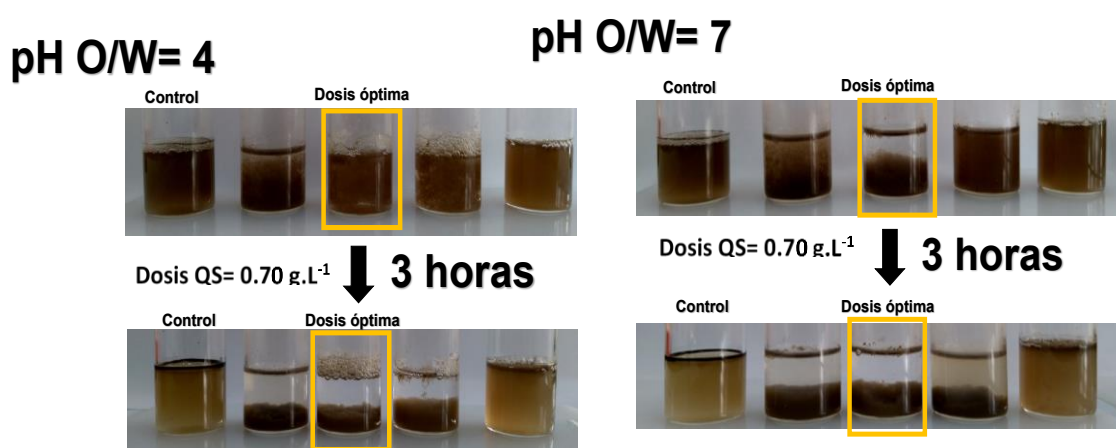


Figura 2-17 Imágenes del efecto del pH en el proceso de coagulación/floculación a diferentes dosis de quitosano (QS); la dosis óptima en los dos casos fue 0.79 g.L^{-1} . La dosis de crudo 2.55 g.L^{-1} y de SDS 1 g.L^{-1} . Valores en son desviación estándar

Tabla 2-2. Efecto del pH en la turbidez residual (%TR) a diferentes dosis de quitosano. La dosis de crudo 2.55 g.L⁻¹ y de SDS 1 g.L⁻¹. Valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar. La comparación se hace entre filas de cada columna; misma letra en cada columna indica que no existe diferencias significativas (LSD Fisher Test $\alpha=0.05$, n=3)

	Dosis de Quitosano (g.L ⁻¹)			
	0.12	0.30	0.70	1.20
% TR del clarificado pH inicial=4	49 (7) ^a	12.1 (0.7) ^a	4.9 (0.2) ^a	82 (1) ^a
% TR del clarificado pH inicial=7	56 (2) ^a	15.6 (0.8) ^b	5.5 (0.3) ^a	89.1 (0.4) ^b

2.4.4. Optimización del proceso de Coagulación/Floculación mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) y función deseabilidad

Una vez comprobada la capacidad del QS como agente C/F se procedió a encontrar la dependencia de las diferentes respuestas analizadas (%TR, CL, %DQO y PZ) con los factores más importantes que inciden en la clarificación: la dosis de SDS y QS. Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) planteando un diseño central compuesto rotatable (DCCR) en el cual se estudió la C/F de las emulsiones petróleo/agua con distintas concentraciones de petróleo (0.40, 1.00, 1.47 y 2.55 g/L).

Para la generación de la superficie de respuesta se definieron dos factores: (i) dosis de SDS para la formulación de las emulsiones, (ii) dosis de QS necesario para la optimización del proceso de C/F. Este diseño contó con cinco replicados en el punto central y como respuesta se analizó el %TR, %DQO, CL y PZ. Los ensayos y variables codificadas se muestran en la Tabla 2-3.

Se propuso un modelo cuadrático de segundo orden (Ec.2-18) \hat{Y} es la respuesta predicha (variable dependiente, %TR, %DQO, CL y PZ.), X_{SDS} y X_{QS} son las variables independientes (concentraciones de SDS y QS respectivamente expresadas en g.L⁻¹) y β_i son los coeficientes del modelo siendo el subíndice $i = 1$ para SDS y 2 para QS. Aplicando la MSR y el DCCR planteado para las diferentes concentraciones de crudo (Tabla 2-3), se obtuvieron los coeficientes (β_i) de la Ec.2-18, usando la metodología “stepwise” con el software SYSTAT 12.0. Los términos obtenidos se presentan en la Tabla 2-4. Para todos los casos la prueba de falta de ajuste y el coeficiente de determinación (R^2) mostraron la excelente concordancia del modelo con los datos experimentales (Gan y col., 2007). En la Fig. 2-18 se muestran las superficies de respuesta obtenidas para una dosis de 1.47 g petróleo.L⁻¹.

Tabla 2-3. Diseño experimental usado para aplicar la metodología de superficie de respuesta con los códigos correspondientes. SDS = dosis de dodecilsulfato de sodio, QS= dosis de quitosano

Experimento	Dosis de petróleo en la emulsión (g.L ⁻¹)								Variable codificada	
	2.55		1.47		1.00		0.40			
	Dosis de SDS y QS (g.L ⁻¹)									
	SDS	QS	SDS	QS	SDS	QS	SDS	QS	X _{SDS}	X _{QS}
1	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
2	1.298	1.257	0.756	0.727	0.510	0.492	0.216	0.197	1	1
3	1.298	0.419	0.756	0.243	0.510	0.164	0.216	0.065	1	-1
4	0.721	0.419	0.409	0.243	0.280	0.164	0.101	0.065	-1	-1
5	0.721	1.257	0.409	0.727	0.280	0.492	0.101	0.197	-1	1
6	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
7	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
8	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
9	1.009	0.837	0.583	0.485	0.395	0.328	0.159	0.131	0	0
10	1.009	1.429	0.583	0.826	0.395	0.559	0.159	0.224	0	1.41
11	1.416	0.837	0.828	0.485	0.557	0.328	0.239	0.131	1.41	0
12	1.009	0.247	0.583	0.144	0.395	0.097	0.159	0.038	0	-1.41
13	0.603	0.837	0.337	0.485	0.232	0.328	0.078	0.131	-1.41	0

Tabla 2-4. Coeficientes determinados de la regresión usando la metodología de superficie de respuesta para cada una de las respuestas analizadas; parámetros estadísticos (coeficiente de determinación R^2 y función falta de ajuste, valor-p). Valores en paréntesis corresponden a desviación estándar. 1=SDS; 2 =QS

	β_0	β_1	β_2	β_{11}	β_{22}	β_{12}	R^2	Lack of fit (p-value)
2.55 g petróleo.L⁻¹								
%TR	351 (4)	-520 (7)	-206(4)	252 (3)	106 (2)	29 (3)	0.997	0.862
CL	-2.9 (0.4)	5.5 (0.7)	2.1 (0.4)	-2.7 (0.3)	-1.16 (0.07)	-0.23 (0.08)	0.981	0.937
%DQO	-274 (18)	531 (29)	198 (17)	-260 (13)	-110 (6)	-24 (1)	0.996	0.996
PZ	339 (5)	-515 (7)	-208 (4)	249 (3)	106 (2)	30 (3)	0.998	0.624
1.47 g petróleo.L⁻¹								
%TR	344 (2)	-864 (7)	-373 (4)	731 (5)	356 (3)	49(5.0)	0.999	0.874
CL	-3.2 (0.5)	10 (1)	4.2 (0.8)	-8.8 (0.9)	-4.1 (0.5)	-0.80(0.09)	0.981	0.921
%DQO	-350 (21)	1106 (366)	470 (23)	-934 (14)	-452 (69)	-93 (1)	0.962	0.959
PZ	293 (2)	-752 (6)	-325 (4)	635 (5)	306 (25)	49 (4)	0.997	0.956
1.00 g petróleo.L⁻¹								
%TR	333 (2)	-1253(10)	-519 (6)	1550 (12)	681 (6)	184 (11)	0.999	0.998
CL	-2.6 (0.9)	13 (3)	4.9 (0.9)	-16 (5)	-7.0 (0.9)	-1.5 (0.4)	0.946	0.992
%DQO	-250 (6)	1265 (333)	454 (19)	-1613 (390)	-670 (19)	-61 (2)	0.950	0.892
PZ	246 (3)	-947 (11)	-394 (6)	1162 (12)	489 (3)	187 (11)	0.950	0.914
0.40 g petróleo.L⁻¹								
%TR	249 (5)	-2079 (52)	-1239(40)	6385 (146)	4183 (110)	910 (76)	0.999	0.573
CL	-2.7 (0.3)	32 (3)	17 (2)	-98 (8)	-64 (6)	-11 (9)	0.990	0.946
%DQO	-263 (41)	3134(395)	1578(302)	-9683 (512)	-5581 (838)	-1161 (579)	0.978	0.747
PZ	181 (5)	-1581(48)	-931 (37)	3006 (47)	4814 (63)	908 (155)	0.999	0.690

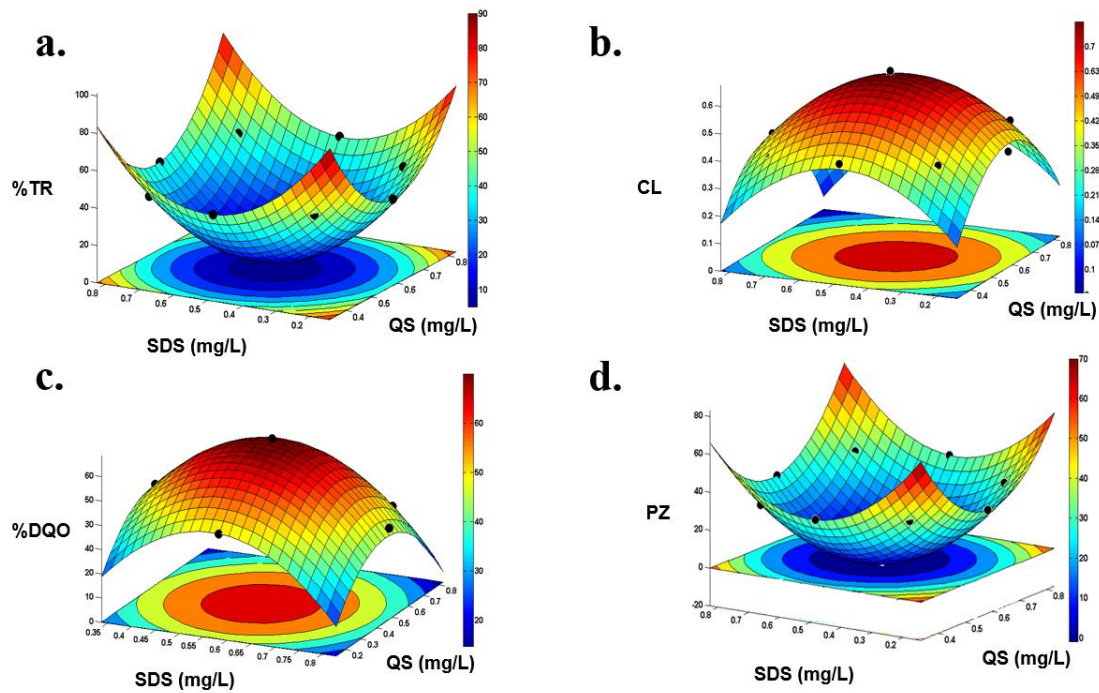


Figura 2-18. Superficie de respuesta para dosis de 1.47 g petróleo.L⁻¹: **a)** Turbidez residual (%TR), **b)** Demanda química de oxígeno removida (%DQO), **c)** longitud relativa del clarificado (CL), **d)** potencial zeta (PZ).Deseabilidad global y verificación del modelo

Una vez calculados los coeficientes de la Ec.2-18 para describir las respuestas analizadas en las distintas concentraciones de crudo (Tabla 2.4), se definieron funciones de deseabilidad (d_j). En la Tabla 2-5 se presentan los valores óptimos de SDS y QS.

La deseabilidad global (D) se calculó mediante la Ec.2-19. Para las cuatro concentraciones de petróleo ensayadas la $D > 0.9$; esto indica que el proceso de optimización fue satisfactorio, por lo cual aplicando la función D se estimaron las cantidades óptimas de SDS y QS necesarias para generar el proceso de C/F a partir de los modelos matemáticos.

Para verificar experimentalmente si las cantidades óptimas de SDS y QS calculadas para generar el proceso de desemeulsificación (Tabla 2-5) son las adecuadas, se formuló una emulsión con una dosis de petróleo de crudo de 1.47 g.L⁻¹ utilizando la dosis de SDS determinada mediante la función D (0.57 g.L⁻¹, Tabla 2-5). Esta emulsión fue tratada con la cantidad de QS obtenida mediante la optimización matemática (0.46 g.L⁻¹, Tabla 2-5) produciéndose un adecuado proceso de C/F.

Tabla 2-5. Resultados del proceso de optimización correspondiente a las respuestas predichas (RP), valor global de conveniencia (D) y valores óptimos para el dodecil sulfato de sodio (SDS) y quitosano (QS) para cada dosis de petróleo

Variable de respuesta	Criterio de optimización	DOSIS DE CRUDO (g.L ⁻¹)							
		2.55		1.47		1.00		0.4	
		PR	d _j	PR	d _j	PR	d _j	PR	d _j
%TR	Min	8.9 (0.3)	1.000	5.3 (0.2)	0.770	7.1 (0.2)	1.000	11.0(0.6)	1.000
CL	Max	0.56 (0.03)	1.000	0.66 (0.04)	0.938	0.53 (0.07)	1.000	0.70 (0.03)	1.000
%DQO	Max	67 (1)	1.000	73 (1)	0.720	65 (7)	1.000	72 (5)	0.998
PZ	Min	-1.1 (0.4)	0.989	-0.8 (0.2)	1.000	0.09 (0.02)	1.000	0.96 (0.06)	0.958
Valor global de conveniencia (D)		0.937		0.984		0.921		0.986	
Valor óptimo	SDS (g.L ⁻¹)	0.986		0.569		0.385		0.147	
	QS (g.L ⁻¹)	0.793		0.459		0.318		0.157	

Los resultados de esta verificación se muestran en la Tabla 2-6, en la cual se observan los valores predichos por los modelos matemáticos para cada respuesta y los resultados obtenidos experimentalmente con su correspondiente intervalo de confianza (IC) al 95% para n=3; con los resultados de esta verificación fue posible asegurar que las concentraciones de SDS y QS eran adecuadas, además se determinó la concentración total de hidrocarburos en el clarificado obteniéndose una reducción del 98.61%.

Tabla 2-6. Respuestas predichas (RP) y experimentales en la verificación experimental del proceso de optimización, dosis de crudo ensayada 1.47 g.L⁻¹

	RP	Validación Experimental	
		Respuesta experimental (valor promedio, n=3)	± Intervalo confianza 95 %
%TR	5.34	5.22	0.37
CL	0.66	0.68	0.03
%DQO	73.33	74.75	2.25
PZ	-0.75	-0.64	0.15

2.4.5 Propuesta para determinar la dosis de SDS y QS variando la dosis de fase oleosa.

Con los resultados de los valores óptimos de QS y SDS determinados a partir de la función D (Tabla 2-5), se graficaron dichos valores en función de la dosis de la fase oleosa (petróleo), obteniendo una relación lineal (Fig.2-19). Esto permitió calcular las dosis de SDS y QS óptimas para lograr un eficaz proceso de clarificación en un rango de dosis de petróleo emulsionado comprendido entre 0.4-2.5 g_{petróleo}.L⁻¹.

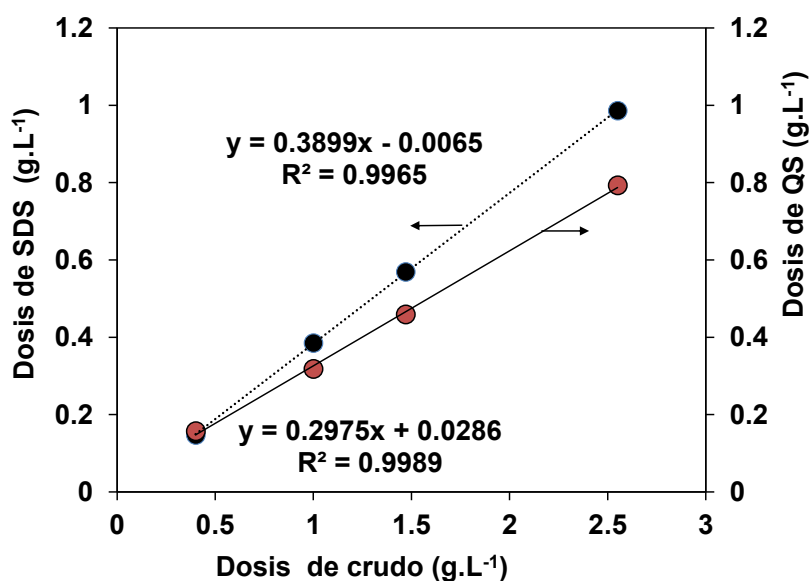


Figura 2-19. Relación de los valores óptimos de dodecil sulfato de sodio y quitosano

Para probar la validez del procedimiento estadístico se formuló una emulsión de 2.00 g petróleo.L⁻¹ y según las regresiones lineales de la Fig. 2-19 se establecieron las dosis a utilizar para lograr el proceso de C/F: 0.77 g.L⁻¹ de SDS y 0.57 g.L⁻¹ de QS. Los resultados de dicho procedimiento se presentan en la Tabla 2-7 donde se muestran diferentes parámetros determinados experimentalmente de la zona clarificada.

Tabla 2-7. Características de la zona clarificada obtenida del proceso de C/F emulsión de petróleo con una dosis de 2.0 g.L⁻¹

Parámetro	Resultado experimental (valor promedio, n=3)	± Intervalo confianza 95%
%TR	5.1	0.4
CL	0.62	0.08
%DQO	70.6	2.8
PZ	-1.04	-0.02

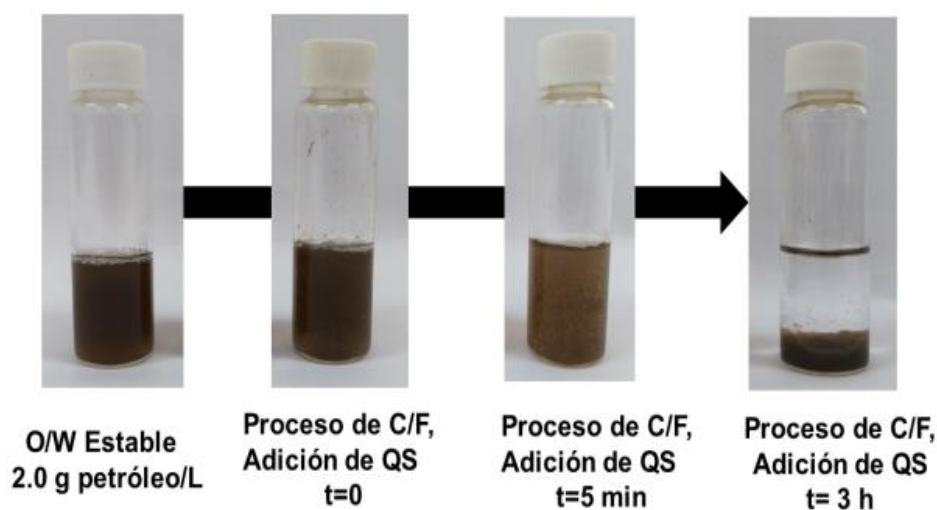


Figura 2-20. Evolución en el tiempo de una emulsión aceite agua (O/W) formulada con 2.00 g petróleo.L⁻¹ y 0.77 g.L⁻¹ de SDS

2.4.6. Cinética de desestabilización de las emulsiones utilizando el método de dispersión estática de la luz

La desestabilización de las emulsiones se analizó utilizando un instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz denominado Turbiscan (QuickScan, Beckman Coulter; Fullerton, USA).

Se obtuvieron los perfiles de desestabilización de las emulsiones utilizando el QuickScan vertical scanning analyzer para dosis de $1.47 \text{ g}_{\text{petróleo}} \cdot \text{L}^{-1}$ y $2.00 \text{ g}_{\text{petróleo}} \cdot \text{L}^{-1}$. En la Fig 2-21 se observan los perfiles de desestabilización de una emulsión con una dosis de $1.47 \text{ g}_{\text{petróleo}} \cdot \text{L}^{-1}$; la cantidad de SDS usada fue $0.57 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y de QS $0.46 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (según lo obtenido del proceso de optimización).

En el perfil de la Fig. 2-21 se evidencia el efecto C/F del QS agregado durante el tiempo analizado debido a que el %BS cambia durante los diferentes tiempos de análisis. Al agregar la dosis óptima de QS el %BS presentó un aumento que corresponde a la zona clarificada, esto crea un frente móvil entre el flóculo oleoso que sedimenta y la zona clarificada; dicho frente aumenta con el tiempo.

A $t=0$ el %BS es bajo, esto se debe a que la distribución de las gotas de petróleo emulsionado es homogénea. Cuando la longitud de la onda incidente (λ) es menor que el tamaño de la gota de la fase oleosa o no hay gota el BS aumenta, por el contrario, el BS disminuye cuando el tamaño de la gota es mayor o hay presencia de zona turbia sedimentada (Mengual y col., 1999).

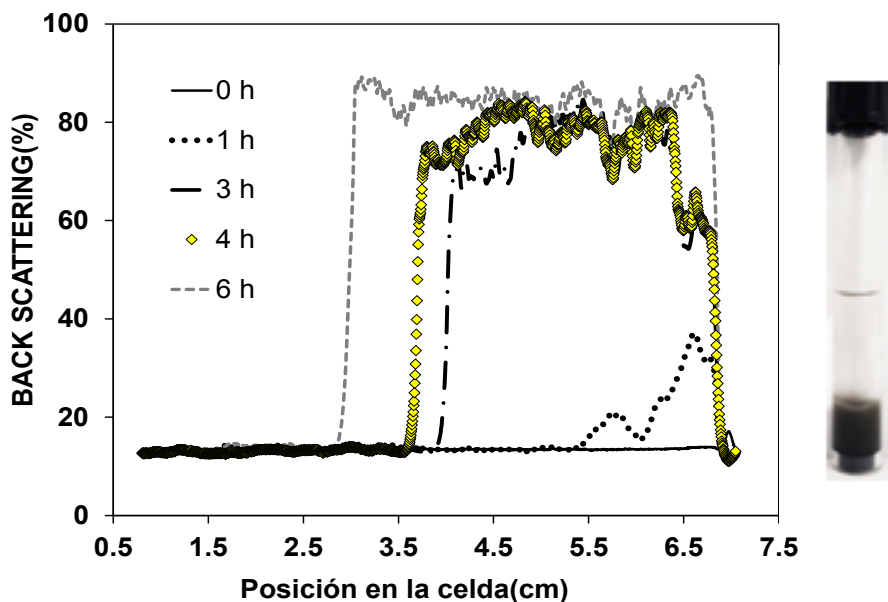


Figura 2-21. Perfiles de BackScattering. La fotografía corresponde a la muestra a las 6h

Con los perfiles de BS obtenidos a distintos tiempos variando la concentración de petróleo se pudo relacionar el volumen de la zona turbia oleosa con respecto al volumen total de la muestra. Considerando que los volúmenes en el tubo cilíndrico son proporcionales a las longitudes se determinaron los valores L/L_T (fracción volumétrica de la zona turbia en la muestra tratada). L es la longitud de la zona turbia en el tubo y L_T es la longitud total. La cinética global del proceso de desestabilización se describió considerando dos etapas: i) una primera etapa en la cual predomina el fenómeno de C/F y ii) una segunda en la cual los flóculos oleosos sedimentan (Fig. 2-22).

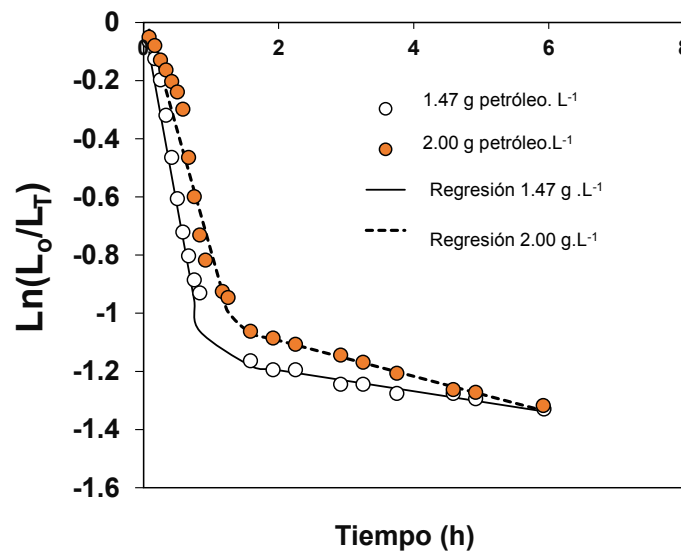


Figura 2-22. Gráficas con las cinéticas de primer orden para diferentes concentraciones de crudo en las emulsiones. Símbolos son valores experimentales

Se propusieron ecuaciones cinéticas para cada una de las etapas (Ecs. 2-20 y 2-21) considerando $L=L_{CF}+L_S$ siendo L_{CF} =longitud de zona turbia en la etapa de coagulación y floculación y L_S = longitud de zona turbia en la etapa de sedimentación.

$$\frac{dL_{CF}}{dt} = -k_{CF}L_{CF} \quad (2-20)$$

$$\frac{dL_S}{dt} = -k_S L_S \quad (2-21)$$

Para ambas contribuciones se planteó:

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{0CF} \cdot e^{-k_{CF} \cdot t} + L_{0S} \cdot e^{-k_S \cdot t}}{L_T} \quad (2-22)$$

donde t es el tiempo (min) del proceso de desestabilización a temperatura constante, L_{0CF} y L_{0S} son las longitudes (cm) iniciales para cada etapa y k_{CF} y k_S son las constantes

cinéticas del proceso ($1.h^{-1}$), C/F y sedimentación respectivamente. A tiempos largos predomina la sedimentación, por lo tanto en la Ec. 2-22, el término que incluye $e^{-k_{CF}.t}$ tiende a cero, obteniéndose la siguiente relación.

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{0S}}{L_T} \cdot e^{-k_S.t} \quad (2-23)$$

Se define la fracción inicial de la zona sedimentada (α_S) como:

$$\alpha_S = \frac{L_{0S}}{L_T} \quad (2-24)$$

Por otro lado a cortos tiempos, la fracción que sedimenta se consideró despreciable por lo tanto en la Ec.2-22 el término $e^{-k_S.t}$ tiende a 1, obteniendo la Ec. 2-25:

$$\frac{L}{L_T} = \frac{L_{0CF}.e^{-k_{CF}.t} + L_{0S}.e^{-k_S.t}}{L_T} = \alpha_{CF} + \alpha_S \cdot e^{-k_{CF}.t} \quad (2-25)$$

Se tuvo en cuenta como condición inicial en la celda de medición la longitud total de la muestra corresponde a la emulsión sin desestabilizar por lo tanto $L/L_T=1$. Además la suma de las dos fracciones $\alpha_{CF} + \alpha_S=1$. En la Tabla 2-8 se presenta los resultados obtenidos a partir de los ajustes por mínimos cuadrados aplicados indicando el sentido físico del proceso de desestabilización.

Tabla 2-8 Constantes cinéticas de las etapas de C/F (k_{CE}) y sedimentación (k_S) obtenidas para diferentes dosis de petróleo en la emulsión

$(g_{\text{petróleo}} \cdot L^{-1})$	k_{CF} (h^{-1})	α_{CF}	R^2	$k_S \times 10^2$ (h^{-1})	α_S	R^2
1.47	1.28 (0.06)	0.68 (0.02)	0.98	3.61 (0.32)	0.325 (0.04)	0.94
2.00	0.83 (0.07)	0.64 (0.03)	0.94	0.62 (0.02)	0.379 (0.03)	0.99

2.5. Ensayos de Biodegradación del clarificado

La biodegradación consiste en el proceso biológico en el cual se presenta la descomposición orgánica de un sustrato llevado a cabo por bacterias, hongos y/o protozoos. Este proceso natural es importante en el estudio de un contaminante debido a que permite la eliminación de este impidiendo la alteración de los ecosistemas (Atlas, 1991).

Existen factores importantes para que ocurra la biodegradación, como el pH, la temperatura, aireación y adición de nutrientes (bioestimulación) (Margesin y Schinner, 1998) por lo tanto la biodegradación puede llevarse en presencia de oxígeno (aerobia) o en su ausencia (anaerobia). La biodegradación aerobia es completa y genera energía, dióxido de carbono y agua.

Se estudió el proceso de biodegradación a partir del sistema emulsionado (O/W) con una dosis de crudo de $2.55 \text{ g}_{\text{petróleo}} \cdot \text{L}^{-1}$ y $0.99 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de SDS. La dosis de QS para generar la C/F fue $0.79 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La cantidad de SDS y QS se definieron a partir de los resultados del diseño experimental (Tabla 2-5).

La DQO del sistema emulsionado antes del proceso de desestabilización fue de $15293 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (DE=784). Después del proceso de desestabilización la DQO de la zona clarificada disminuyó a $4588 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (DE=220). Por lo tanto se puede observar que la DQO final fue el 30 % del valor inicial (Fig. 2-23 muestra la representación esquemática del fenómeno).

Aunque el proceso es eficiente en términos de eliminación de la cantidad de petróleo, aún existe un alto valor de DQO en la zona clarificada, por lo tanto se procedió a determinar la cantidad de SDS en la zona clarificada teniendo en cuenta que la presencia de este tensioactivo en solución aporta materia orgánica.

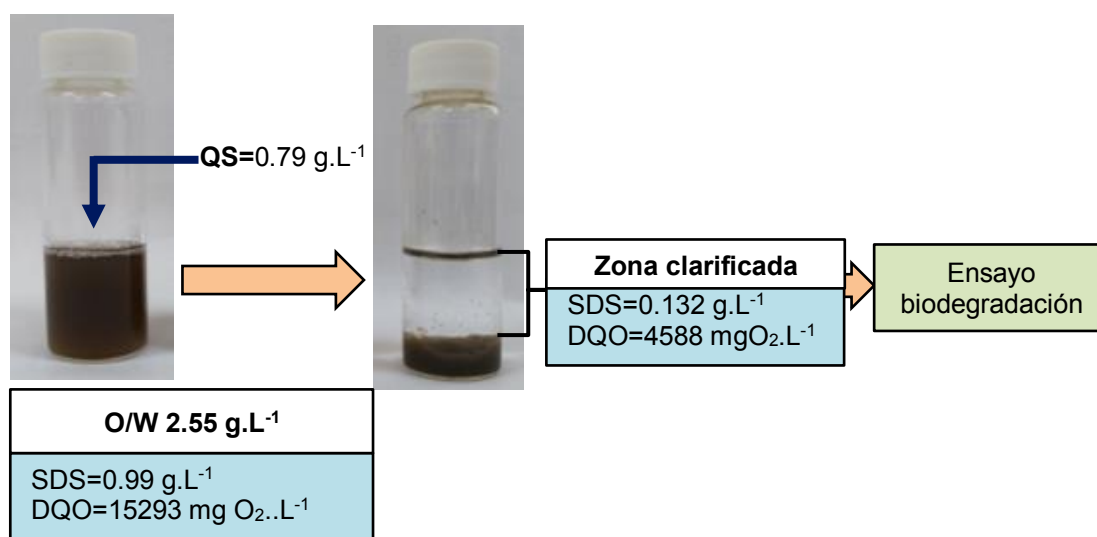


Figura 2-23. Representación esquemática del proceso de desestabilización de la emulsión O/W obteniendo la zona clarificada usada para los ensayos de biodegradación

La Fig. 2-24 muestra la curva de calibración obtenida para la determinación del SDS por medio de la técnica de determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM). Utilizando dicha curva de calibración la zona clarificada presentó una concentración de

SDS de 0.132 g.L^{-1} ($DE=0.05$); por lo tanto la concentración de SDS en el clarificado se redujo en un 87 % con respecto a la concentración usada para formular la emulsión (Fig.2-23).

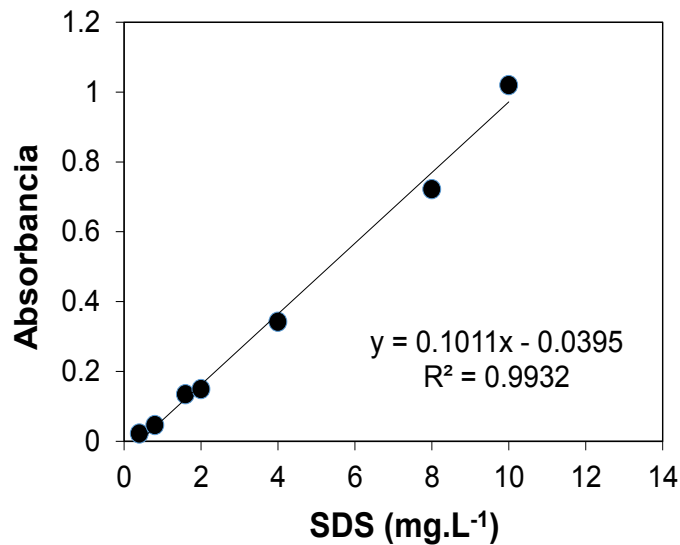


Figura 2-24. Curva calibración para la determinación de dodecil sulfato de sodio (SDS) usando método de sustancias activas al azul de metileno (SAAM)

Como se comprobó la existencia de SDS en solución del clarificado, se determinó el factor de conversión (f_x) que representa la DQO que es aportada por unidad de SDS en el sistema. Se procedió a realizar varias disoluciones de SDS a las cuales se les determinó la DQO. Luego se graficó DQO en función de la concentración de SDS; posteriormente se aplicó regresión lineal y la pendiente representa el f_x (Fig.2-25). Con estos resultados se define que $f_x = 2.036 \frac{\text{mg.L}^{-1}\text{DQO}}{\text{mg.L}^{-1}\text{SDS}}$.

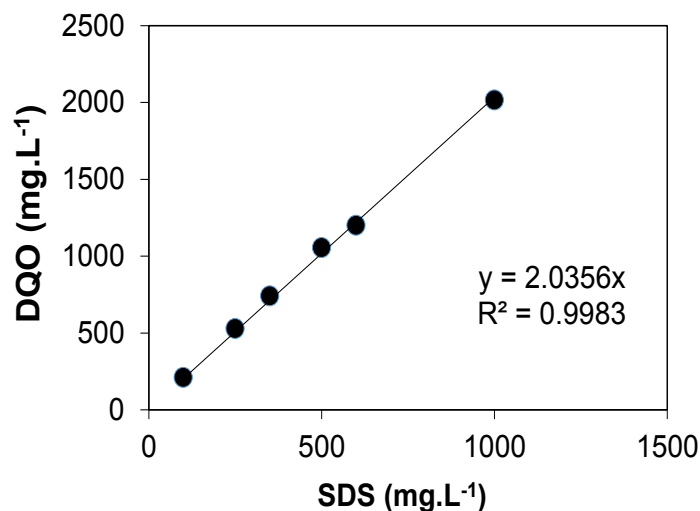


Figura 2-25. Relación entre la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la concentración de dodecil sulfato de sodio (SDS)

Con los resultados obtenidos es posible determinar la biodegradación total que implica

la disminución de la DQO en el clarificado y la biodegradación en términos de la cantidad de SDS. El porcentaje de biodegradación total (%Bd) y el porcentaje de biodegradación en términos de SDS (%Bd_{SDS}) se determinaron según la Ec. 2-26 y 2-27, respectivamente.

$$\%Bd = \frac{DQO_0 - DQO_t}{DQO_0} \times 100 \quad (2-26)$$

$$\%Bd_{SDS} = \frac{SDS_0 - SDS_t}{SDS_0} \times 100 \quad (2-27)$$

donde SDS₀ y DQO₀ corresponden a la concentración de tensioactivo y la DQO inicial y SDS_t y DQO_t es la concentración del tensioactivo y la DQO a tiempo t.

El ensayo de biodegradación consistió en tomar una alícuota del clarificado el cual se resuspendió en un reactor de barros activados con una capacidad máxima de 500 mL (Fig.2-10). Se realizaron dos ensayos con distintos volúmenes de la muestra del clarificado; se utilizaron 100 mL y 200 mL de clarificado. En ambos casos se completó el volumen final con buffer fosfato (15 mM, pH=7), la concentración inicial de biomasa fue 1.53 g.L⁻¹ (DE=0.13). La Tabla 2-9 muestra la DQO y la concentración de SDS inicial de los dos sistemas.

Tabla 2-9 Demanda Química de Oxígeno (DQO) y concentración de Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) de los sistemas de estudio de biodegradación, en paréntesis se presenta desviación estándar

	DQO (mg.L ⁻¹)	SDS (mg. L ⁻¹)
Sistema 1		
Volumen alícuota=100 mL clarificado Volumen total=500 mL	1030 (320)	17.5 (2.8)
Sistema 2		
Volumen alícuota=200 mL clarificado Volumen total=500 mL	2050 (417)	34.9 (3.3)

Para los dos sistemas se determinó el %Bd y %Bd_{SDS}. La Fig.2-26 muestra los resultados obtenidos para estos dos casos estudiados. Según los resultados se puede indicar que al finalizar el proceso de biodegradación existió una remoción significativa en términos de DQO y SDS, siendo este último el compuesto mayoritario en la fase acuosa luego del proceso de C/F. La concentración de biomasa en ambos sistemas al finalizar el estudio fue de 1.70 g.L⁻¹ (DE=0.45).

La Autoridad Nacional del Agua de la Provincia de Buenos Aires en la resolución

336/2003 establece que el límite admisible de tensoactivos anionicos usando la técnica de SAAM para la descarga en cuerpos de agua es de 10 mg.L^{-1} . Al finalizar el tratamiento en el reactor biológico se logró una concentración final de 4.15 mg.L^{-1} ($DE= 0.04$) y 10.24 mg.L^{-1} ($DE=1.58$) en los dos sistemas estudiados, por tal razón se comprobó que el SDS presente en el clarificado se degrada biológicamente en el tratamiento de barros activados.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que en términos de materia orgánica y presencia de tensoactivos es factible realizar un tratamiento integral de los ELP (etapa de C/F y tratamiento biológico), por lo tanto la metodología estudiada es una estrategia para la remediación ambiental de este tipo de efluentes contaminados.

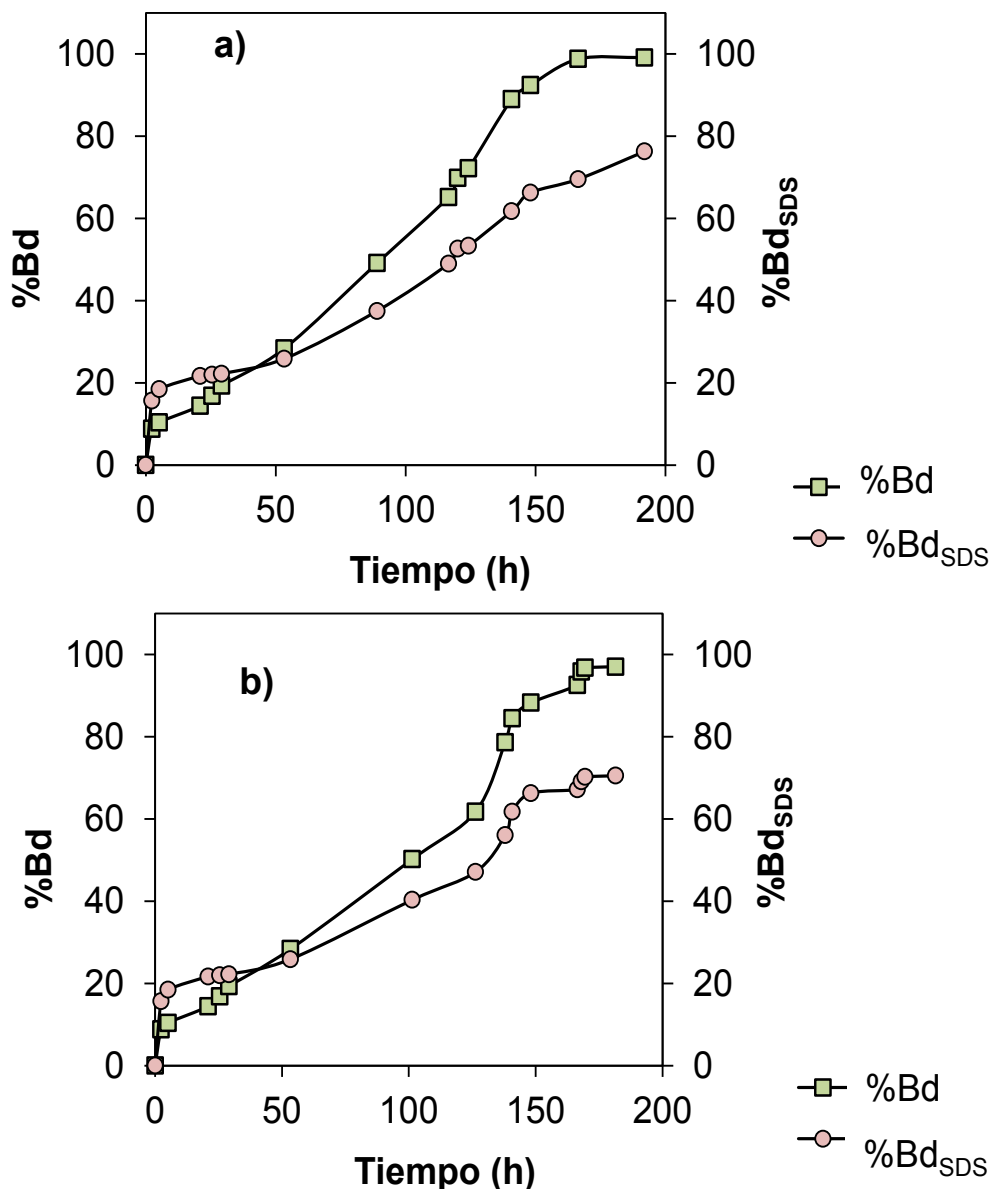


Figura 2-26. Biodegradación total (%Bd) y en términos de SDS (%Bd_{SDS}) en función del tiempo de los dos sistemas estudiados usando distintos volúmenes del clarificado: **a)** 100 mL; **b)** 200 mL . Volumen final en ambos sistemas 500 mL

2.6. Ensayos de coagulación/floculación con muestras reales

Las muestras reales de efluentes emulsionados analizados correspondían a la línea productiva de hidrocarburos de la Planta Refinería YPF-La Plata. Las muestras fueron provistas por personal de la Sección de Medio Ambiente de YPF. Se pudo acceder a dichas muestras a través de una reunión realizada en las instalaciones de la planta el 6 de diciembre de 2017 coordinada por el ing. Ricardo Ceskiavikus. Las experiencias consistieron en probar la acción coagulante/floculante del QS y SDS en sistemas reales con presencia de hidrocarburos.

Se trabajaron con dos muestras de efluente emulsionado, que corresponden a diferentes puntos de las corrientes líquidas de efluentes:

- **Efluente de entrada a la pileta H1201:** En esta corriente se adicionan agentes coagulantes/floculantes antes de pasar por la unidad de flotación de aire disuelto (DAF); la muestra analizada correspondió al efluente antes de entrar a la unidad DAF.
- **Efluente de purga proveniente de los desaladores, entrada al tanque TK-5120:** En el tanque de tratamiento se utilizan coagulantes/floculantes durante un período entre 3 y 4 horas

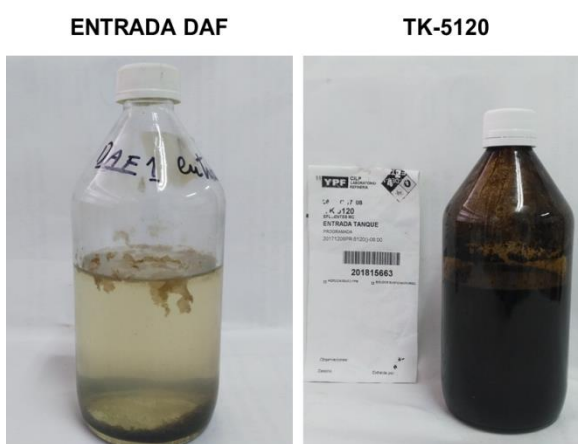


Figura 2-27. Imágenes de las muestras con las que se trabajó en la planta YPF La Plata

Para saber las dosis adecuadas de SDS y QS a usar en el proceso de C/F empleando la metodología desarrollada en la sección 2.4.3, es necesario conocer el contenido de hidrocarburos totales (TPH), por lo cual se determinó la DQO de las muestras y a partir de una correlación entre TPH y DQO (Fig.2-28) fue posible establecer el contenido de hidrocarburos.

Tabla 2-10 Resultados caracterización muestras de efluentes provistas por la destilería YPF-La Plata. en paréntesis se presenta desviación estándar

MUESTRA	DQO (mg.L ⁻¹)	TPH (mg.L ⁻¹)	pH
Entrada DAF	3750 (354)	2088 (157)	7.54
TK-5120	22023 (300)	12265(221)	6.21

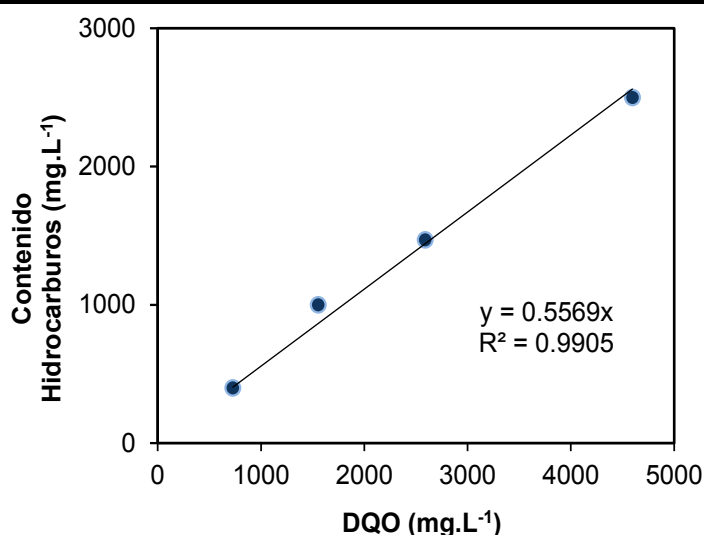


Figura 2-28. Correlación entre el contenido de hidrocarburos (TPH) y la demanda química de oxígeno (DQO)

Los resultados de los parámetros de caracterización (DQO, pH y TPH) se presentan en la Tabla 2-10. Usando el TPH fue posible establecer las dosis a agregar de SDS y QS necesarias para generar la C/F. En la Fig.2-29 se muestran los resultados obtenidos para las muestras correspondientes a la entrada del DAF y TK-5120. Como se puede observar en las imágenes se determinaron las dosis adecuadas de QS (Fig. 2-29) para generar el proceso de coagulación/floculación. Como resultado de esto se obtuvo un flóculo suspendido en la superficie.

En la Fig. 2-29 se presentan micrografías de los flóculos obtenidos del proceso de C/F, en estas se observa la presencia de agregados complejos formados por las gotas de hidrocarburo contenidas en la matriz del biopolímero (QS); la naturaleza de este complejo se corroboró tiñendo el flóculo con el colorante aniónico azoico Rojo Directo 23 (RD23).

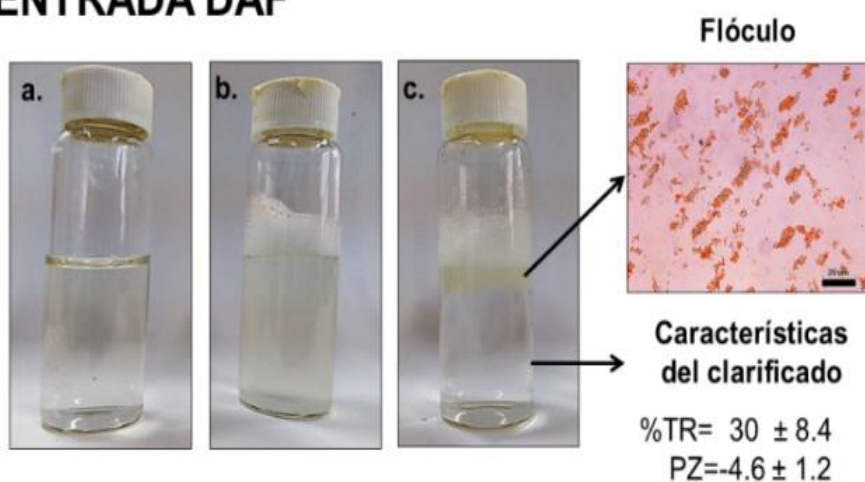
En sistemas con SDS y una adecuada dosis de QS se generó una reducción del %TR en la zona clarificada de los sistemas emulsionados estudiados; esto ocurre por mecanismos de neutralización de cargas superficiales en los que el tensioactivo aniónico interactúa con las cargas positivas del QS (Bratskaya y col., 2006), los resultados se presentan en la Tabla 2-11.

Tabla 2-11 Turbidez residual obtenida a partir del proceso de desestabilización

MUESTRA	DOSIS g.L ⁻¹		%TR _{Qs}	%TR _{Pn}
	SDS	QS		
Entrada DAF	0.475	0.0317	30(8.4)	42 (3.8)
TK-5120	0.806	0.0475	6.0 (0.4)	10 (5.7)

%TR_{Qs}= Turbidez residual obtenida adicionando quitosano y dodecil sulfato de sodio
 %TR_{Pn}= Turbidez residual obtenida en el proceso industrial que se lleva a cabo en planta. Entre paréntesis se presenta desviación estándar

ENTRADA DAF



TK-5120

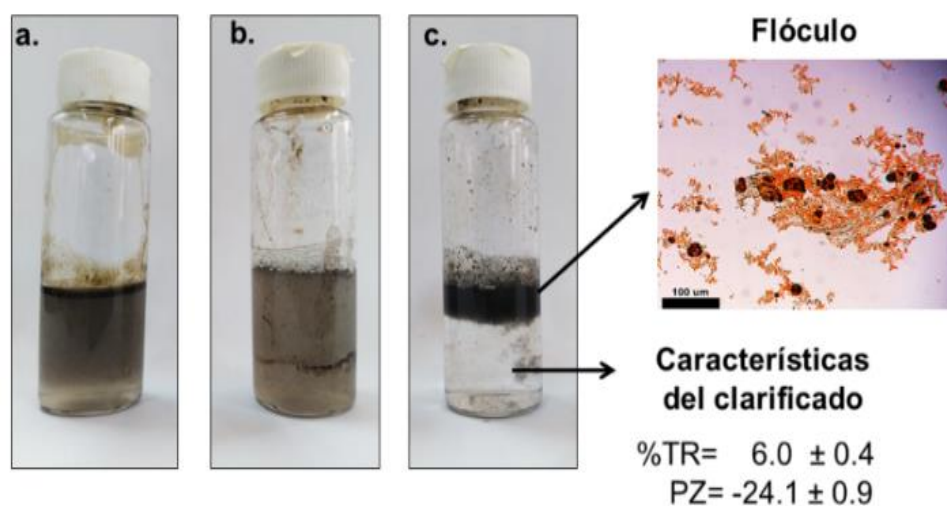


Figura 2-29 Acción del agregado de quitosano (QS) y SDS (dodecil sulfato de sodio) en los sistemas emulsionados (Entrada DAF y TK-5120). Para los dos casos la imágenes corresponden a la emulsión: **a)** sin QS, **b)** con sobredosis de QS y **c)** con dosis adecuada de QS. Valores medios de turbidez residual (%TR) y potencial Z (PZ) de la zona clarificada se presentan con su correspondiente desviación estándar

Según lo mostrado en la Tabla 2-10 las muestras analizadas (Entrada DAF y TK-5120) mostraron un %TR adecuado al ser tratados con QS (%TRQs) comparado con el tratamiento normal de la planta (%TRPn). %TRPn se determinó en la muestra de efluente emulsionado antes y después del tratamiento realizado en planta, estas muestras fueron provistas por YPF. Según los resultados se puede indicar que la aplicación de QS conjuntamente con SDS permite desestabilizar adecuadamente este tipo de emulsiones industriales.

2.7. CONCLUSIONES PARCIALES

Según los resultados obtenidos en el presente capítulo de tesis se puede concluir:

- A partir de la formulación de sistemas emulsionados de efluentes líquidos de la industria del petróleo (ELP) constituidos por agua, crudo (petróleo) y dodecil sulfato de sodio (SDS) fue posible comprobar que el quitosano (QS) es un excelente agente C/F que permite la separación del efluente en una fase acuosa clarificada y otra fase oleosa que sedimenta. En emulsiones estables donde se agrega un agente tensioactivo de carácter aniónico (SDS), el fenómeno de clarificación se ve favorecido debido a la neutralización de las cargas negativas del SDS que interaccionan con las cargas positivas del QS, provocando la precipitación del flóculo oleoso.
- El proceso de coagulación y floculación con posterior sedimentación se monitoreó mediante la %TR, registros fotográficos, DQO, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y potencial zeta. Se optimizó el proceso de coagulación y floculación para distintas concentraciones de fase dispersa (petróleo) usando la metodología de superficie de respuesta y un diseño central compuesto rotatable.
- Se obtuvieron para las distintas respuestas analizadas la ecuación de ajuste del modelo permitiendo establecer las condiciones operativas óptimas de clarificación aplicando la metodología de deseabilidad global (D). En el caso donde la dosis inicial de crudo fue 1.47 g.L^{-1} la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57 g.L^{-1} , respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente obteniéndose una excelente concordancia.
- El proceso de C/F ocurre en menos de 3 horas logrando una excelente clarificación del efluente (turbidez residual $<6 \%$ con una remoción de hidrocarburos cercana al 98.61%). Asimismo, un 66% del volumen total tratado corresponde a efluente clarificado, permitiendo que la fase acuosa cumpla con los requerimientos para el vertido en los cuerpos de agua.
- Por medio del análisis de la cinética de desestabilización se pudo determinar la

presencia de dos etapas consecutivas en el proceso de clarificación, una primer etapa asociada a la neutralización de cargas generando el proceso de C/F y una segunda etapa que corresponde a la sedimentación del flóculo; para cada una de estas fue posible determinar la constante cinética (k_{CF} y k_S). Aplicando las distintas ecuaciones propuestas para analizar el proceso de C/F y sedimentación en una O/W con una dosis de 1.47 g.L^{-1} de crudo, la k_{CF} fue 1.28 h^{-1} (0.06) con un $R^2=0.98$ y la k_S fue 3.61 h^{-1} (0.32), con un $R^2=0.94$. Asimismo es importante destacar que el QS es un biopolímero compatible con el medio ambiente y proviene de subproductos residuales de la industria pesquera Argentina, por lo tanto su uso resulta en una alternativa sustentable.

- Con los resultados obtenidos de los ELP provenientes de la Refinería YPF La Plata se pudo comprobar la acción de C/F del QS, estos permitieron corroborar que la metodología desarrollada en base al proceso de optimización es adecuada para efluentes industriales.

Capítulo 3



3. MATERIALES Y MÉTODOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN

A continuación se muestra la metodología general para los estudios de absorción de los capítulos posteriores, los cuales se centran en explorar las potencialidades que tiene el quitosano como material no convencional para la elaboración de diferentes adsorbentes de colorantes sintéticos.

3.1. REACTIVOS USADOS

Para la elaboración el material bio-adsorbente se usó quitosano (QS) comercial marca Sigma-Adrich (St. Louis, MO, USA) con un título de grado de desacetilación $\geq 75\%$. El QS comercial fue obtenido a partir de desacetilación alcalina de la quitina extraída de los exoesqueletos de camarón (*Pandalus borealis*) según información suministrada por el productor. Como adsorbato se utilizó el colorante sintético azoico Reactive Red 195 (RR195) CAS No. 93050-79-4 provisto por la empresa Industrias Chromeco S.A (Gral. Pacheco, Argentina). Demás reactivos químicos como: Ácido clorhídrico al 37 % (P.P⁻¹) y densidad= 1,184 kg/L, hidróxido de sodio al 98 % (P.P⁻¹), cloruro de sodio RA (ACS) y ácido acético glaciado 99.5 % (P.V⁻¹) fueron marca Anedra (Research, S.A, Tigre, Argentina).

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO

Se determinó el grado de desacetilación (%DD) del bio-polímero trabajado por medio de dos técnicas, la primera fue titulación potenciométrica y la segunda la relación entre el área de las bandas a 1320/1420 de los espectros obtenidos a partir de FTIR-ATR (Brugnerotto y col., 2001). El peso molecular del QS se estimó por método viscosimétrico usando el viscosímetro capilar de Ostwald, la descripción de la metodología usada se encuentra en la sección 2.3.2. Los ensayos se realizaron por triplicado.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BIO-ADSORBENTE

La caracterización estructural del material antes y después del proceso de adsorción se realizó por medio de:

- (i) Microscopia Electrónica de Barrido con detector de Energía de Dispersión de Rayos-X (SEM-EDS) usando un microscopio NeoScope Benchtop JEOL JCM-6000 (JEOL, U.S.A).
- (ii) Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier usando un Thermo Nicolet iS10 espectrómetro (Thermo Scientific, MA, U.S.A) acoplado un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) el cual contienen un cristal de diamante y lentes

de ZnSe y Ge con un ángulo nominal de incidencia de 42°. Los espectros que provee el equipo corresponden al % de Transmitancia en función del número de onda entre 4000-500 cm^{-1} , para los cuales se realizaron 34 scans con 4 cm^{-1} de resolución espectral.

- (iii) Potencial-Z (PZ) por medio de un Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z (Horiba Instruments Inc., Kyoto, Japan), provisto de un diodo laser JUNO modelo 10G-HO (Showa Optronics Co., Ltd., Yokohama, Japan) operado a 532 nm, usando una celda con electrodo de carbono de 6mm; los datos reportados comprenden el promedio de 6 mediciones.
- (iv) Las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) se determinaron por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N_2 usando un porosímetro Micromeritics Modelo 2020 (Micromeritics, U.S.A) y porosimetría de inclusión de mercurio usando porosímetro Pascal 440 (Thermo Fischer Scientific, Bélgica).
- (v) Difracción de rayos-X (DRX) de polvo hecho de la muestra, este ensayo se llevó a cabo usando un difractómetro de rayos-X Philips PW-3710 usando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ y Ni a voltaje constante (40 kV, 35 mA).
- (vi) El diámetro medio de las partículas se obtuvo a partir de fotografías microscópicas usando una estereomicroscopio acoplado a cámara DFC490 (Leica Microscopy Systems Ltd, Germany). El análisis de imágenes se realizó sobre cincuenta partículas usando el programa Image J (Schneider y col., 2012).
- (vii) Análisis termogravimétrico (TGA) usando un analizador termogravimétrico Rigaku (Thermo Plus EVO2, Osaka, Japón) empleando como gas inerte de corrida N_2 .

3.3.1. Determinación del punto isoeléctrico (pH_{PIE}) del bio-adsorbente

El punto isoeléctrico (pH_{PIE}) del material adsorbente se estimó mediante mediciones del potencial-Z (PZ), para esto el material se procesó para obtener polvo con una granulometría fina, luego de esto se mezcló 1.0 g del material particulado en 50 mL de agua ultra pura grado Milli-Q; el sistema se sometió a diferentes pH iniciales ajustando con solución de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio 0.1 M. Las suspensiones se sometieron a agitación constante durante 24 h a 25°C; posteriormente se determinó el PZ de las muestras realizando un mínimo de 6 replicados. El pH_{PIE} del material es el valor de pH

donde el PZ del bio-adsorbente es cero (Tran y col., 2017), lo cual indica que no posee cargas eléctricas efectivas para los procesos de adsorción.

3.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN EN SISTEMAS TIPO *BATCH*

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo evaluando el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) del bio-adsorbente en diferentes condiciones de ensayo (dosis del adsorbente, velocidad de agitación y valores de pH). El %RM y la Q fueron determinados por medio de la Ec.3-1 y 3-2 respectivamente, en las cuales C_0 es la concentración inicial de la solución (mg.L^{-1}), C_f es la concentración final (mg.L^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y W es la masa de adsorbente (g) en términos de cantidad de biopolímero.

$$\%RM = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (3-1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)}{m_a} \times V \quad (3-2)$$

Los experimentos en sistemas *batch* consistieron en usar como adsorbato un volumen fijo de solución de RR195 a una $C_0=150 \text{ mg.L}^{-1}$, el pH del medio se ajustó con hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) 0.1M, la velocidad de agitación se mantuvo constante durante los ensayos usando un shaker con control de temperatura. La concentración final de colorante fue determinada mediante espectrofotometría UV-visible usando Espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a una longitud de onda de 538 nm.

3.5. ESTUDIOS DE EQUILIBRIO E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El equilibrio de adsorción describe el comportamiento de la interacción entre sorbato-adsorbente y provee información usando diferentes modelos como el de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R); los parámetros de cada uno de estos se obtuvieron a partir de regresiones no lineales. Las isotermas de adsorción se analizan graficando la capacidad de adsorción del bio-adsorbente en el equilibrio (Q_e) usando la Ec.3-2 en función de la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e) a una temperatura determinada. Las isotermas de adsorción se estudiaron fijando un pH de trabajo y variando la temperatura de ensayo (298, 303 y 318 K).

3.5.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir (Langmuir, 1917) descrita por la Ec.3-3 es un modelo teórico

para la adsorción en monocapa completamente homogénea. De la Ec.3-3 el parámetro Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-3)$$

Este modelo se plantea asumiendo que la superficie del sólido proporciona un número fijo de sitios activos para la adsorción. También toma en cuenta que en el equilibrio a cualquier temperatura y concentración del adsorbato, una fracción de los sitios activos (ϵ) está ocupada por las especies adsorbidas, y la fracción $(1 - \epsilon)$ se encuentra libre. Por otro lado los sitios activos son equivalentes entre sí, es decir, tienen la misma energía y disponibilidad para adsorber, pero cada sitio activo solo se puede unir una sola especie química del adsorbato. Asimismo, la unión entre el adsorbato a un sitio activo, no modifica la afinidad de otros sitios disponibles para adsorber otras moléculas de adsorbato.

3.5.2. Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich se describe con la Ec. 3-4; este modelo asume que hay heterogeneidad en los sitios activos en la superficie del adsorbente por lo tanto los sitios de unión tienen distintas afinidades, ocupándose primero los sitios con mayor afinidad y eventualmente el resto (Freundlich, 1906).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3-4)$$

Los parámetros del modelo de Freundlich son K_F ($(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{mg}\cdot\text{L})^{-1/n}$) que representa la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad. Si $n < 1$ el proceso de adsorción es pobre y desfavorable, si n está entre 1 y 2 el proceso de adsorción se presenta con dificultad por el contrario si $2 < n < 10$ el material presenta buenas capacidades adsorbentes (Chiou y Li, 2002).

3.5.3. Modelo de Temkin

El modelo de Temkin asume que el calor de adsorción disminuye linealmente con el aumento de las interacciones adsorbente-adsorbato (Temkin y Pyzhev, 1940). Este modelo se expresa mediante la Ec.3-5 donde B_t es la constante que se vincula con el calor de adsorción y A_t ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) es la constante de unión entre adsorbente y adsorbato en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión.

$$Q_e = B_t \cdot \ln(A_t \cdot C_e) \quad (3-5)$$

3.5.4. Modelo de Redlich-Peterson (R-P)

El modelo de R-P incorpora tres parámetros en una ecuación empírica; esta isoterma utiliza elementos de los modelos de Langmuir y Freundlich proponiendo un modelo híbrido donde la adsorción no está dada únicamente en la monocapa (Redlich y Peterson, 1959). La Ec.3-6 describe esta isoterma donde, K_{RP} ($L \cdot g^{-1}$) y α_{RP} ($L \cdot mg^{-1}$) son las constantes de la isoterma de R-P y β_{RP} es un exponente con valores entre 0 y 1.

$$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + (\alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}})} \quad (3-6)$$

3.5.5. Modelo Dubinin-Radushkevich (D-R)

El modelo D-R postula que a la ocupación de los microporos no le antecede la formación de policapas, como ocurre en el caso de los mesoporos, sino que el proceso de la adsorción se verifica por el mecanismo del llenado volumétrico instantáneo. De acuerdo con esta teoría, la propiedad fundamental que determina la capacidad que presenta un sólido microporoso de adsorber las moléculas del adsorbato no es la superficie específica, sino que el volumen de microporo. El modelo D-R permite estimar la energía de interacción sorbato-adsorbente, de esta forma se puede estimar los mecanismos posibles en la naturaleza de la adsorción (física o química) (Dubinin y Radushkevich, 1947).

La Ec. 3-7 representa este modelo empírico, donde ϵ ($kJ \cdot mol^{-1}$) es el potencial de Polanyi, Q_{DR} es la capacidad máxima de adsorción ($mg \cdot g^{-1}$) del modelo y B ($mol \cdot kJ^{-1}$)² es la constante relacionada con la energía de adsorción.

$$Q_e = Q_{DR} \cdot \exp^{-\epsilon^2 \cdot B} \quad (3-7)$$

ϵ se calcula con la Ec.3-8, donde R es la constante de los gases ($8.314 \times 10^{-3} kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$), T es la temperatura en K . ϵ asume un volumen fijo de microporo, espacio donde ocurre el proceso de adsorción.

$$\epsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3-8)$$

Conociendo K_{DR} es posible determinar la energía libre promedio de adsorción (E) usando la Ec.3-9.

$$E = 1 / (2 \times B)^{0.5} \quad (3-9)$$

donde E ($kJ \cdot mol^{-1}$) se utiliza para conocer el mecanismo de adsorción, si este valor es $>8 kJ \cdot mol^{-1}$, el proceso está gobernado por la quimisorción, por el contrario si $E < 8 kJ \cdot mol^{-1}$ el mecanismo es la fisorción (Dubinin y Radushkevich, 1947).

3.5.6. Determinación de los parámetros termodinámicos

Realizando experimentos a distintas temperaturas se pueden conocer los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción del colorante RR195 empleando los bio-adsorbentes sintetizados, para tal fin se utilizaron los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción a las distintas temperaturas ensayadas (298, 308 and 318 K).

Se aplicó la ecuación de Van't Hoff (Ec.3-10), donde el término K_P corresponde a la constante de partición en el equilibrio (Tran y col., 2017; Zhang y col.,2014), R es la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ΔH es la entalpía (kJ.mol^{-1}) y ΔS la entropía ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3-10)$$

Para calcular K_P se tiene en cuenta el equilibrio entre la cantidad de colorante adsorbido por el material y la cantidad de colorante que no fue adsorbido (en solución), esto se representa con la Ec.3-11.

$$K_P = \frac{a_s}{a_e} = \frac{\gamma_s C_s}{\gamma_e C_e} \quad (3-11)$$

donde a_s y a_e representan la actividad del colorante adsorbido por el sorbente y la actividad del colorante en solución en el equilibrio, respectivamente. γ_s es el coeficiente de actividad del colorante adsorbido y γ_e es el coeficiente del colorante en solución que se encuentra en equilibrio. C_s es la cantidad de colorante adsorbido por el adsorbente en el equilibrio (mg.L^{-1}) y C_e es la concentración de colorante en solución en el equilibrio (mg.L^{-1}). C_s se calcula como $C_0 - C_e$, donde C_0 es la concentración inicial de colorante en el sistema.

Cuando la concentración de colorante en solución se aproxima a cero, la concentración en el equilibrio (C_e) y la cantidad de colorante adsorbido (C_s) tiende a cero ($C_e ; C_s \rightarrow 0$) entonces la Ec.3-11 resulta:

$$\lim_{C_s \rightarrow 0} \frac{C_s}{C_e} = \frac{a_s}{a_e} = K_P \quad (3-12)$$

K_P se determina graficando $\ln(C_s/C_e)$ vs C_s . Esta regresión al ser una función lineal con un coeficiente de determinación (R^2) alto, permite calcular el K_P directamente a partir de la intersección con el eje vertical cuando C_s tiene a cero (ordenada al origen). De esta manera K_P se relaciona directamente con la constante de equilibrio del proceso.

Obteniendo los valores de K_P para cada temperatura ensayada (298, 308 and 318 K) se realizó la regresión lineal entre $\ln(K_P)$ en función de T^{-1} , a partir de ésta se determinó ΔH y ΔS usando la Ec.3-10. La energía libre de Gibbs (ΔG) para cada una de las

temperaturas de ensayo se determinó usando la Ec. 3-13.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-13)$$

3.6. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El conocimiento de las cinéticas de adsorción de compuestos contaminantes permite determinar la velocidad con la cual son eliminados en solución, esto permite establecer la efectividad del proceso para futuras aplicaciones a gran escala.

Para distinguir la cinética de adsorción es importante establecer el tiempo en el cual el adsorbato llega al equilibrio de adsorción partiendo de una concentración inicial. Los procesos de adsorción en materiales porosos convencionales como el carbón activado y zeolitas generalmente requieren más tiempo que los adsorbentes no porosos (bio-adsorbentes), esto se debe a que los mecanismos de adsorción son diferentes; para el caso de los adsorbentes convencionales el llenado de los poros es el mecanismo más común junto con la generación de diferentes interacciones como las atracción electrostática, enlaces puente de hidrógeno, interacción π - π , interacción n- π e intercambio catiónico, en cambio para el caso de los bio-adsorbentes se establecen además de interacciones mecanismos difusivos (Tran y col., 2017) conduciendo a que los tiempos de equilibrio sean más rápidos.

El análisis de las cinéticas de adsorción en ensayos tipo *batch* permite distinguir las etapas en el proceso. En general la primera corresponde a una rápida remoción del adsorbato (colorante) y la segunda una disminución en la velocidad de captación por parte del biomaterial. Esto se debe a la variación en la disponibilidad de los sitios activos en la superficie del material, la cual disminuye gradualmente conforme el contaminante es retenido (Chiou y Li, 2002; Srinivasan y Viraraghavan, 2010).

Caracterizar este tipo de comportamientos permite describir el proceso; para este fin se utilizó diferentes modelos matemáticos que a partir de sus parámetros permiten interpretar los mecanismos.

Para estudiar la cinética de adsorción de los bio-adsorbentes se determinó la capacidad de adsorción durante el tiempo (Q_t) de proceso usando la Ec.3-1. La cinética fue analizada por medio de regresiones no lineales usando los modelos de pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich, modelo de difusión intrapartícula y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK).

3.6.1. Modelo pseudo primer orden (Ps1)

El modelo Ps1 ha sido uno de los más usado para describir los proceso de adsorción, esto se debe a que fue el primer modelo planteado para explicar los mecanismo en

sistemas sólido/líquido (Lagergren, 1898). La ecuación usada para explicar la cinética es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3-14)$$

donde, Q_e y Q_t (mg.g^{-1}) significan capacidad de adsorción en el equilibrio y a cualquier tiempo y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de pseudo-primer. Integrando la Ec.3-14 entre las condiciones $t= 0$ a $t= t$ y $Q_t= 0$ a $Q_t=Q_t$, se obtiene la Ec.3-15, la cual es la que se usa para la regresión.

$$Q_t = Q_e (1 - \exp^{-k_1.t}) \quad (3-15)$$

donde k_1 (min^{-1}) es la constante cinética de adsorción de primer orden y Q_e (mg.g^{-1}) es la cantidad de colorante en el equilibrio.

3.6.2. Modelo pseudo segundo orden (Ps2)

El modelo de Ps2 implica mecanismos de quimisorción fue descrito inicialmente para la adsorción de metales pesados en zeolitas (Blanchard y col., 1984); este modelo se representa por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dn}{dt} = k(n_0 - n)^2 \quad (3-16)$$

Integrando se obtiene

$$\frac{1}{n_0-n} - \alpha = k.t \quad (3-17)$$

Reordenado la Ec.3-17:

$$n = \frac{k.t.n_0 + \alpha.n_0 - 1}{k.t + \alpha} \quad (3-18)$$

donde n es la cantidad del adsorbato fijado en el adsorbente, n_0 es la capacidad de intercambio y k es la constante de velocidad. Graficando $1/(n_0-n)$ en función del tiempo t se genera una línea recta, en la cual la pendiente representa la k y la n_0 . Partiendo de las condiciones de contorno de $n=0$ para $t=0$, se obtiene que $\alpha=1/n$, por lo tanto la Ec. 3-18 Puede ser integrada en:

$$n_0 = \frac{n^2 + k.t}{1 + K.n.t} \quad (3-19)$$

Si se parte de que $Q_t=n_0$, $Q_e=n$ y $k_2=k$ la Ec. 2-19, puede describirse como:

$$Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot Q_e \cdot t} \quad (3-20)$$

donde Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) son la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente y k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante cinética de adsorción de segundo orden, siendo esta ecuación la que se usa para aplicar la regresión no lineal.

3.6.3. Modelo de Elovich

El modelo de Elovich se describe por una ecuación empírica fue propuesta en primer lugar por Roginsky y Zeldovich (1934) y suele ser usada donde existen mecanismos de quimisorción (McLintock, 1967) suponiendo que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación. Este modelo se representa por la Ec. 3-21.

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta_E Q_t) \quad (3-21)$$

donde α_E ($\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad inicial del proceso. $dQ_t/dt \rightarrow \alpha_E$ cuando $Q_t \rightarrow 0$; y β_E ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la constante de desorción durante cualquier momento y con la energía de activación del proceso de quimisorción. Aplicando las condiciones de $Q_t=0$ a $t=0$, la integración de la Ec.3-21:

$$Q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(1 + \alpha_E \cdot \beta_E \cdot t) \quad (3-22)$$

3.6.4. Modelo cinético de difusión intrapartícula

Este modelo fue propuesto por Weber y Morris (1963) y se basa en la difusión del adsorbato. La Ec. 3-23 es la que se usa para analizar este modelo.

$$Q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (3-23)$$

donde k_i ($(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \text{min}^{-1/2}$) es la constante del modelo de difusión intrapartícula, c ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la constante de velocidad asociada con el transporte en la película externa de contorno del material adsorbente, cuando el valor de c es alto el proceso está limitado por la película externa. Este modelo ha sido ampliamente usado para explicar mecanismos de difusión en adsorbentes no convencionales de quitosano (Crini y col., 2008). La regresión de la Ec.3-23 permite evidenciar dos regiones que corresponden a: (i) la difusión desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente, indicando que existe efecto difusivo en la capa externa del adsorbente, (ii) La difusión intraparticular del adsorbato, esto se representa en la Fig.3-1.

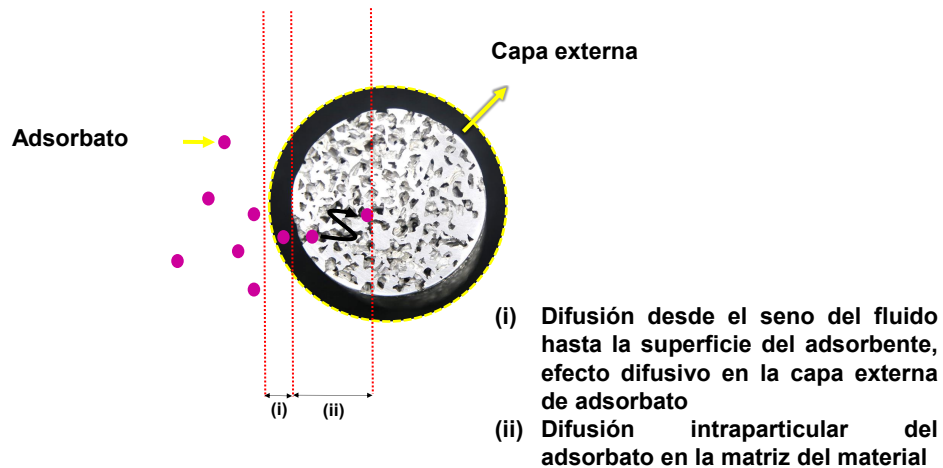


Figura 3-1. Proceso de transporte difusional del adsorbato sobre el material adsorbente

3.6.5. Modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DCK)

El modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DCK) reportado por Haerifar y Azizian (2013), incluye dos fenómenos: una etapa de difusión de moléculas de colorante hacia los sitios activos de la matriz del adsorbente y un mecanismo de adsorción superficial en estos sitios activos. La ecuación cinética se describe como:

$$\frac{dC}{dt} = -k' \left(1 + \frac{\tau^2}{t^2} \right) C(Q_e - Q) \quad (3-24)$$

donde C es la concentración del soluto y disminuye con respecto al tiempo de adsorción, Q es la capacidad de adsorción, Q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, τ es el tiempo característico inversamente proporcional al coeficiente de difusión. Este modelo considera que $Q_e - Q$ es proporcional al número disponible de sitios activos del adsorbente a cualquier tiempo. A cualquier momento del balance de masa se obtiene:

$$C = C_0 - \beta \cdot Q \quad (3-25)$$

donde $\beta = ((C_0 - C_e)/Q_e)$, y sustituido en la ecuación diferencial 3-24 se obtiene la siguiente expresión en términos de Q:

$$\frac{dq}{dt} = k \left(1 + \frac{\tau^2}{t^2} \right) (C_0 - \beta q)(Q_e - Q) \quad (3-26)$$

donde $k = (k'/\beta)$.

La solución analítica de la ecuación diferencial ordinaria es reportada por Haerifar y Azizian (2013) obteniendo la siguiente expresión:

$$Q_t = Q_e \frac{\exp(a_M \cdot t + b_M \cdot t^{0.5}) - 1}{(u_{eq} \cdot \exp(a_M \cdot t + b_M \cdot t^{0.5}) - 1)} \quad (3-27)$$

donde $u_{eq}=1-(C_e/C_0)$ representa el equilibrio relativo de consumo ($0 \leq u_{eq} \leq 1$). El aporte difusivo se tiene en cuenta a través del coeficiente b_M (especialmente por τ (min)). Los valores a_M y b_M de la Ec.3-27 se obtienen mediante la regresión no lineal, estos dos valores representan:

$$b_M = 2. k. C_0. \tau^{0.5} (u_{eq} - 1) \quad (3-28)$$

$$a_M = k. C_0 (u_{eq} - 1) \quad (3-29)$$

3.7. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO DEL BIO-ADSORBENTE

El porcentaje de hinchamiento (%Hc) es un parámetro importante que hay que tener en cuenta, este valor permite caracterizar la estructura del adsorbente cuando se comporta como hidrogel. La presencia de agua hace posible que la matriz aumente de tamaño sin colapsar su microestructura (Ahmed, 2015). El %Hc se determinó por gravimetría usando la Ec.3-30, en esta m_t corresponde a la masa del bio-adsorbente después del proceso de adsorción y m_0 a la masa inicial del bio-adsorbente.

$$\%Hc = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (3-30)$$

3.8. ESTUDIOS DE LA DESORCIÓN/ REGENERACIÓN

Para analizar la desorción y regeneración del bio-adsorbente se realizó el proceso de desorción del material pH=12. Experimentalmente se toma el material resultante del estudio de cinética expuestas a la más alta concentración del estudio de cinética, se secaron en una estufa de convección forzada a 55°C hasta peso constante y posteriormente se colocaron en contacto con 50 mL de agua destilada a pH 12, a continuación se agitaron en un shaker a 200 rev.min⁻¹ y 25°C. Se determinó la capacidad de desorción (Q_D) del material teniendo en cuenta la Ec. 3-31, en la cual C_t corresponde a la concentración de colorante a un tiempo t , C_0 es la concentración inicial de colorante en el líquido ($C_0=0$ mg.L⁻¹), m_a es la masa de adsorbente y V el volumen de ensayo (50 mL).

$$Q_D = \frac{(C_t - C_0)}{m_a} \times V \quad (3-31)$$

Luego del proceso de desorción se estudió un ciclo de adsorción con el material regenerado con una C_0 igual a la que inicialmente estuvo en la etapa inicial de adsorción; de esta forma se completaron ciclos de adsorción con un ciclo intermedio de desorción.

3.9. EFECTO DE IONES COMPETITIVOS

El efecto de iones competitivos se ensayó adicionando distintas concentraciones de

diferentes iones inorgánicos (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), los cuales están presentes en efluentes de la industria textil (Radovic y col., 2014; Zhu y col., 2016; Zhu y col., 2010) en los experimentos batch de adsorción de colorante RR195. El efecto en el proceso de adsorción se analizó teniendo en cuenta el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q).

Las concentraciones testeadas de los iones fueron: 5, 15, 30 y 60 mmol.L^{-1} . Para los ensayos se usó una determina C_0 de colorante. Las sales usadas fueron KCl, K_2SO_4 y KNO_3 ; para todos los casos las soluciones se prepararon con agua grado MiliQ.

3.10. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Las regresiones no lineales fueron usadas para determinar los parámetros de las modelos para las isothermas y cinéticas de adsorción. Los diferentes modelos y el análisis estadístico se llevó a cabo usando el software Origin Pro 8 (Origin Lab Corporation, Northampton, Ma., U.S.A.). Después del ajuste de los diferentes modelos propuestos a los resultados experimentales, la bondad del ajuste fue evaluada teniendo en cuenta:

- El coeficiente de determinación (R^2)
- El error porcentual absoluto medio (MAPE), calculado como:

$$\text{MAPE} = \frac{\sum |(y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}) / y_{\text{exp}}|}{n} \times 100 \quad (3-32)$$

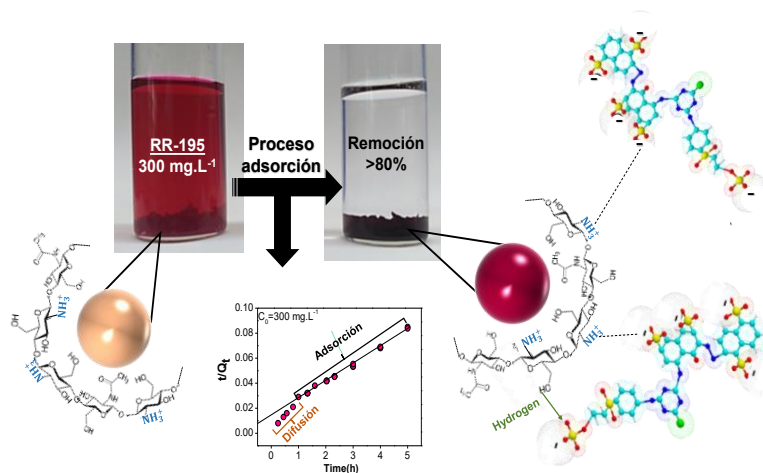
- Parámetro estadístico chi-cuadrado (χ^2)

$$\chi^2 = \sum \frac{(y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2}{y_{\text{cal}}} \quad (3-33)$$

En las Ecs. 3-32 y 3-33 y_{exp} es el valor experimental; y_{cal} es el valor calculado por el modelo. El análisis de varianza (ANOVA) se realizó para evaluar las diferencias significativas entre las muestras; las medias se compararon mediante una prueba de LSD-Fisher utilizando un nivel de confianza del 95% (diferencia significativa, $P \leq 0.05$).

Capítulo 4

BIO-ADSORBENTES NO CONVENCIONALES A BASE DE QUITOSANO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS



4. BIO-ADSORBENTES NO CONVENCIONALES A BASE DE QUITOSANO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS

4.1. INTRODUCCIÓN

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo.

Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco.

La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un "cuanto" de radiación. En moléculas con varios dobles enlaces conjugados las diferencias entre niveles de energía se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$). Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados, la longitud de onda en la que suceden las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ será mayor, y mayor será la intensidad de la banda de absorción.

El color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como $-C=C-$, $-N=N-$ (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que se observa.

La contaminación del agua debida a la presencia de colorantes sintéticos es un serio problema ambiental. Diversas industrias como como la textil, papelera, farmacéutica, gráfica y las curtiembres contienen colorantes en sus aguas residuales.

Se ha comprobado que la industria textil es la principal fuente de este tipo de contaminantes en el agua. Existen más de 10000 colorantes sintéticos; la producción anual mundial se estima en $7 \cdot 10^8$ kg, de los cuales 30% son usados en exceso (Baban y col., 2010; Robinson y col, 2001; Soloman y col., 2009) generando que entre el 10 y 25 % sean perdidos durante el proceso de teñido; además que entre un 2 y 20% se vierten directamente como efluentes (Zaharia y Suteu, 2012).

Los colorantes sintéticos deben ser removidos de los efluentes de aguas industriales antes de su volcado en agua, ya que muchos de los colorantes en solución tienen largos

periodos de vida media. Por ejemplo, para el Azul Reactivo 19 el tiempo de vida media aproximadamente es 46 años a pH 7 y 25°C (Hao y col., 2000). Todo esto genera alteraciones indeseables en los recursos hídricos, principalmente la presencia de color dificulta la penetración de la luz y el oxígeno afectando la actividad fotosintética de los ecosistemas acuáticos y su biota (Crini, 2006).

En los medios acuáticos los productos de descomposición de los colorantes son tóxicos, cancerígenos y/o mutagénicos. La presencia de estos contaminantes se asocia a varias patologías relacionadas principalmente con la piel, como el cáncer, la ictericia, los tumores, la irritación y las alergias; además se ha comprobado la generación de cardiopatías y mutaciones genéticas (Alver y Metin, 2012; Vakili y col., 2014).

Varios colorantes azoicos muestran toxicidad aguda y crónica. El riesgo potencial para la salud es causado por adsorción de estos compuestos y los productos de descomposición (aminas tóxicas) a través del tracto gastrointestinal, la piel, los pulmones, además la generación de aductos de hemoglobina disminuyendo la calidad sanguínea. Los valores de DL_{50} para los colorantes azoicos aromáticos oscilan entre 100 y 2000 $mg.kg^{-1}$ de peso corporal (Börnack y Schmidt, 2006).

La estructura química de los colorantes permite clasificarlos como aniónicos (colorantes directos, ácidos y reactivos), catiónicos (colorantes básicos) y no iónicos (colorantes dispersos) (Srinivasan y Viraraghavan, 2010). Los colorantes azoicos se encuentran entre los colorantes sintéticos más importantes y se caracterizan por tener un grupo azo (-N=N-) como cromóforo, además de grupos sulfonatos (-SO₃), confiriendo a la molécula su naturaleza aniónica.

En este capítulo de tesis se analizó la remoción del colorante azoico Rojo Reactivo 195 (RR195) que es un colorante mono azo reactivo (Fig. 4A-1). Los colorantes reactivos representan aproximadamente más del 12% de la producción mundial (Hrdina, 1997) y se utilizan ampliamente en las industrias textil (Kanik y Hauser, 2002) para teñir celulosa, lana y fibras de algodón (Farias y col., 2017).

Los colorantes reactivos forman enlaces covalentes con las fibras que se van a colorear; la molécula de colorante contiene grupos funcionales específicos que pueden sufrir reacciones de sustitución o adición con los grupos de fibras textiles -OH (hidroxilo), -SH (tiol) y -NH₂ (amino) (Hunger, 2003). Alrededor del 20-40% de los colorantes reactivos permanecen en las aguas residuales como compuestos recalcitrantes que producen una alta alcalinidad, una alta concentración de materiales orgánicos y un color más fuerte en comparación con otros colorantes (Kouba y Zhuang, 1994).

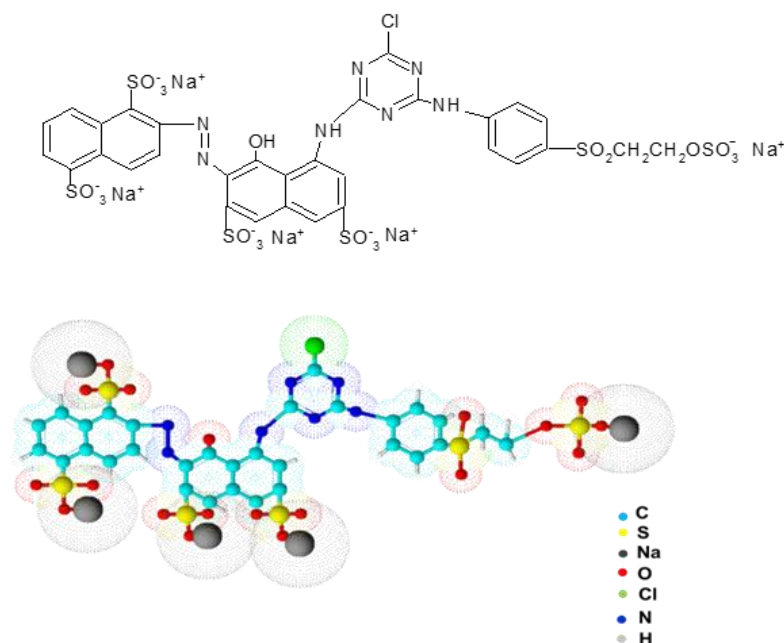


Figura 4A-1. Estructura química y molecular del Rojo Reactivo 195, peso molecular 1136.31 g.mol⁻¹

Existen diferentes metodologías para la remoción de este tipo de contaminantes, dentro de los cuales se encuentra las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO`S), coagulación/floculación, separación por membranas, ultrafiltración, fotodegradación (Demirbas, 2009; Gupta y Suhas, 2009). Estas técnicas tienen desventajas, tales como: i) eliminación incompleta de los colorantes que generan afluentes contaminados, ii) costos de funcionamiento elevados debido a las necesidades energéticas, iii) generación de productos tóxicos como lodos y nuevos compuestos químicos peligrosos (Mahmoud y col., 2016).

Con frecuencia se ha utilizado la adsorción como el método más efectivo para tratar las aguas con presencia de color. La adsorción es altamente selectiva, práctica y no requiere de infraestructura complicada para la aplicación (Srinivasan y Viraraghavan, 2010). Dentro de los procesos de adsorción es importante conocer los tipos de interacciones que se generan entre el adsorbente y el sorbato, lo cual permite caracterizar el proceso, además da una idea de la factibilidad de los procesos de regeneración del adsorbente para su re-utilización.

Existen diferentes tipos de interacciones que ocurren en el proceso de adsorción: adsorción en poros, atracción electrostática, intercambio iónico, difusión en capa y/o a través de los poros de la matriz y asociación química entre la superficie del adsorbente y las moléculas de colorante (Wang y col., 2016).

Para describir los mecanismos que intervienen, se usan diferentes técnicas analíticas experimentales como la interpretación de espectros obtenidos a partir de Espectroscopía

Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y la variación del potencial zeta (PZ) del material después de la adsorción. Estos resultados se acompañan con el análisis de las cinéticas, equilibrios y parámetros termodinámico de adsorción (Crini y Badot, 2008; Wang y col., 2016).

Muchas investigaciones concluyeron que el carbón activado es uno de los mejores adsorbentes, pero la producción de este material es costosa y contaminante. Otros adsorbentes de bajo costo como las arcillas se utilizan para la eliminación de colorantes en el agua, pero éstas tienen un bajo rendimiento de adsorción (Crini, 2006; Gupta y Suhas, 2009; Ramakrishna y Viraraghavan, 1997).

La adsorción del RR195 ha sido estudiada usando diferentes adsorbentes, dentro de estos se encuentran el uso de nanopartículas de TiO_2 (Belessi y col., 2009), salvado de trigo (Çiçek y col., 2007), carbón obtenido a partir de pulpa de remolacha deshidratada (Dursun y Tepe, 2011), Palygorskita modificada (Xue y col., 2010), cáscara de arroz (Tahir y col., 2016), biomasa de *Pinus sylvestris* L. (Aksakal y Uzun, 2010), bio-carbón obtenido a partir de pasto modificado (Mahmoud y col., 2016) y algodón con presencia de Tritón X-100 (tensoactivo no iónico) (Yi y col., 2012).

Dentro de los múltiples materiales usados para la remoción de contaminantes se encuentra el uso de bio-adsorbentes, estos materiales son biodegradables y pueden obtenerse a partir de residuos agroindustriales (Srinivasan y Viraraghavan, 2010), por lo cual son una alternativa al uso de los adsorbentes convencionales ya que se genera una revaloración de los residuos.

Entre los materiales bio-adsorbentes el uso de quitosano (QS) es altamente estudiado. El QS es un polielectrolito catiónico, copolímero de β -(1-4)-D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada); se obtiene de la quitina segundo polímero abundante en la naturaleza después de la celulosa (Synowiecki y Al-Khateeb, 2003) la cual se extrae de los exoesqueletos dispuestos como residuos de los crustáceos (Lizardi-Mendoza y col., 2016).

El QS se diferencia de la quitina por la presencia de grupos aminos libres ($-\text{NH}_3^+$), lo que le confiere una naturaleza catiónica en medio ácido con numerosas aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales (Crini y Badot, 2008; Meyssami y Kasaeian, 2005; Vakili y col., 2014).

Se ha reportado el uso de QS en diferentes formas como material bio-adsorbente (*flakes* o escamas, hidrogeles, esferas o fibras) (Crini, 2015), estableciéndose como una alternativa atractiva. El QS tiene el poder de interaccionar con aniones en solución generando el proceso de adsorción, dentro de los compuestos estudiados se encuentra los colorantes aniónicos (Crini, 2006) o diferentes metales en solución (No y Meyers, 2000).

los *flakes* de no presentan una buena *performance* de adsorción debido a que varios autores indican que estos tienen bajas capacidades de adsorción en comparación con las modificaciones químicas y/o físicas del quitosano (Crini y Badot, 2008; Wu y col., 2000). Además el uso de este tipo de bio-adsorbente no ha sido estudiado con profundidad; no existe literatura que reporte parámetros de equilibrio, cinéticas o termodinámica de adsorción del RR195, asimismo no se ha caracterizado la naturaleza de los mecanismos de interacción entre el colorante y el material.

Los efluentes de la industria textil además de colorantes manifiestan la presencia de iones inorgánicos como el cloruro (Cl^-), y nitrato (NO_3^-), (Radovic y col., 2014; Zhu y col., 2016; Zhu y col., 2010), por lo tanto es importa estudiar el efecto de estos iones en los procesos de adsorción del colorante RR195 usando materiales bio-adsorbentes de QS.

Es de interés el nitrato debido a que un exceso de este ión en las fuentes hídricas afecta las aguas superficiales y subterráneas; las fuentes directas de este contaminante son: (i) el uso en las actividades industriales como la textil, (ii) el empleo indiscriminado de fertilizantes nitrogenados y (iii) la ocurrencia natural bio-geoquímica en aguas subterráneas (Ahlgre y col., 2008).

La alta concentración de nitrato en el agua causa problemas de eutrofización y en el caso del agua potable genera una amenaza para la salud humana causando daño hepático, cáncer y la conversión de la hemoglobina en metahemoglobina afectando el transporte de oxígeno en el cuerpo (a esto se le conoce como el síndrome del niño azul) (Fewtrell, 2004).

Las concentraciones de nitratos en aguas superficiales dulces no contaminadas, se sitúan en el rango 0.44 mg.L^{-1} - 4.4 mg.L^{-1} . En aguas subterráneas, los nitratos constituyen la forma nitrogenada más abundante, variando las concentraciones desde 0.04 mg.L^{-1} hasta más de 88.56 mg.L^{-1} , dependiendo de la zona y de la influencia de las actividades antropogénicas (WHO/UNEP, 1990).

El código Alimentario Argentino define que el límite permitido de nitrato en agua de consumo humano es 45 mg.L^{-1} , por tal motivo si las concentraciones son mayores a este valor es indispensable realizar un proceso de remoción. Según datos reportados por ACUMAR (2018) el acuífero Puelche que abastece de agua potable la zona metropolitana del gran Buenos Aires, presenta pozos con concentraciones de nitrato mayores al 45 mg.L^{-1} .

Existen antecedentes que el ión NO_3^- genera interacciones con el QS (Chatterjee y Woo, 2009; Hu ey col., 2015; Józwiak y col., 2017), por lo tanto es importante estudiar el efecto de los iones nitrato en los procesos de adsorción del colorante RR195 utilizando partículas que contienen quitosano.

Partiendo de todo lo expuesto, en este capítulo de tesis se estudió la capacidad de

Capítulo 4

adsorción de partículas esféricas de QS modificado por dos metodologías: (i) coacervación en alcalino medio y (ii) reticulación iónica usando un agente entrecruzante. Los dos materiales bio-adsorbentes se usaron para la remoción del colorante RR195, por tal motivo este capítulo se dividió en dos partes, en la parte (A) se muestran los resultados logrados con respecto al material obtenido a partir de la coacervación alcalina y en la parte (B) el material bio-adsorbente con presencia de QS reticulado iónicamente.

CAPÍTULO 4- PARTE A. BIO-ADSORBENTES DE QUITOSANO OBTENIDOS A PARTIR DE COACERVACIÓN EN MEDIO ALCALINO

4A.1. OBJETIVOS

Los objetivos de la presente sección son:

- Obtener partículas esféricas de quitosano (EQ) por coacervación en medio alcalino con el fin de remover el colorante RR195 mediante un proceso de adsorción.
- Caracterizar las EQ utilizando diferentes técnicas: potencial-Z; espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y reflexión atenuada total (ATR); microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a detector de rayos-X (EDS).
- Identificar las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N₂.
- Determinar el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EQ por medio de experimentos tipo batch variando diferentes condiciones experimentales (dosis del bio-absorbente, velocidad de agitación y pH de la solución).
- Obtener las isotermas de adsorción y seleccionar el mejor modelo según regresiones no lineales que describan el proceso de equilibrio a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Calcular los parámetros termodinámicos: entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS) y relacionarlos con los mecanismos de adsorción.
- Estudiar la cinética de adsorción a partir de regresiones no lineales usando diferentes modelos como: Pseudo primer orden (ps1), Pseudo segundo orden (ps2), Elovich, difusión intraparticular y el modelo mixto de adsorción y difusión (MSR-DCK).
- Analizar los mecanismos de adsorción y describir las interacciones presentes en el material partir de diferentes metodologías analíticas como FTIR-ATR, SEM-EDS y potencial-Z.
- Evaluar el efecto de la presencia de diferentes iones competitivos en solución (nitrato y cloruro) en la adsorción de colorante.
- Estudiar el proceso de desorción y regeneración del bio-adsorbente mediante la aplicación de ciclos de adsorción/desorción.

4A.2. MATERIALES MÉTODOS

Los materiales y métodos específicos para el desarrollo de este capítulo se describen en el capítulo 3.

4A.2.1. Síntesis del material bio-adsorbente

Las EQ se sintetizaron por coacervación en medio alcalino; para esto se goteó una solución viscosa de QS al 2.5 % P.V⁻¹ sobre una solución básica de hidróxido de sodio 1M, utilizando una bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson, Francia) a 45 rev.mi⁻¹.

En la Fig.4A-2 se muestran los dispositivos usados para la elaboración de EQ. La solución de QS se preparó disolviendo este biopolímero en ácido acético (1.5% P.V⁻¹), sometiéndose el QS a agitación constante durante 12 h a 25 °C.

La forma de los hidrogeles se genera teniendo en cuenta el tamaño de la gota producida por la manguera que conduce la solución de QS al medio alcalino. Para este caso la manguera usada tenía un diámetro interno de 4 mm con un diámetro de pared de 1.5 mm. Los hidrogeles formados por precipitación del QS se lavaron con agua destilada hasta liberar el exceso de álcali, posteriormente se secaron a 55°C en una estufa de convección forzada durante 24 h, luego de su secado se conservaron en frasco hermético cerrado hasta su uso.

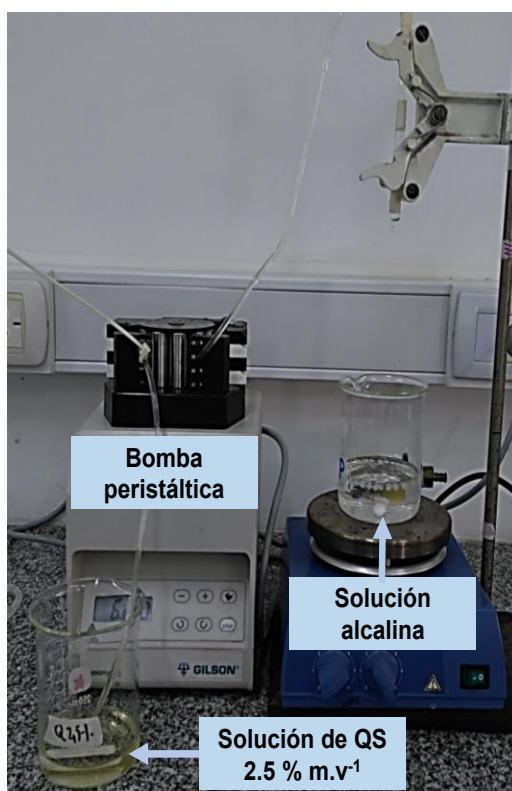


Figura 4A-2. Dispositivos usados para la síntesis de las partículas esféricas de quitosano (EQ) a partir de coacervación en medio alcalino

4A.2.2. Determinación de la concentración de ión nitrato para analizar la interferencia en el proceso de adsorción de colorante

En este capítulo se estudió la interacción de los iones nitrato en el proceso de adsorción de colorante y el efecto de esta especie química en la remoción del RR195 usando las EQ. La cuantificación de nitrato se realizó por medio del método de electrodo de ión selectivo.

Un electrodo de ión selectivo permite la detección de un ión determinado, para este caso se usó un electrodo Thermo Scientific (Orion Products) modelo 9707BNWP específico para nitrato conectado a un medidor de pH/mV/Iones Orion Dual Star Thermo Scientific modelo LI-MOO-02. El electrodo de membrana líquida es sensible a concentraciones de nitrato comprendidas entre 0.035-350 mg.L⁻¹.

Para la determinación de nitrato se realizó una curva de calibración; para esto se partió de una solución estandarizada de nitrato como nitrógeno con una concentración de 1000 mg.L⁻¹ marca Acculon™ Reference Standard (New Haven, USA); la linealidad del método se encuentra entre 2-100 mg.L⁻¹, por lo tanto se prepararon patrones comprendidos en estas concentraciones.

El método de ion selectivo consiste en tomar 10 mL de patrón o la muestra y mezclar con 10 mL de solución Buffer estabilizadora iónica. La solución Buffer se preparó disolviendo 17.32 g de sulfato de aluminio octadecahidratado marca Anedra (Buenos Aires, Argentina), 3.4 g de sulfato de plata Marca BiopackK (Buenos Aires, Argentina), 1.28 g de ácido Bórico marca Anedra (Buenos Aires Argentina) y 2.52 g de ácido sulfámico marca Anedra (Buenos Aires, Argentina) en 800 mL de agua. Estos compuestos se agitan y se llevaron a pH 3 agregando hidróxido de sodio 0.1 N, finalmente se transfiere a matraz aforado y se completa el volumen con agua destilada. Una vez realizada la mezcla de la muestra y el buffer se registra la medición de mV usando el electrodo específico conectado al adquisidor de potencial.



Figura 4A-1. Imagen del equipo usado para la cuantificación del ión nitrato.

4A.3. RESULTADOS

4A.3.1. Caracterización del quitosano

Se determinó el grado de desacetilación (% DD) del QS por FTIR-ATR (Sección 2.3.2). Por medio de este método el %DD para los *flakes* de QS usados para la elaboración del bio-adsorbente fue 75.3 % (DE=1.1). Usando la titulación potenciométrica se obtuvo un %DD de 79.5% (DE=2.7), la Fig.4A-3 muestra la curva de titulación potenciométrica obtenida para el QS.

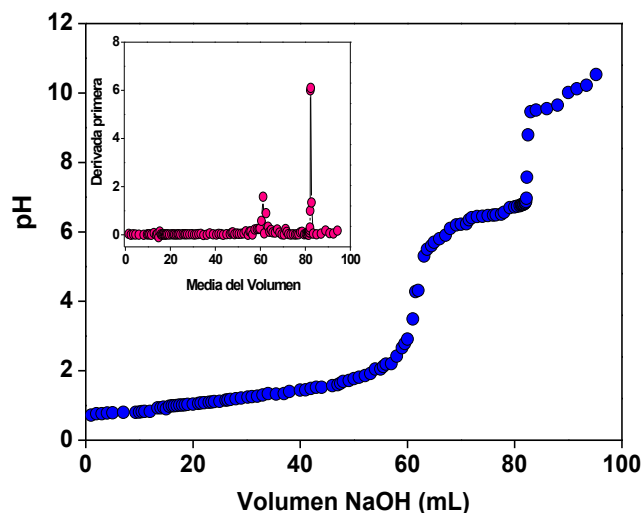


Figura 4A-3. Curva de titulación para el quitosano usado en la elaboración del material bio-adsorbente

El peso molecular (P_m) se determinó tal cual como se mencionó en la sección 2.3.2. La relación entre la concentración de las soluciones de QS y la viscosidad específica (η_{sp}) y la viscosidad relativa (η_r) permiten usar las relaciones empíricas de Huggins y Kramer, las cuales se presenta en la Fig.4A-4. El P_m del QS determinado por esta metodología fue $2.83 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$.

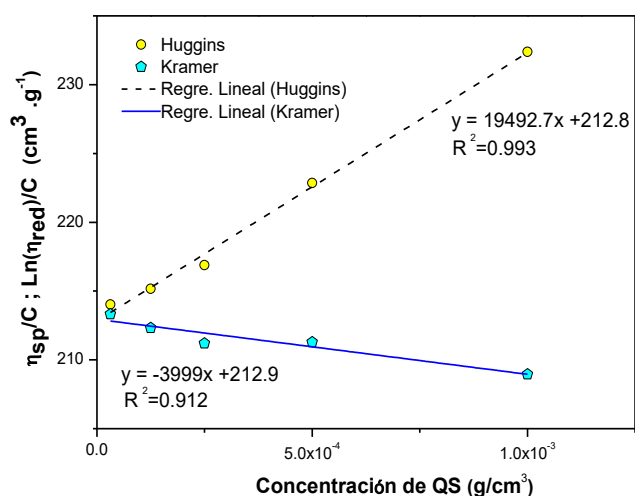


Figura 4A-4. Determinación gráfica de la viscosidad intrínseca del quitosano para el cálculo del peso molecular

4A.3.2. Morfología y propiedades microestructurales

Se obtuvieron micrografías de las EQ antes y después de secar Fig. 4A-5, siendo su diámetro medio 4.33 mm (DE=0.38) para las EQ húmedas y 1.87 mm (DE=0.28) para las EQ secas.

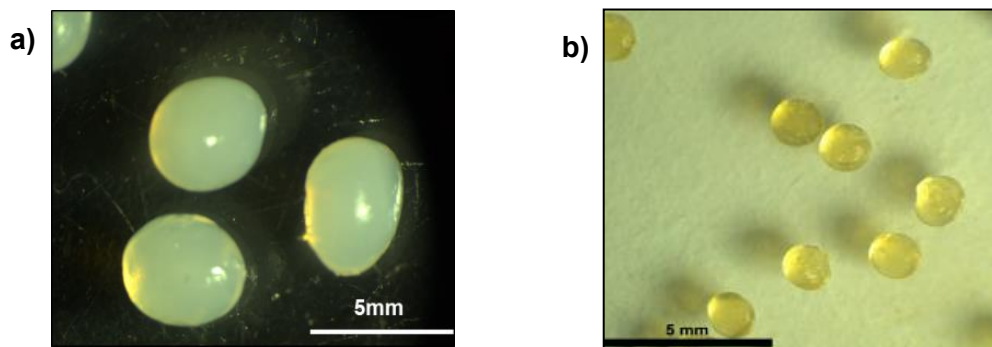


Figura 4A-5. Micrografías del bio-adsorbente obtenidas a partir de Estereomicroscopio de las Esferas de Quitosano: **a)** húmedas, **b)** secas

Se determinó el porcentaje de rendimiento (%Rd) para la obtención del bio-adsorbente; para este fin se pesaron EQ secas obtenidas a partir de 100mL de solución de quitosano al 2.5% (P.V⁻¹) siendo %Rd= 81 (DE=8).

Las micrografías SEM de las EQ antes del proceso de adsorción se muestran en la Fig.4A-8 a) y b); como se observa en las imágenes la morfología superficial y transversal de las EQ muestran una apariencia porosa con algunos pliegues suavizados entre los poros.

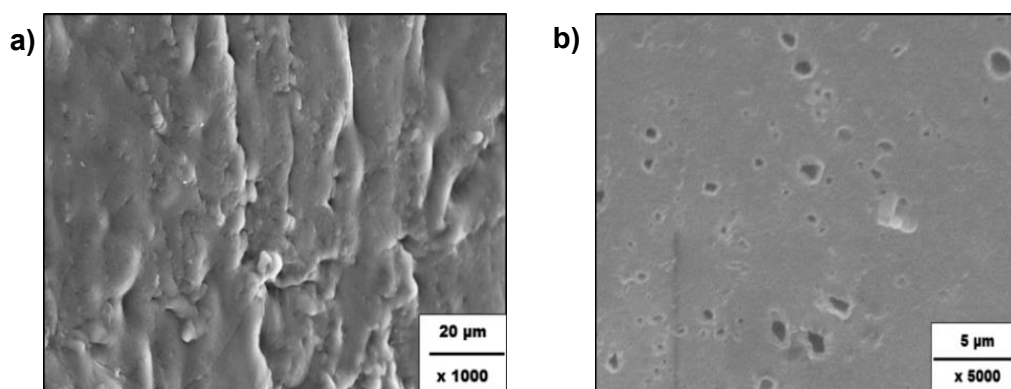


Figura 4A-6. Micrografías SEM obtenidas de las esferas de quitosano secas: **a)** morfología superficial, **b)** corte transversal

La caracterización de las propiedades microestructurales se determinaron por medio del método de adsorción/desorción de N₂; los resultados de la isoterma se presentan en la Fig. 4A-8; en la cual se evidencia que según la clasificación de isotermas de adsorción/desorción de gases propuesta por la IUPAC la isoterma obtenida se clasifica como Tipo II con presencia de curva de histéresis, clasificada como H3 que se

caracteriza por la existencia de adsorción tanto por monocapa como multicapa.

En la Fig. 4A-7 se observa que a valores bajos de P/P_0 la curvatura representa el completo llenado de la monocapa (hasta $P/P_0=0.2$). Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 (Fig. 4A-7) mostraron poca histéresis, lo que indica una falta de conectividad de los poros dentro del bio-sorbente (Rouquerol y col., 2013).

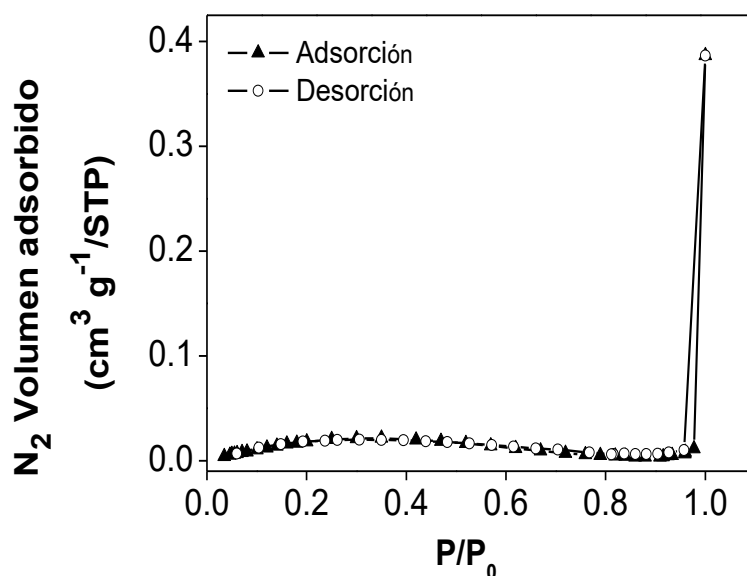


Figura 4A-7. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 del bio-adsorbente

Con los resultados de adsorción/desorción de N_2 se determinó el diámetro de poro promedio, siendo de 20.07 nm, por lo cual las EQ se pueden clasificar como material mesoporoso. El área de superficie específica de los poros según el método BET fue de $0.120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4A.3.3. Estudio de la adsorción de RR195 usando hidrogeles bio-adsorbentes de quitosano

Se evaluó el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EQ para la adsorción del Rojo Reactivo 195 (RR195), se evaluó la variación de la dosis de adsorbente, agitación y pH, estos resultados se muestran en la Fig.4A-8. La Fig. 4A-8a muestra los resultados obtenidos para la variación de dosis, según los resultados obtenidos se eligió una dosis de $4.0 \text{ g}_{\text{EQ}} \cdot \text{L}^{-1}$ para las pruebas posteriores, con esta dosis se logró un %RM=85.6 (DE=1.8), además por encima de esta dosis no se observaron cambios significativos en la Q, cumpliendo el objetivo de lograr un alto nivel de eliminación de colorante sin utilizar grandes cantidades de adsorbente.

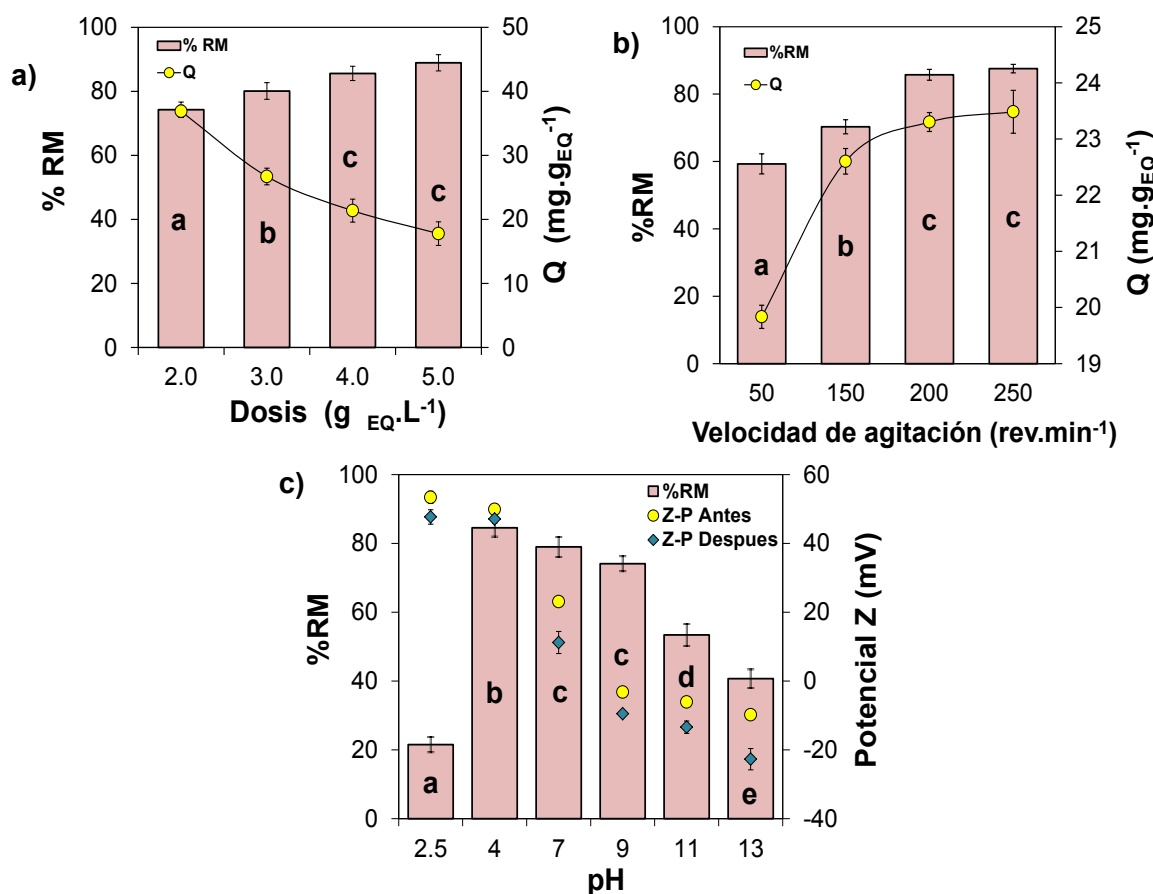


Figura 4A-8. Efecto de diferentes parámetros en la remoción (%RM), capacidad de adsorción (Q) y potencial Z. **a)** Dosis de las esferas de quitosano (EQ), **b)** velocidad de agitación; **c)** pH. Condiciones experimentales: $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$; tiempo=12 h; $T=295 \text{ K}$. Diferentes letras en las barras de %RM indican diferencia significativa entre las muestras ($P \leq 0.05$). Test de comparación de medias LSD-Fisher

La Fig. 4A-8b muestra que el incremento en la agitación genera altos valores en los %RM, esto se debe a que en estas condiciones se favorece la distribución de las moléculas del adsorbato alrededor de las EQ (Crini y col., 2008); de los resultados obtenidos se eligió una velocidad de 200 rev.min^{-1} para los ensayos posteriores.

La remoción de colorantes en las aguas residuales depende del pH del medio, esto se debe a que esta condición afecta la carga superficial del bio-adsorbente y el grado de ionización del colorante. La variación de pH y del potencial-Z (PZ) antes y después del proceso de adsorción se presenta en la Fig. 4A-8c. Las mediciones del PZ se determinaron con el objetivo de establecer el punto isoeléctrico (pH_{IEP}) de las EQ. La comparación del pH_{IEP} antes y después del proceso de adsorción sirve para establecer si existen posibles cambios químicos en la estructura del adsorbente, evidenciados con el cambio del pH_{IEP} .

Según lo mostrado en la Fig.4A-8c el %RM máximo se presentó a $\text{pH}=4$, esto se debe a que en este valor se encuentra la mayoría de grupos amino protonados de las EQ estableciendo una interacción electrostática fuerte con los aniones del colorante (Tan y

col., 2015). El %RM disminuye en condiciones de alta acidez ($\text{pH} < 4$) debido a la solubilización del QS (Crini y col., 2008).

Según lo reportado por otros autores la adsorción del RR195 se presenta en condiciones ácidas; para diferentes adsorbentes los valores de pH de máxima adsorción son: Biochar de pasto ($\text{pH}=5$) (Mahmoud y col., 2016), nanopartículas de dióxido de titanio ($\text{pH}=3$) (Belessi y col., 2009), salvado de trigo ($\text{pH}=1.5$) (Çiçek y col., 2007), carbón obtenido de remolacha deshidratada (Dursun y Tepe, 2011) y biomasa de *Pinus sylvestris* L (Aksakal y Ucun, 2010) ($\text{pH}=1$); esto se debe a en estas condiciones el colorante tiende a disociarse generando los grupos iones sulfonato ($\text{R}-\text{SO}_3^-$). El pK_a del colorante Rojo Reactivo 195 es debido a la presencia de los grupos aniónicos sulfonatos ($\text{R}-\text{SO}_3^-$), el pK_a de estos es < 1 , por lo tanto a un $\text{pH} > 1$ la molécula del colorante se encuentra como especie iónica (Yaman y Gündüz, 2015) en estas condiciones es posible que interactúe con los materiales bio-adsorbentes sintetizados a base de quitosano. El pK_a del QS es 6.5, por lo que a pH inferiores el PZ es positivo, demostrando que la superficie del adsorbente posee una carga positiva, lo cual posibilita la atracción entre las moléculas aniónicas del colorante y el grupo amino del adsorbente.

El pH_{IEP} es la región de pH donde el PZ es casi cero, esto se debe a que las cargas superficiales del adsorbente se encuentran cerca a la neutralidad. El pH_{IEP} de las EQ antes y después de la adsorción se presentó en el rango de 7-9 (Fig. 4A-9c).

A pH alcalinos el PZ es negativo, en estas condiciones se observa una disminución de %RM, esto se debe que en condiciones alcalinas los grupos amino no se encuentran protonados. Los PZ de las EQ antes de adsorber fueron mayores que los de las EQ después de la adsorción, sin embargo el punto pH_{IEP} no sufrió cambios, lo cual implica que el proceso de adsorción entre las moléculas de colorante y las EQ se debe a interacciones de naturaleza electrostática (Liu y Zhang, 2015) además de ser reversible y demostrando que la estructura química del bio-adsorbente no cambia.

4A.3.4. Interacciones presentes entre el colorante RR195 y las esferas de quitosano después del proceso de adsorción

Morfología usando SEM y micro-análisis con sonda de electrones de barrido (EPMA-EDS)

En la Fig. 4A-9 se muestra la imagen de las EQ después del proceso de adsorción del colorante RR195, como es evidente en el espectro resultante del microanálisis SEM con sonda de electrones de barrido (EDS) se encontró que en la superficie de las EQ hay presencia de azufre (S), siendo este elemento proveniente únicamente de la molécula de colorante. Esto corrobora que el colorante se encuentra interaccionando con los grupos aminos libres de las EQ.

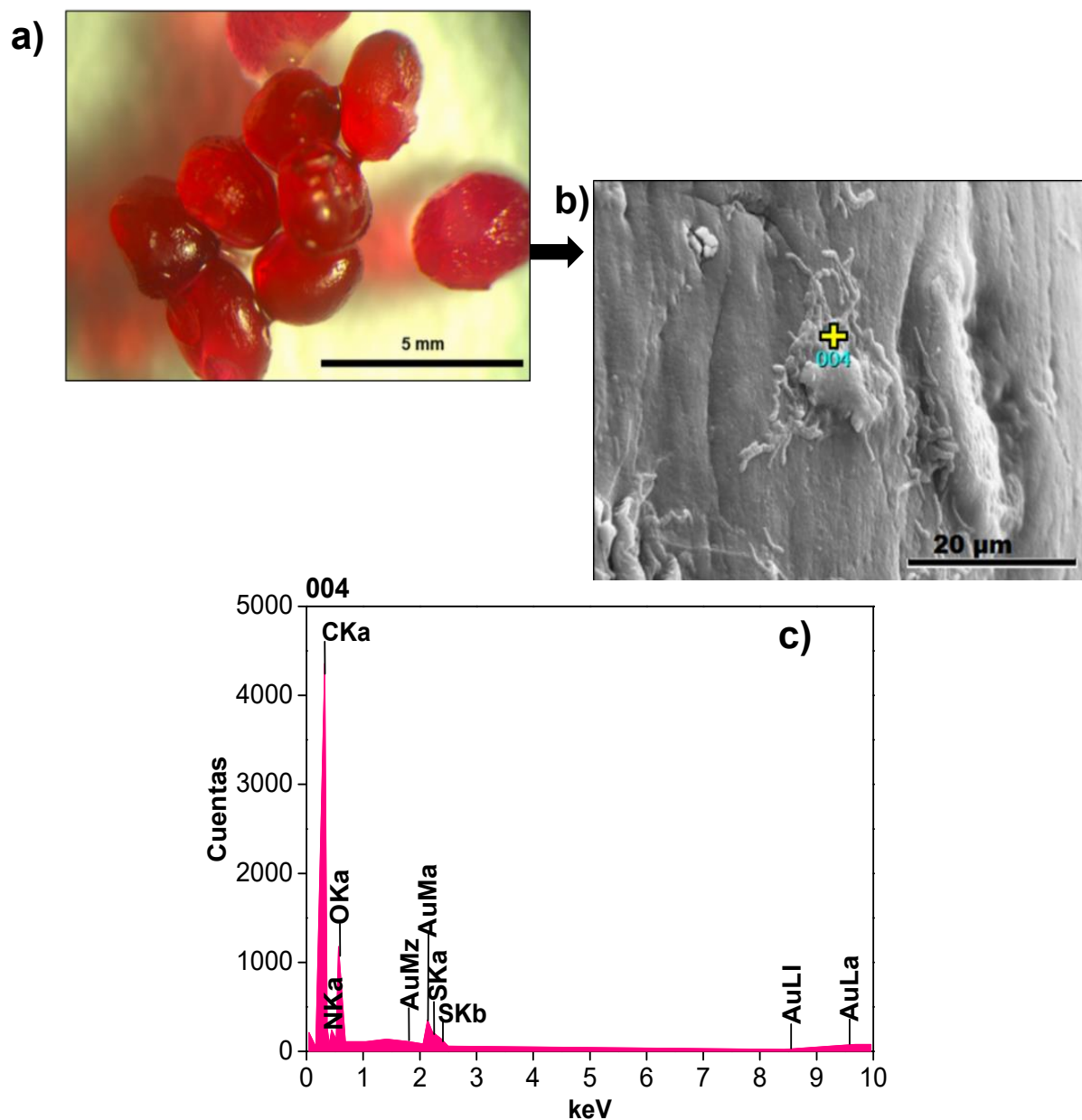


Figura 4A-9 a) Micrografía de las esferas de quitosano (EQ) después de la adsorción de RR195. b) Micrografía SEM de la capa superficial de las EQ; c) Espectro EDS obtenido del microanálisis

Análisis de interacciones usando análisis por FTIR-ATR

Los espectros FTIR-ATR del material antes y después de la adsorción y del colorante RR195 se muestran en la Fig. 4A-10. Según los resultados obtenidos de los espectros para EQ, las bandas características ubicadas se presentaron en los siguientes valores: a) 3360 cm^{-1} correspondiente a vibraciones del estiramiento del grupo $-\text{OH}$, y grupo $-\text{NH}$ y enlaces tipo puente de hidrógeno, b) entre 2920 y 2863 cm^{-1} estiramientos simétricos tanto del CH alifático como la vibración de tensiones del C-H, c) a 1657 cm^{-1} estiramiento

del grupo carbonilo C=O, d) a 1551 cm^{-1} vibración de flexión del grupo amida II, la cual se solapa con la flexión del grupo amino en 1549 cm^{-1} (Liu y Zhang, 2015; Tirtom y col., 2012), e) a 1420 cm^{-1} grupo amida I ($-\text{NH}_2$) y 1374 cm^{-1} se produce la vibración de flexión simétrica modo “tijera” del grupo amida I, f) a 1156 cm^{-1} vibración de flexión asimétrica C-O-C, g) a 1060 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} bandas correspondientes a las vibraciones que involucran estiramiento del grupo alcohólico C-OH características de los polisacáridos (Kim y col., 2012; Kyzas y col., 2008).

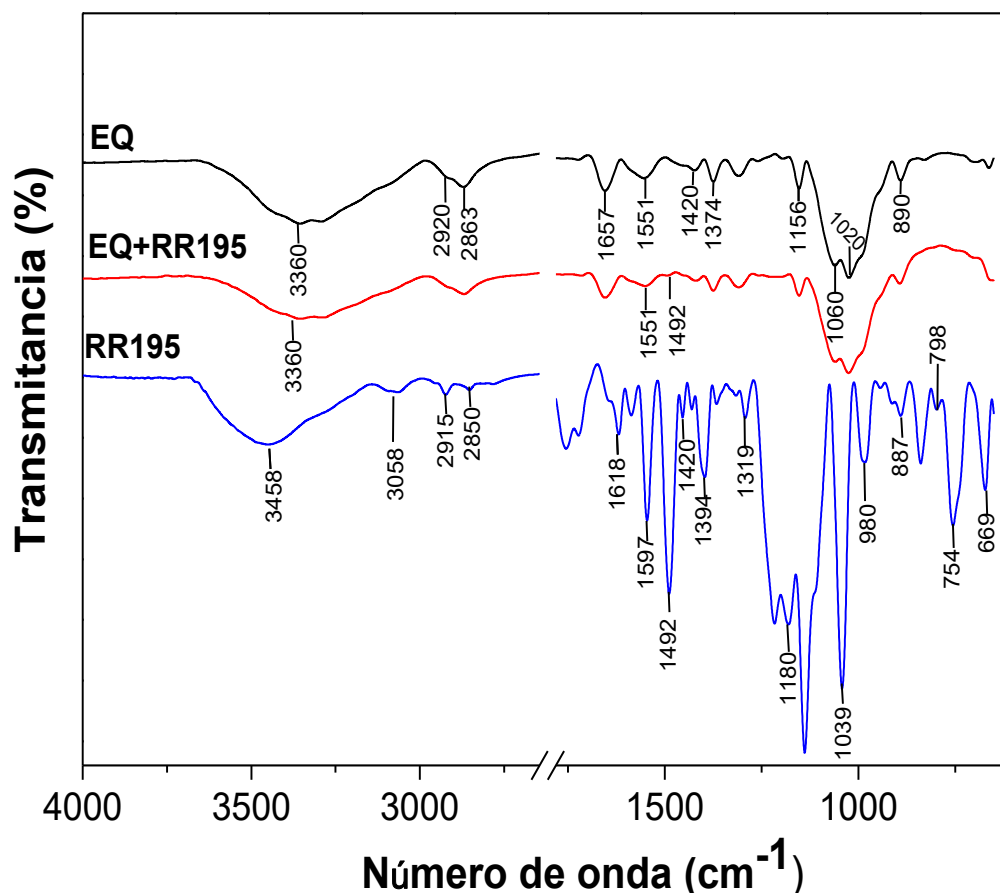


Figura 4A-10. Espectros FTIR-ATR obtenidos para: Esferas de quitosano (EQ); esferas de quitosano después de la adsorción del colorante Rojo Reactivo 195 (EQ+RR195) y el colorante (RR195)

En el espectro obtenido para el RR195 las bandas más características son: a) $3328\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento grupos $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ y la estructura aromática resonante $=\text{CH}$), b) $2920\text{--}2863\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento asimétrico del CH alifático), c) 1547 cm^{-1} (estiramiento del grupo azo $\text{N}=\text{N}$) (Çelik y col., 2012), d) en 1420 cm^{-1} estiramiento simétricos del $-\text{N}-\text{C}=\text{N}-$, e) en 1618 cm^{-1} vibraciones del anillo aromático (Wang y col., 2016), f) a 1587 cm^{-1} estiramiento del $\text{C}=\text{N}$, g) 1492 y 1394 cm^{-1} estiramiento vibracional del enlace C-N, h) en 1318 cm^{-1} (vibraciones del grupo $\text{S}=\text{O}$ del SO_2), i) en 1039 cm^{-1} (estiramiento del $-\text{C}-\text{OH}$ y/o $-\text{CN}$) y 1180 cm^{-1} (vibraciones del grupo $-\text{C}-\text{OH}$ fenólico), j) 669 cm^{-1} estiramiento $-\text{CN}$

S=O (Ghodake y col., 2009).

El espectro de las EQ después de la adsorción (EQ+RR195) presentó diferencias en la intensidad de las bandas con respecto al espectro de las EQ; no se detectan corrimientos, pero si la aparición de ciertas bandas atribuidas a la incorporación del colorante a la matriz de quitosano.

Las diferencias entre espectros se dieron por la interacción de los grupos amino ($-NH_3^+$) protonados de las EQ y el grupo sulfonato ($R-SO_3^-$) del colorante, que generaron los siguientes cambios en los espectros: (i) debilitamiento de las bandas alrededor de 3360 cm^{-1} (fuerzas intermoleculares entre las moléculas presentes), (ii) al terminar la banda 2863 cm^{-1} disminuye la intensidad del hombro a causa de la interacción $-NH_3^+ \cdots SO_3^-$ (Takayama y col., 1990), (iii) aparición de una pequeña banda en 1490 cm^{-1} debido al estiramiento vibracional de C-N indicando un desplazamiento de este radical del colorante que originalmente se ubica en 1942 ; esto confirma que en el proceso de adsorción se presentan enlaces de hidrogeno y/o interacciones electrostáticas (Wang y col., 2016), esta banda se puede ver en el espectro ampliado de la Fig. 4A-11, (iv) debilitamiento de la banda a 1551 cm^{-1} debido a la interacción de los grupos amino libres con el colorante.

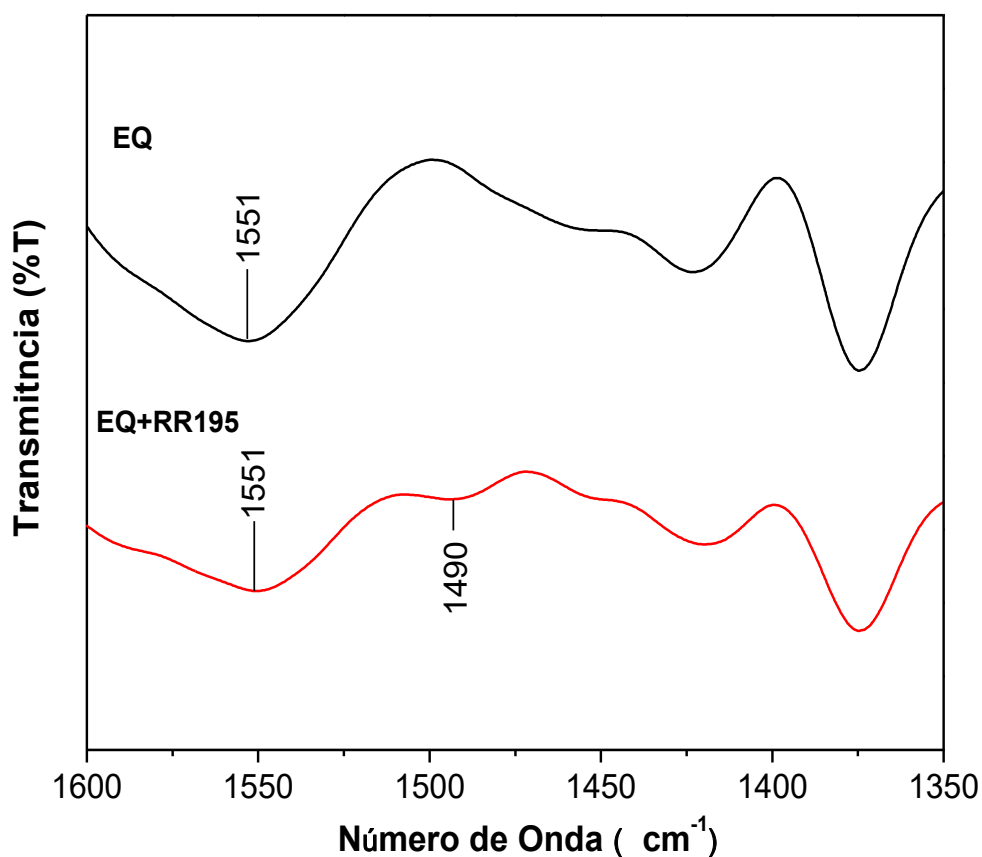


Figura 4A-11. Acercamiento de espectros FTIR-ATR entre 1600 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} de las esferas de quitosano antes (EQ) y después (EQ+RR195) del proceso de adsorción

4A.3.5. Estudio de las isothermas de adsorción

El equilibrio de adsorción describe el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y provee información sobre la capacidad de adsorción del material estudiado. Cinco modelos fueron usados Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).

Los parámetros de cada uno de estos se obtuvieron a partir de regresiones no lineales, las ecuaciones que describen cada uno se detallan en la sección 3.5. Las condiciones de ensayo fueron: pH de máxima adsorción (pH=4), velocidad de agitación: 200 rev.min⁻¹ y dosis de las EQ: 4 g_{EQ}.L⁻¹

Los resultados obtenidos para cada uno de los modelos evaluados se presentan en la Tabla 4A-1, en esta se observa que para las tres temperaturas de ensayo según el análisis de los parámetros estadísticos evaluados, el modelo que mejor representa el equilibrio de la isoterma de adsorción es el R-P.

La Fig. 4A-11 muestra las isothermas de adsorción usando las EQ para la remoción del colorante RR195, en esta se puede evidenciar el ajuste no lineal del modelo R-P realizando con los valores obtenidos experimentalmente.

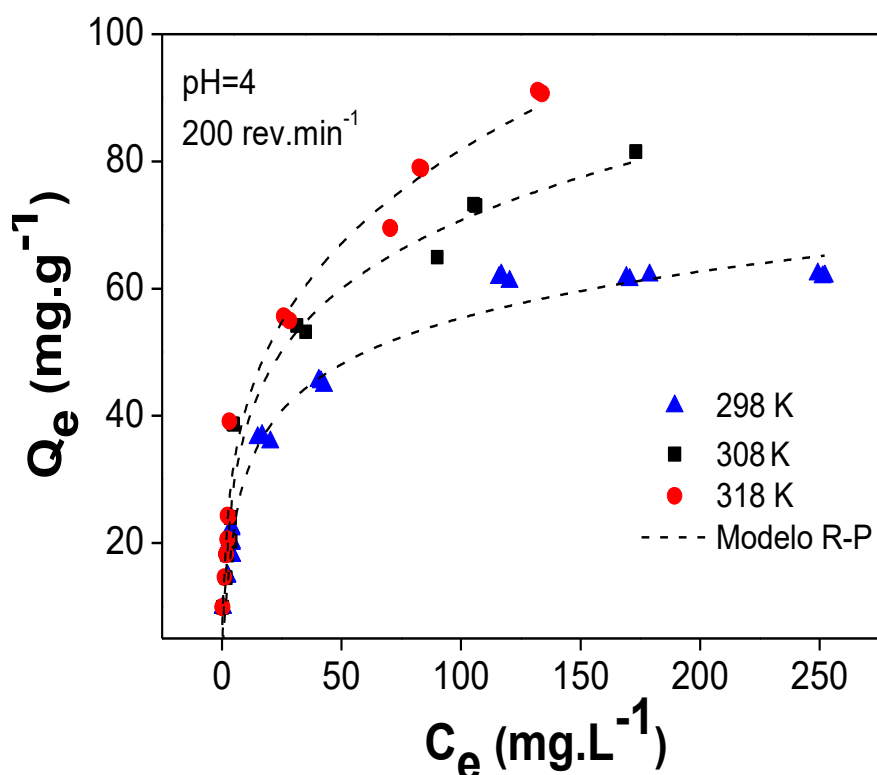


Figura 4A-12. Isothermas de adsorción RR-195 a diferentes temperaturas de ensayo, Condiciones: pH=4, 200 rev.min⁻¹; 12 horas de ensayo; dosis adsorbente=4 g_{EQ}.L⁻¹. En línea punteada se presenta la curva de ajuste del modelo R-P

Tabla 4A-1. Parámetros de modelos de isothermas de adsorción a diferentes temperaturas de ensayo. Condiciones de ensayo: pH=4, 200 rev.min⁻¹

T (K)	Langmuir					Redlich-Peterson						Freundlich				
	Q _m	K _L	χ ²	R ²	MAPE	K _{RP}	α _{RP}	β _{RP}	χ ²	R ²	MAPE	K _F	n	χ ²	R ²	MAPE
298	63.2	0.1	17	0.96	9.4	12.2	0.4	0.8	9	0.97	4.3	14.7	3.6	16	0.96	5.0
308	76.2	0.1	34	0.95	5.2	19.8	0.6	0.8	18	0.98	3.3	16.6	3.2	25	0.96	6.6
318	82.1	0.2	54	0.93	5.8	59.5	2.5	0.7	3	0.98	1.7	18.3	3.1	24	0.97	6.7

T (K)	Temkin					Dubinin-Radushkevich						Unidades parámetros modelos isothermas					
	A _t	B _t	χ ²	R ²	MAPE	Q _{DR}	B	E x10 ⁻²	χ ²	R ²	MAPE						
298	2.8	10	19	0.95	1.8	65.7	82	7.8	35	0.92	13	Q _m [mg .g ⁻¹]	K _L [L. mg ⁻¹]	K _{RP} [L.g ⁻¹]	α _{RP} [L.mg ⁻¹]	K _F [(mg.g ⁻¹)(mg.L) ^{-1/n}]	A _t [L.mg ⁻¹]
308	2.8	12	37	0.94	1.4	77	91	7.4	65	0.9	17.2	Q _{DR} [mg.g ⁻¹]	B [mol ² .kJ ²]	E [kJ.mol ⁻¹]			
318	3.4	13	47	0.94	2.4	83.6	112	7.4	89	0.9	20						

El modelo R-P ha sido usado para explicar los fenómenos de adsorción de colorantes, este modelo es útil para entender procesos donde existe adsorción en la monocapa y multicapa del adsorbente por tratarse de una solución empírica que agrupa el modelo de Langmuir y Freundlich (Kumar, 2006; Saini y col., 2016; Wu y col., 2000).

Existen diferentes investigaciones que han usado adsorbentes hecho a base de QS para la remoción de colorantes sintéticos donde el modelo R-P ha presentado un adecuado ajuste, un caso es el reportado por Wong y col.,(2004) el cual evaluó el poder de adsorción del cinco colorantes azoicos ácidos. Dotto y col.,(2013) usó películas de QS para la adsorción de colorantes azoicos alimenticios. Juang y col.,(1997) estudió la adsorción de tres azo compuestos Reactivos (Rojo Reactivo 222, Amarillo Reactivo 145 y Azul Reactivo 222).

De los distintos modelos de isothermas de adsorción se puede obtener información importante para caracterizar el material desarrollado, un dato es la capacidad máxima de adsorción (Q_m) que se calcula a partir del modelo de Langmuir. Según la Tabla 4A-1 los valores obtenidos de Q_m aumentan con la temperatura: 63.2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 298 K, 76.2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 308 K y 82.1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 318 K, estos resultados muestran que el proceso de adsorción es favorable a altas temperaturas.La Tabla 4A-2 permite comparar los Q_m obtenidos por diferentes adsorbentes para la remoción del RR195.

Tabla 4A-2. Comparación de diferentes capacidades máximas de adsorción (Q_m) (Modelo Langmuir) para diferentes adsorbentes

Adsorbente	Q_m (mg g^{-1})	Condiciones óptimas	Referencia
Salvado de trigo	119	20 °C, pH=1	Çiçek y col., 2007
Nanopartículas TiO_2	87	30 °C, pH=3	Belessi y col., 2009
Esferas de quitosano	82	45°C, pH=4	Este estudio
Carbón deshidratado de pulpa de remolacha	45.2	25°C, pH=1	Dursun y Tepe, 2011
Palygorskite modificada	38.6	20°C,pH=1	Xue y col., 2010
Biochar modificado de pasto	27	25 °C, pH=5	Mahmoud y col., 2016
Cascara de arroz	12.2	30°C	Tahir y col., 2016
Biomasa de <i>Pinus sylvestris</i> L.	6.7	20 °C, pH=1	Aksakal y Uzun, 2010
Tejido de algodón con presencia de Triton X-100	2.92	20 °C	Yi y col., 2012

La Q_m de las EQ se ubica dentro de los tres mejores materiales adsorbentes (Q_m de EQ 82.1 mg.g⁻¹); $Q_m=116.3$ mg.g⁻¹ fue reportado por Çiçek y col., (2007) a pH=1.5, seguido por Belessi y col.,(2009) con $Q_m=87$ mg.g⁻¹ at pH=3. En base al modelo de Freundlich se calcularon como parámetros K_F ((mg.g⁻¹)(mg.L)^{-1/n}) que representa la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad (Ec.3-4).

Si $n < 1$ el proceso de adsorción es pobre y desfavorable, si n esta entre 1 y 2 el proceso de adsorción se presenta con dificultad por el contrario si $2 < n < 10$ el material presenta buenas capacidades adsorbentes (Chiou y Li, 2002).

Según los resultados reportados en la Tabla 4A-1, K_F aumenta con el aumento de la temperatura, para los tres casos ensayados de temperatura n estuvo comprendida entre 3.6-3.1, esto indica que el bio-adsorbente desarrollado exhibe buenas propiedades de adsorción; valores similares fueron reportados por Rojas-Garcia y col., (2014).

Del modelo Dubinin-Radushkevich (D-R) se calculó la energía libre promedio de adsorción (E) usando la Ec.3-9; según los resultados reportados en la Tabla 4A-1 el valor de E ($E < 8$ kJ.mol⁻¹) indica para las tres temperatura de ensayo que el proceso es gobernado por la fisisorción (Dubinin y Radushkevich, 1947).

4A.3.6. Parámetros termodinámicos

La variación de la temperatura en el estudio de las isothermas de adsorción permite calcular los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de RR195 empleando el bio-adsorbente elaborado en base a quitosano. Se usó la ecuación de Van't Hoff (Eq.3-10), donde el término K_P corresponde a la constante de partición en el equilibrio (Tran y col., 2017; Zhang y col.,2014), R es la constante universal de los gases (8.314×10^{-3} kJ.mol⁻¹.K⁻¹), ΔH es la entalpia (kJ.mol⁻¹) y ΔS la entropía (J.mol⁻¹.K⁻¹).

Para determinar K_P se debe tener en cuenta C_s que es la cantidad de colorante adsorbido por el adsorbente en el equilibrio (mg.L⁻¹) y C_e es la concentración de colorante en solución en el equilibrio, K_P se determinó como se menciona en la sección 3.5.7 a partir de $\ln(C_s/C_e)$ vs C_s , dicha grafica se muestra en la Fig. 4A-13 a, en la cual K_P es la intersección con el eje vertical cuando C_s tiene a cero.

A partir de la regresión lineal de K_P con respecto a T^{-1} se determinó el cambio de entalpia (ΔH) y de entropía (ΔS), estos resultados se presentan en la Tabla 4A-3; con estos dos parámetros se calculó la energía libre de Gibbs (ΔG) usando la Ec.3-13.

La adsorción de colorante con las EQ presento valores negativos de ΔG , esto indica que es un proceso espontáneo y favorable. Valores negativos en ΔG indican que el material posee una gran capacidad de adsorción con respecto al colorante (Wang y Chen, 2009)

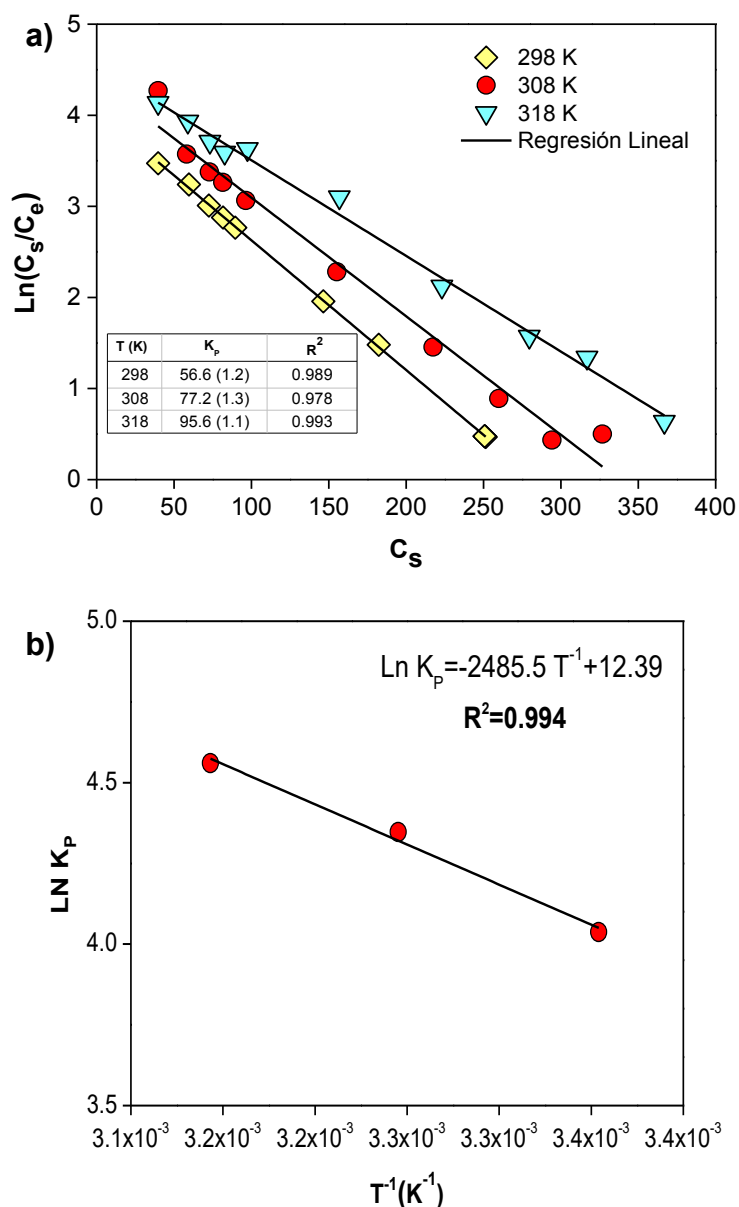


Figura 4A-13. a) Gráfica de $\ln(C_s / C_e)$ vs C_s para determinar la constante de partición en el equilibrio (K_p); Las líneas representaban regresiones lineales a cada temperatura.

La tabla insertada en la gráfica muestra los valores de K_p obtenidos; La desviación estándar de los valores se da entre paréntesis. **b)** Gráfica de $\ln(K_p)$ vs T^{-1} para calcular los parámetros termodinámicos

Tabla 4A-3. Parámetros termodinámicos. En paréntesis se presenta la desviación estándar

Temperatura (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-10.04 (1.8)		
308	-10.55 (1.8)	20.07 (1.7)	100 (6)
318	-12.10 (1.9)		

ΔH es positivo, por lo tanto el proceso es endotérmico (Jain y col., 2004), esto es un indicativo que el proceso de adsorción se ve favorecido con el aumento de la temperatura. El valor de ΔH indica la naturaleza del proceso, ya sea fisi-sorción o quimi-sorción (Crini y Badot, 2008; Kyzas y col., 2008; Liu y col., 2017); en base a los resultados obtenidos (Tabla 4A-3) $\Delta H < 20.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y los valores absolutos de $\Delta G < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indicando que el proceso está gobernado por la fisi-sorción (Liu y col., 2017). La afinidad de las moléculas de RR195 por las EQ se corroboraron con los valores positivos de ΔS , esto indica que el proceso es aleatorio aumentando el grado de libertad del sistema sólido/solución, esto quiere decir que las moléculas de disolvente (agua) son desplazadas por la especie adsorbida (moléculas colorante), además las moléculas de agua ganan más entropía translacional en comparación a la que pierden las moléculas de colorante, permitiendo así la prevalencia de la aleatoriedad en el sistema (Saha y Chowdhury, 2011).

Varios trabajos de adsorción de RR195 obtuvieron valores de ΔG negativos con procesos endotérmicos y con cambio de entropía positivos. Aksakal y Uzun (2010) reportó que el mecanismo de adsorción de RR195 usando biomasa de *Pinus sylvestris* L. fue fisisorción ($\Delta H = 29.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$), siendo un proceso endotérmico y espontáneo (valores ΔG negativos a $30^\circ\text{C} = -14.02 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y ΔS positivo $0.144 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Dursun y Tepe (2011) publicaron que el proceso de adsorción de RR195 usando carbón de pulpa de remolacha deshidratada es espontáneo (ΔG a $298 \text{ K} = -29.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) y endotérmico ($\Delta H = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$), para este caso ΔS fue $0.15 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Çiçek y col., (2007) reportaron diferentes parámetros termodinámicos para la adsorción de tres colorantes azoicos reactivos (Azul Reactivo 19, Rojo Reactivo 195 y Amarillo Reactivo 145) usando salvado de trigo, para estos tres colorantes ΔG fue negativa e incremento con la temperatura (RR195 -27.7 a -31 kJ.mol^{-1}), además el fenómeno fue de fisisorción para los tres casos (RR195 $\Delta H = 6.72 \text{ kJ.mol}^{-1}$) y ΔS fue positivo, para el RR195 ($0.11 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Resultados similares se reportaron en EQ para la adsorción de Negro Reactivo 5, informando un ΔG ente -29 y -41 kJ.mol^{-1} , ΔS y ΔH fueron positivos, para esta última el valor fue 52 kJ.mol^{-1} (Kim y col., 2012).

4A.3.7. Cinéticas de adsorción

Según los resultados obtenidos se puede afirmar que las EQ son un buen material adsorbente para la remoción del RR195, en la Fig. 4A-14 a se observa como después de 10 horas el equilibrio de adsorción se alcanza logrando un alto %RM, en el caso presentado para una $C_0 = 300 \text{ mg.L}^{-1}$ el %RM fue 84.2 ($DE = 0.6$) usando una dosis de

adsorbente de $4 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$. Las curvas de las cinéticas de adsorción variando la concentración inicial del colorante se muestran en la Fig. 4A-14 b, éstas se realizaron a un $\text{pH}=4$ y una temperatura de 298K , en la Tabla 4A-4 se muestra los parámetros obtenidos por medio de regresiones no lineales para los modelos evaluados (Modelo de Pseudo Primer orden (Ps1), Pseudo Segundo orden (Ps2), Elovich, Difusión intrapartícula y modelo mixto de difusión y adsorción.)

Según los resultados obtenidos el modelo que mejor ajustó fue el modelo de mixto de difusión y adsorción (MSR/DCK) propuesto por Haerifar y Azizian (2013). El MSR-DCK indica que hay dos mecanismos simultáneos que gobiernan el proceso: la difusión del colorante y la adsorción en los sitios activos.

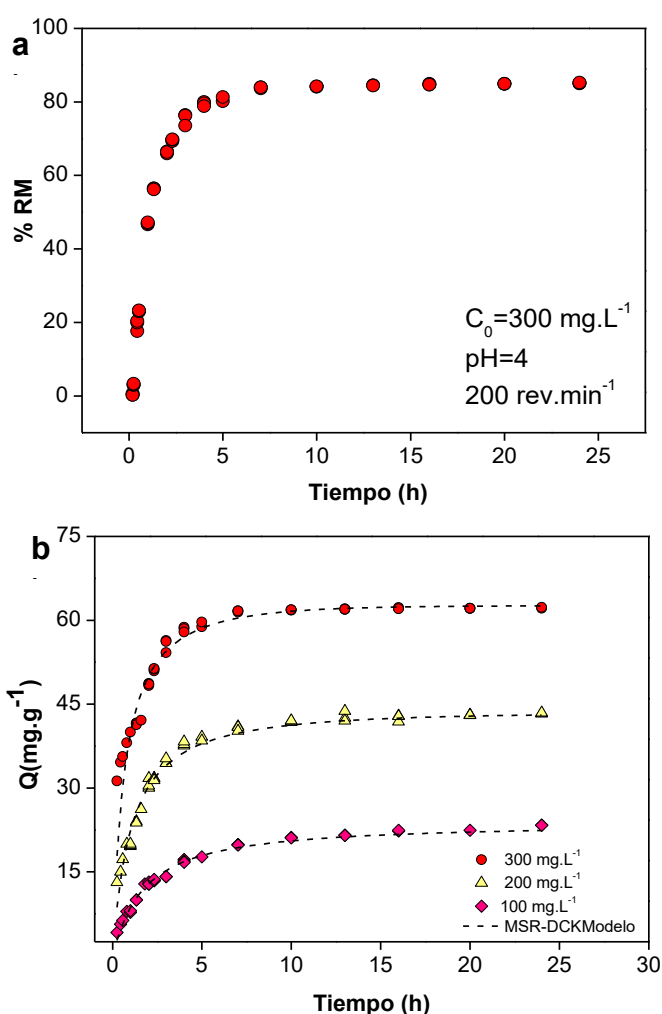


Figura 4A-14. a) Efecto del tiempo de adsorción en la remoción (%RM) del colorante Rojo Reactivo 195 (RR195) usando esferas de quitosano (EQ). **b)** Cinéticas de adsorción del RR195 usando EQ variando la C_0 del colorante. Los símbolos representan las determinaciones experimentales y la línea punteada los resultados de la regresión no lineal del modelo mixto de difusión y adsorción. Condiciones experimentales: $\text{pH}=4$, velocidad de agitación = $200 \text{ rev}\cdot\text{min}^{-1}$, dosis del adsorbente = $4 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$

Tabla 4A-4. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción a diferentes concentraciones de colorante. Condiciones de ensayo: pH=4, 200 RPM, 298 K

C_0	Ps1 orden					Ps2 orden					Elovich				
	Q_e	k_1	χ^2	R^2	MAPE	Q_e	k_2	χ^2	R^2	MAPE	β_E	α_E	χ^2	R^2	MAPE
100	22.04	0.38	1.0	0.98	25	25.60	0.02	0.7	0.99	38	0.17	18.1	2.4	0.96	55
200	42.59	0.56	3.2	0.99	81	48.24	0.01	7.6	0.97	19	0.10	59.0	23	0.90	151
300	62.27	0.70	8.2	0.98	32	69.52	0.01	23	0.95	47	0.07	126	70	0.85	70

C_0	Difusión Intraparticular					MSR/DCK									
	k_{D1}	c_1	χ^2	R^2	MAPE	k_{D2}	c_2	χ^2	R^2	MAPE	$k \times 10^{-3}$	τ	χ^2	R^2	MAPE
100	11.68	-4.41	0.9	0.97	23	2.20	13.2	0.6	0.89	12	7.55	0.033	0.3	0.950	5.0
200	26.36	-10.1	3.1	0.98	52	2.43	32.6	1.4	0.81	15	7.34	0.051	0.3	0.990	4.8
300	44.18	-15.4	15	0.96	26	1.18	57.2	0.8	0.64	18	6.94	0.055	1.4	0.970	3.6

Unidades parámetros cinéticos

Q_e [mg.g⁻¹] k_1 y k_2 [min⁻¹] β_E [g.mg⁻¹] α_E [mg.g⁻¹.min⁻¹] k_{D1} y k_{D2} [mg.(g.min^{0.5})⁻¹] k [L.mg⁻¹.min⁻¹] τ [min]

En la Fig. 4A-15a se puede observar los perfiles de distribución difusional del colorante en la matriz del adsorbente en los primeros tiempos de proceso, en contraste a tiempos largos (10 horas) el color en los hidrogeles es totalmente uniforme, está imagen se acompaña con la gráfica de t/Q_t vs tiempo para las distintas concentraciones iniciales de colorante ensayado (Fig.4A-15 b-d) en la cual según Haerifar y Azizian (2013) se puede observar una curvatura en los tiempos iniciales del proceso de adsorción; dicha desviación a la linealidad se produce cuando se obtienen valores de $\tau > 0$ (Tabla 4A-4).

En el caso de la Fig. 4A-15 b-d, la difusión controla la velocidad de adsorción durante la primera hora.

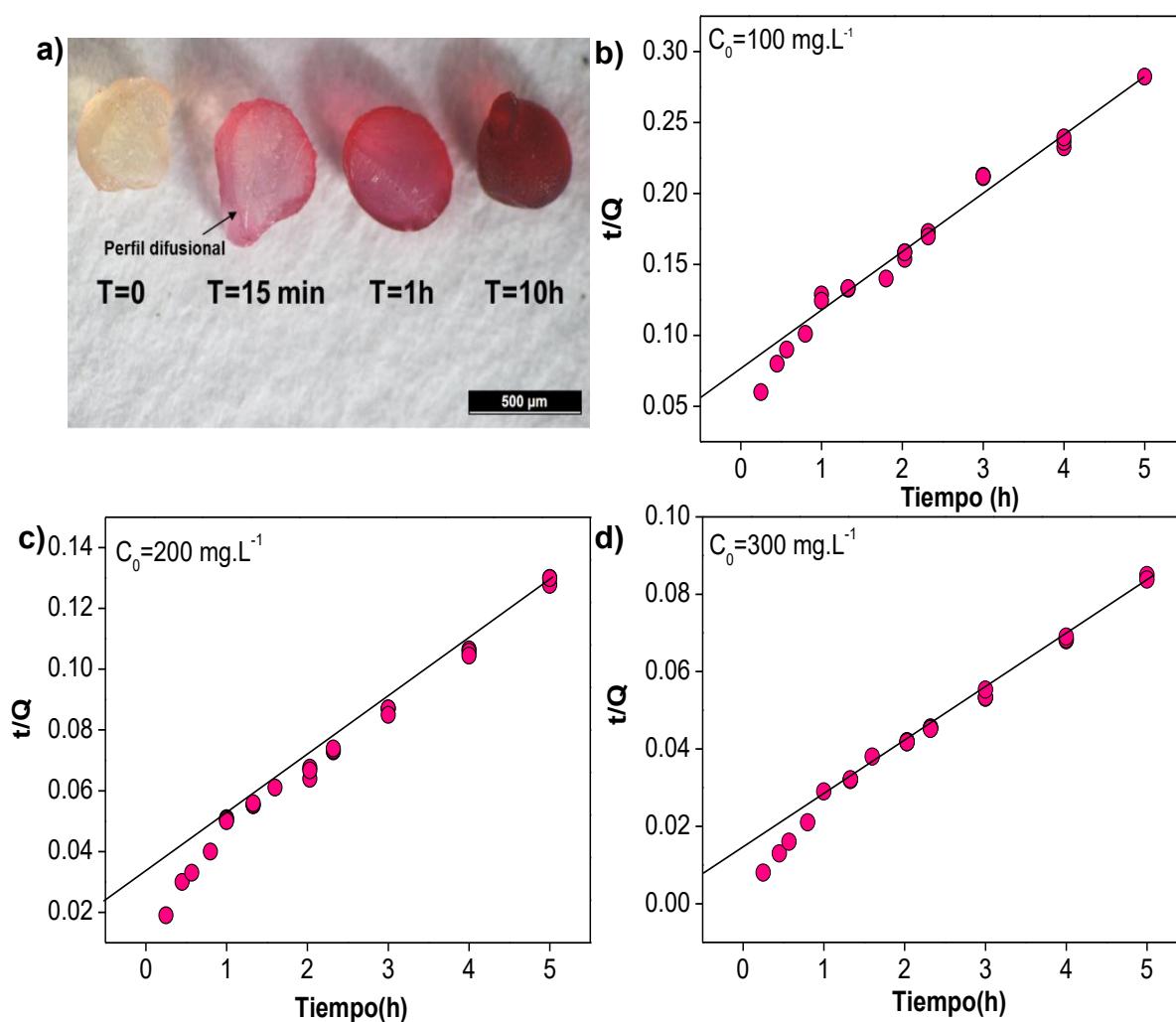


Figura 4A-15. a) Corte transversal de las esferas de quitosano en contacto con el colorante Rojo Reactivo a diferentes tiempos de adsorción. **b-d)** grafica de t/Q vs tiempo para las diferentes concentraciones de colorante ensayadas mostrando la desviación a la linealidad en los primeros tiempos de proceso debido al mecanismo de difusión

Se realizaron diferentes mediciones espectrales de diferentes soluciones de colorantes después del proceso de adsorción observando que durante el proceso de remoción (Fig.

4A-16) no existió variación en la estructura química del colorante debido a que la máxima longitud de onda se mantuvo constante (538 nm).

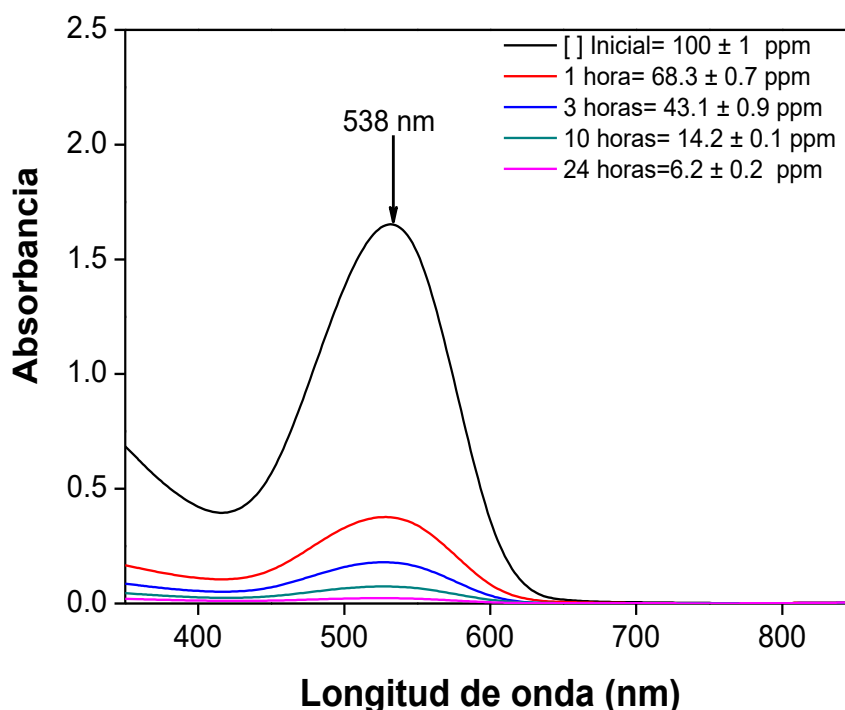


Figura 4A-16. Barrido espectral en la región del visible del colorante RR195 después de diferentes tiempos de adsorción usando esferas de quitosano como bio-adsorbente

Se determinó el % de hinchamiento (%Hc) de las EQ durante la cinética de adsorción con el fin de conocer el poder de aumento de tamaño que tiene el material adsorbente, de esta forma se comprobó que el material adsorbente en el equilibrio de adsorción alcanza un %Hc de 180 % (DE=12), este resultado indica que EQ se comporta como un hidrogel aumentando su tamaño sin colapsar su estructura, los resultados se muestran en la Fig.4A-18. Los Hidrogeles se definen como sistemas tridimensionales de cadenas poliméricas y agua, la cual llena el espacio ente las macromoléculas.

La presencia de agua hace posible que la matriz aumente de tamaño sin colapsar su microestructura (Ahmed, 2015). Los hidrogeles se componen de redes de polímeros que presentan una alta capacidad de retención de agua, además son insolubles en medios acuosos siendo esta propiedad de interés como bio-adsorbente; esto se debe a la presencia de enlaces inter e intramoleculares en la matriz bio-polimérica.

Los hidrogeles están constituidos por dos fases principales: sólido y líquido. La fase sólida es responsable de la firmeza, consistencia, resistencia y poder de retención del agua. La fase líquida difunde por la estructura haciendo posible que quede retenido el adsorbato que se encuentra disuelto en medio acuoso (Gonçalves y col., 2019).

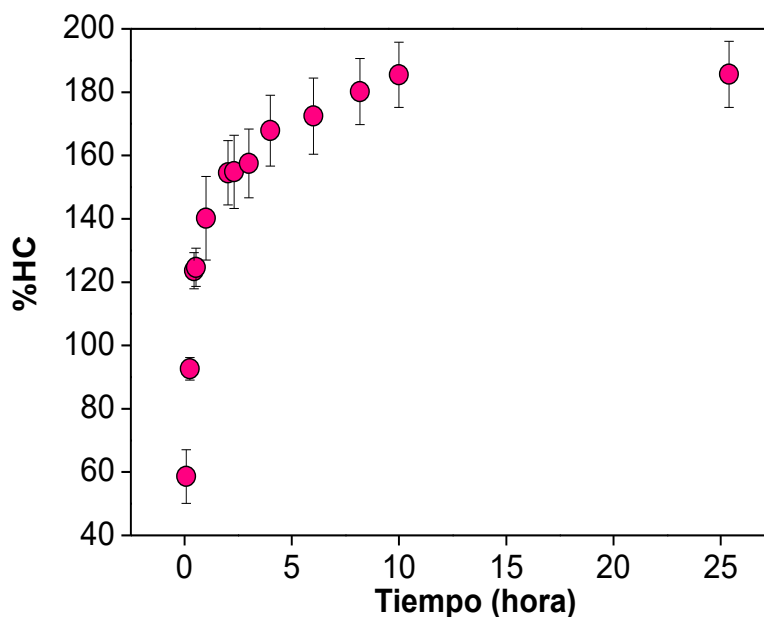


Figura 4A-17. Variación del porcentaje de hinchamiento (%Hc) de las esferas de quitosano con respecto al tiempo

4A.3.8. Desorción y regeneración del adsorbente

La regeneración del bio-adsorbente es una etapa importante para recuperar el colorante y permitir la reutilización del material para ciclos consecutivos de adsorción. La regeneración de bio-adsorbentes utilizando EQ fue llevado a cabo cambiando el pH del medio a alcalino (pH=12) (Chatterjee y col., 2005) . La capacidad de desorción (Q_D) de las EQ se calculó con la Ec.3-31. En la Fig. 4A-18 se presentan los resultados de los ciclos de adsorción y desorción.

Durante el ciclo de desorción con los resultados obtenidos se modeló la cinética de esta etapa; esto mismo se realizó consecutivamente para el segundo ciclo de adsorción. El modelo Ps2 fue el que mejor ajusto a los datos experimentales en el ciclo de desorción (Fig. 4A-18 b); los parámetros obtenidos fueron: $Q_e = 47.96 \text{ mg.g}^{-1}$ y $k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$ ($\chi^2 = 0.17$, $R^2=0.99$ y $\text{MAPE} = 0.14$). En la desorción el pH alcalino produce la desprotonización de los grupos amino generando que las interacciones electrostáticas entre el quitosano y el colorante disminuyan (Chen y col., 2011). Se logró un alto valor de remoción de colorante alcanzando un 75.53%. El segundo ciclo de adsorción se realizó a pH=4 con una $C_0=300 \text{ mg.L}^{-1}$, nuevamente el modelo que mejor ajuste estadístico obtuvo fue el MSR-DCK (ídem que el primer ciclo), los resultados de los parámetros obtenidos fueron: $k= 4.59 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ y $\tau=0.058 \text{ min}$ ($\chi^2=0.31$, $R^2=0.99$ y $\text{MAPE}=10$) (Fig. 4A-18 c). En este segundo ciclo de adsorción se alcanzó una $Q_e=47.96 \text{ mg.g}^{-1}$, comparando este con el obtenido en el primer ciclo ($Q_e=62.27 \text{ mg.g}^{-1}$; Tabla 4A-4) se puede indicar que

existió una reducción de 23% en la capacidad de adsorción del material. El %RM en el segundo ciclo de adsorción fue de 73.27%, en el primer ciclo un %RM de 84.48.—Con respecto al tiempo se denota que al cabo de 11 horas en los dos ciclos se alcanza la capacidad máxima de adsorción; estos resultados indican que las EQ son materiales que pueden ser sometidos a la regeneración y reutilización para la adsorción del RR195.

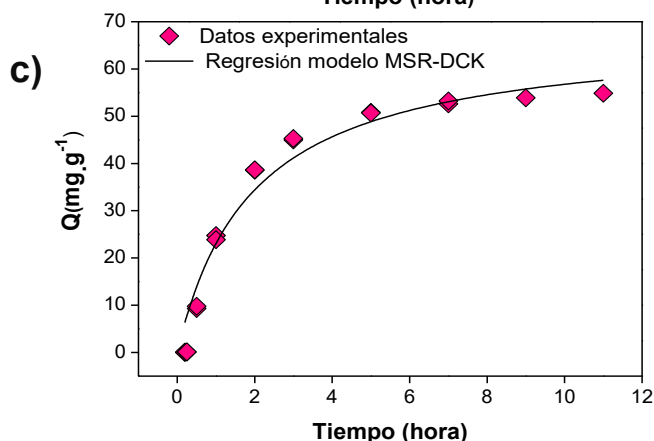
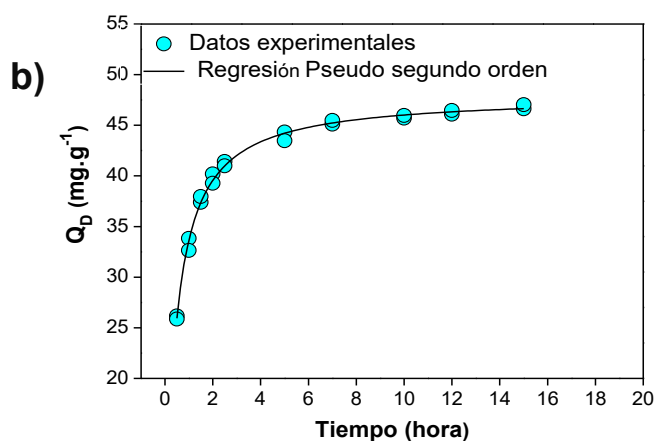
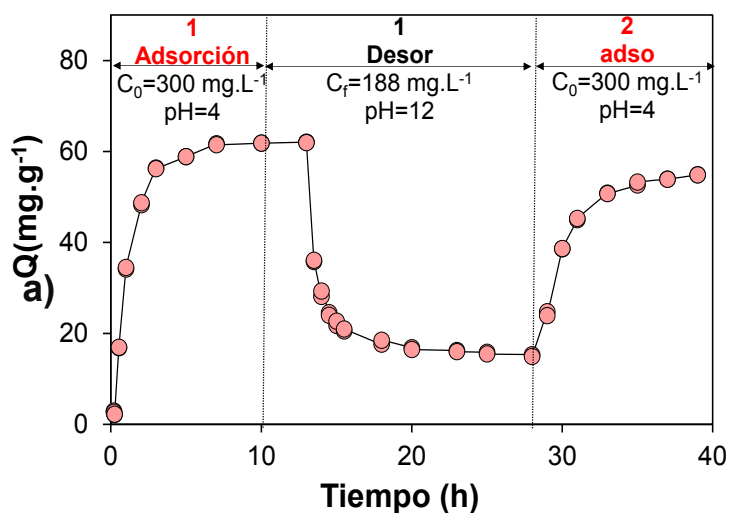


Figura 4A-18. a) Ciclos cinéticos de adsorción y desorción, b) Cinética de desorción. c. Cinética de adsorción del segundo ciclo con una $C_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de colorante, los símbolos representan valores experimentales y las líneas corresponden al ajuste de las regresiones no lineales

4A.3.9. Efecto de iones competitivos

Se evaluó el efecto de la presencia de distintos iones en la solución de colorante en el proceso de adsorción. Los iones evaluados fueron cloruro (Cl^-) y nitrato (NO_3^-). Las concentraciones testeadas de los iones fueron: 5, 15, 30 y 60 mmol.L^{-1} .

Los resultados obtenidos de estos ensayos se presentan en la Fig.4A-19, en la cual se muestra la influencia de la presencia de estos iones a distintas concentraciones con respecto al %RM y la capacidad de adsorción (Q).

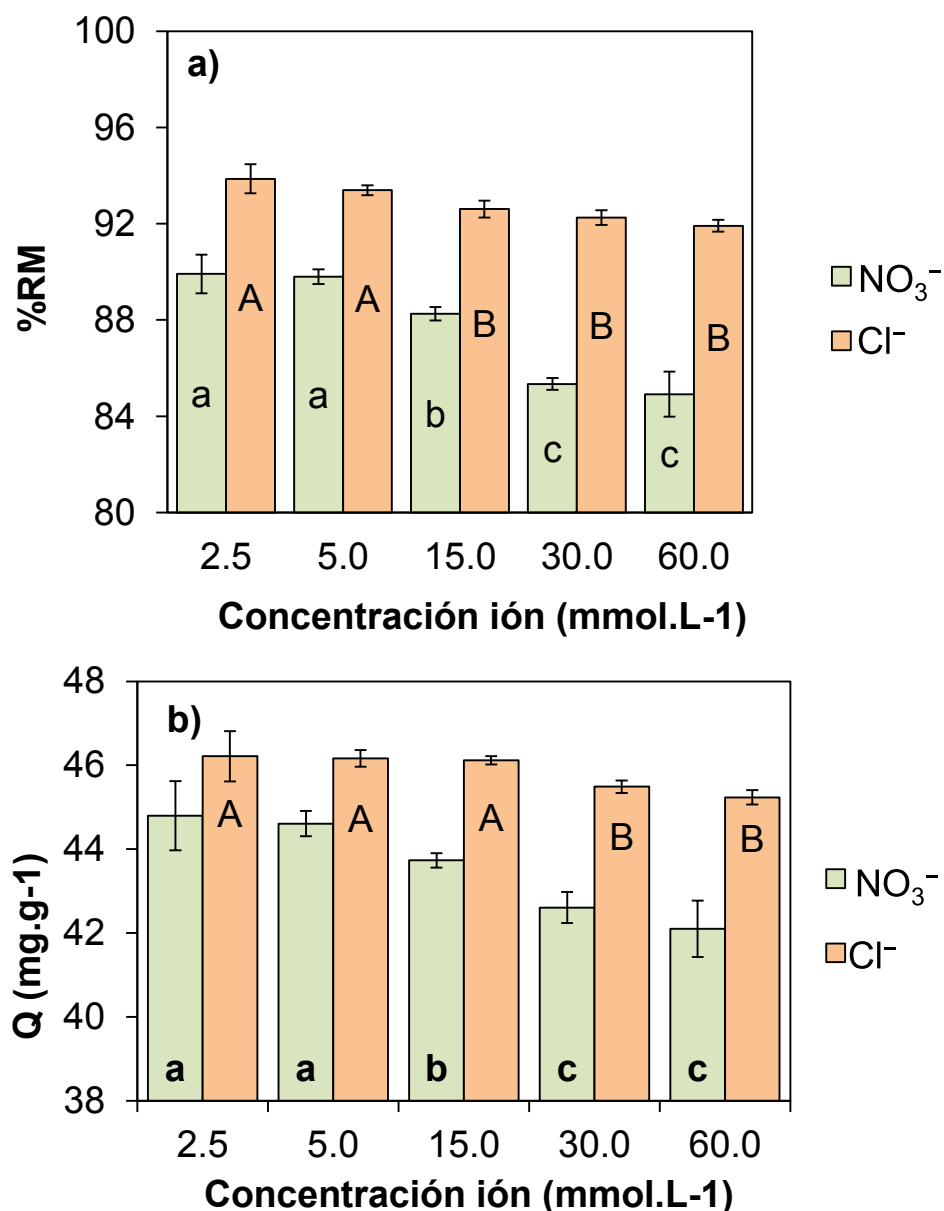


Figura 4A-19. Efecto de iones competitivos en el proceso de adsorción de colorante RR195, los resultados mostrados corresponde a: **a)** porcentaje de remoción (%RM) y **b)** capacidad de adsorción (Q) del material. Condiciones: C_0 del RR195=250 mg.L^{-1} , 250 rev.min^{-1} , $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$. Diferentes letras minúsculas en las barras de %RM y Q indican diferencia significativa ente las muestras ($P \leq 0.05$) para el ión nitrato (NO_3^-). Diferentes letras mayúsculas en las barras de %RM y Q indican diferencia significativa ente las muestras ($P \leq 0.05$) para el ión cloruro (Cl^-), comparación de medias LSD-Fisher

Como se puede ver en la Fig.4A-19, para el caso del Cl^- , el %RM del colorante en todas las concentraciones ensayadas de este ión fue mayor al 92%, de igual forma la capacidad de adsorción (Q) no presentó variaciones. Sin embargo en el caso de NO_3^- se evidencia un efecto en el %RM y Q en todas las concentraciones ensayadas, por tal razón se puede afirmar que el ión nitrato afecta más el proceso de adsorción.

El NO_3^- es uno de los iones más usados en la industria textil, al igual que el Cl^- , estas especies químicas suelen usarse para acelerar y/o aumentar la fijación de los colorantes sobre las fibras. Por ejemplo para teñir celulosa, los iones disminuyen la barrera eléctrica entre la fibra y las moléculas de los colorantes aniónicos (Carneiro y col., 2004).

Estudio de la interacción de iones nitrato con el bio-adsorbente

Debido a la influencia comprobada que tiene el NO_3^- en la remoción de RR195, se procedió a conocer la afinidad del material bio-adsorbente desarrollado en la remoción específica de este ión.

La cuantificación de nitratos se realizó por medio de la técnica de ión selectivo tal cual como se menciona en la sección 4A.2.2. Para ello se construyó una curva de calibración usando un patrón de N-marca Acculon™ Reference Standard (New Haven, USA) con una concentración de 1000 mg.L^{-1} . A los efectos de expresar la concentración en términos de nitrato se multiplico la concentración de N- NO_3 por 4.428.

Para el estudio de la interacción de los iones nitrato con los hidrogeles de quitosano (EQ) se utilizó nitrato de potasio (KNO_3 ; $\text{PM}=101.1 \text{ g.mol}^{-1}$) BIOPack (Buenos Aires, Argentina) en ausencia de colorante.

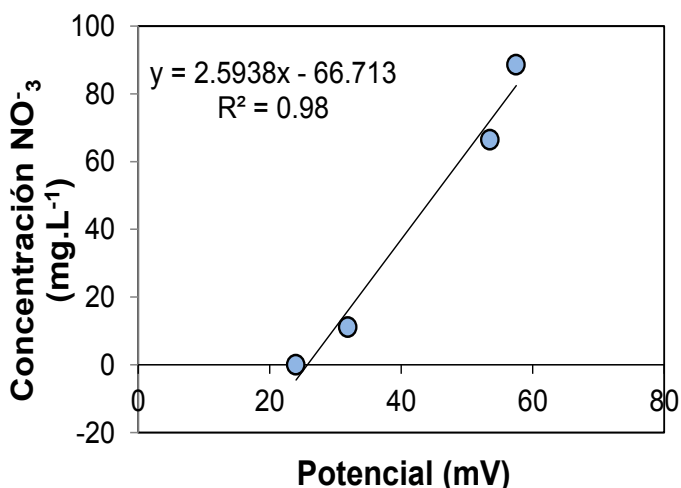


Figura 4A-20. Curva de calibración para la cuantificación de nitratos usando método de electrodo de ión selectivo

Se analizó la variación de la dosis de EQ en el proceso de interacción entre el bio-adsorbente y el ión; se partió de una $C_0=150 \text{ mg.L}^{-1}$ de solución de nitrato ($\text{PM NO}_3^- = 62 \text{ g.mol}^{-1}$). Las dosis ensayadas de EQ fueron $4, 5, 10 \text{ g}_{\text{EQ}}.\text{L}^{-1}$ y los resultados se muestran

en la Fig.4A-21. Cabe señalar que $4 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$ fue la dosis usada para estudiar el proceso de adsorción del colorante RR195, para analizar que sucede con el ión nitrato a las dosis ensayadas para remover el colorante. Según los resultados obtenidos se evidenció que entre el ión nitrato y las EQ existe interacción ya que el nitrato se adsorbe en EQ. Con una dosis de $\text{EQ} = 4.0 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$, a las 10 h de se observó un $\% \text{RM} = 38.32$ ($\text{DE} = 1.25$) el cual no presentó diferencias significativas con la dosis de $5.0 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$. Con respecto a la Q los mayores valores se correspondieron con la dosis de $4 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$. Cuando se ensayaron dosis de $10 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$ el $\% \text{RM}$ de iones nitrato se incrementó significativamente ($P \leq 0.05$). En términos de capacidad de adsorción, disminuyó significativamente al pasar de concentraciones de 4 a $10 \text{ g}_{\text{EQ}}\cdot\text{L}^{-1}$ debido a la necesidad de usar más material adsorbente

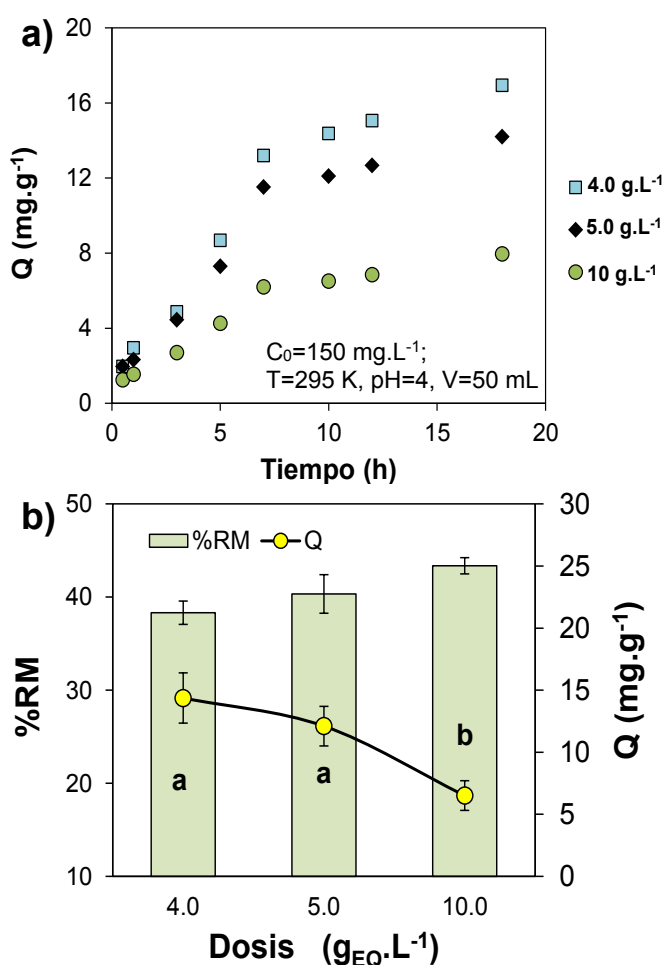
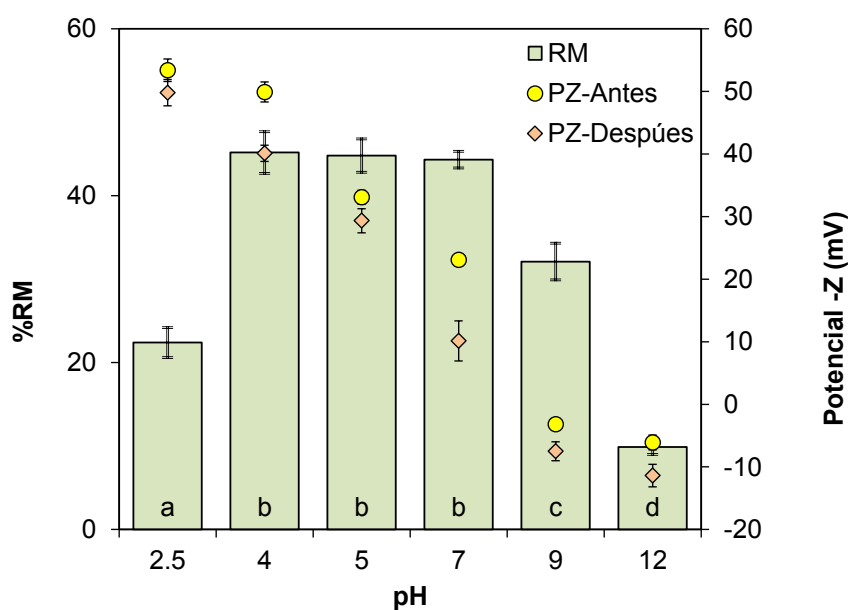


Figura 4A-21. Efecto de la dosis de Esferas de Quitosano (EQ) para la adsorción de nitrato. **a)** Variación de la capacidad de adsorción (Q) de EQ con respecto al tiempo de varias dosis. **b)** Variación del porcentaje de remoción (%RM) y Q con respecto a la dosis EQ a las 10h. Diferentes letras en las barras de %RM indican diferencia significativa entre las muestras ($P \leq 0.05$) comparación de medias LSD-Fisher

Se estudió la variación del $\% \text{RM}$ y el potencial-Z (PZ) con respecto al pH del medio con el propósito de caracterizar la naturaleza de las interacciones presentes. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig.4A-22, en esta se puede evidenciar que no

existe una variación significativa en la región de pH comprendida entre 4-7; en este rango la mayoría de los grupos amino se encuentran libres para interactuar con las moléculas del nitrato, por debajo del pH=5 casi el 90% de los grupos amino se encuentran protonados (Schmuhl y col., 2001) y a pH cercanos a la neutralidad alrededor del 50% (Guibal, 2004). Esta propiedad hace posible que en esta región de pH exista adsorción del nitrato; resultados similares fueron obtenidos por investigaciones que analizaron la adsorción de nitrato usando como material esferas de QS liofilizadas (Chatterjee y Woo, 2009) y complejo granulado de quitosano-Fe⁺ (Hu y col., 2015), en esta última investigación no existió variación en el %RM en el rango de pH de 3-10.



$C_0=150 \text{ mg.L}^{-1}$ Dosis= 4.0 g.L^{-1} 298 K 200 rev.min⁻¹

Figura 4A-22. Efecto del porcentaje de remoción (%RM) y Potencial Z con respecto al pH del medio para la remoción de nitrato. Diferentes letras en las barras de %RM indican diferencia significativa entre las muestras ($P \leq 0.05$) comparación de medias LSD-Fisher

En pH extremadamente ácidos el %RM desciende por la inestabilidad del material adsorbente debido a la solubilización del QS (Crini y col., 2008). A $\text{pH} > 7$ el %RM disminuye debido a que decrecen las interacciones electrostáticas entre los grupos aminos del QS y los iones nitrato; además a pH alcalinos aumenta la concentración de iones hidroxilo en solución causando la desprotonación de los grupos amino del QS, lo cual genera un efecto de repulsión entre los grupos desprotonados y los iones nitrato (Chatterjee y col., 2009).

Con el fin de establecer la posible naturaleza de las interacciones entre los iones nitrato y los grupos aminos protonados del QS presentes en hidrogel se estudió la variación del PZ del material antes y después de la adsorción a diferentes pH; los resultados se muestran en la Fig.4A-22. Según éstos se puede observar que existió una pequeña variación del PZ, para $\text{pH}=4$ el PZ fue 49.9 mV (DE=1.6) para las EQ antes de la

adsorción y 40.1 mV (DE=1.3) después de la adsorción. El cambio del PZ se presenta porque disminuye la cantidad de grupos libres protonados de las EQ ya que estos son usados para interactuar con los iones nitrato generando su adsorción. Según la Fig.4A-22 el pH_{IEP} se ubicó entre pH 7-9 tanto antes como después de la adsorción, por tal motivo la interacción presente entre el material adsorbente y el nitrato se debe a interacciones electrostáticas (Liu y Zhang, 2015; Chatterjee y Woo, 2009; Hu y col., 2015).

Por lo descrito se puede explicar el efecto de la presencia del ión nitrato en la *performance* de adsorción del bio-material en soluciones de colorante. La presencia de nitrato produjo una disminución del %RM y Q del colorante (Fig. 4A-19).

Se estudió la cinética de adsorción del ion nitrato en EQ. Para este fin se utilizaron los resultados de remoción de nitrato para la dosis de $4.0 g_{EQ}.L^{-1}$. Se probaron las siguientes ecuaciones cinéticas: Ps1, Ps2, Elovich, Difusión intrapartícula y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR/DCK). Los resultados de estos se presentan en la Tabla 4A-5; de los cuales se establece que el modelo que mejor representa el proceso de adsorción es pseudo segundo orden. En la Fig. 4A-23 se muestra la gráfica de los datos experimentales y los predichos por el modelo.

Tabla 4A-5. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción para nitrato. Condiciones de ensayo: $C_0=150 mg.L^{-1}$, pH=4, 200 rev.min⁻¹, 298 K

Ps1 orden					Ps2 orden					Elovich				
Q_e	k_1	χ^2	R^2	MAPE	Q_e	$k_2 \times 10^{-3}$	χ^2	R^2	MAPE	β_E	α_E	χ^2	R^2	MAPE
18.8	0.13	1.0	0.98	3.16	26.6	4.0	1.2	0.97	1.46	0.12	3.3	1.5	0.96	0.23
Difusión Intraparticular					MSR/DCK									
k_{D1}	c_1	χ^2	R^2	MAPE	k_{D2}	c_2	χ^2	R^2	MAPE	$k \times 10^{-3}$	$\tau \times 10^{-9}$	χ^2	R^2	MAPE
4.1	-1.26	0.82	0.91	4.7	2.3	6.9	0.01	0.99	0.88	1.4	4.3	2.1	0.94	2.8

Unidades parámetros cinéticos

Q_e [mg.g⁻¹] k_1 y k_2 [min⁻¹] α_E [mg.g⁻¹.min⁻¹] k_{D1} y k_{D2} [mg.(g.min^{0.5})⁻¹] k [L.mg⁻¹.min⁻¹] τ [min]

El modelo que mejor ajustó los resultados experimentales fue el Ps2 Orden, esto mismo se ha obtenido usando hidrogeles liofilizados de QS (Chatterjee y Woo, 2009), hidrogeles de QS reticulado con epiclorhidrina (Chatterjee y col., 2009) y complejo granulado de quitosano-Fe³⁺ (Hu y col., 2015).

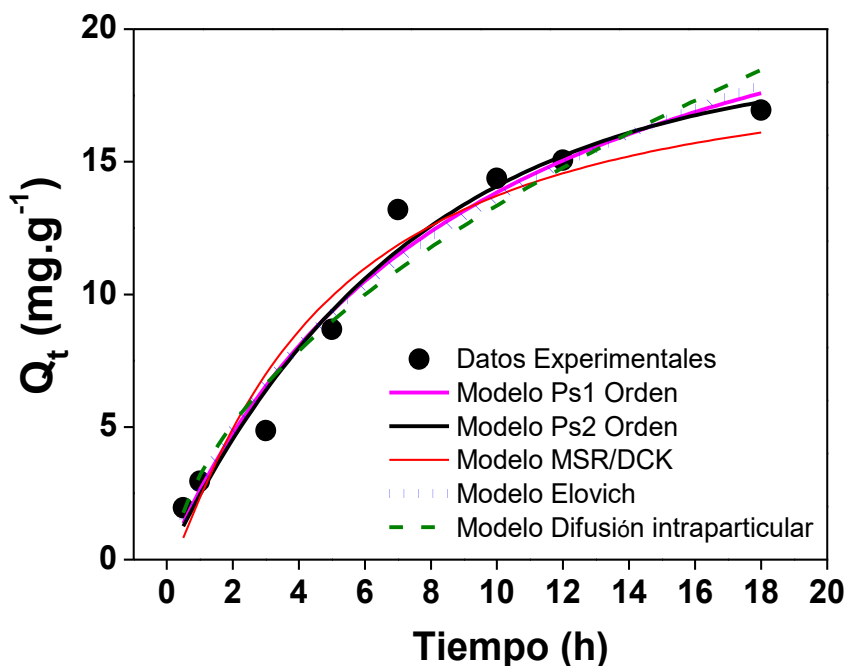


Figura 4A-23. Cinéticas de adsorción del nitrato usando EQ. Los símbolos representan los datos experimentales; las líneas continuas y punteadas representan los resultados de la regresión no lineal de los modelos estudiados. Condiciones experimentales: pH=4, velocidad de agitación =200 rev.min⁻¹, dosis del adsorbente=4g_{EQ}.L⁻¹, T=298 K

De los resultados obtenidos en la cinética de adsorción (Fig.4A-23) y según las condiciones ensayadas el %RM de las EQ no superó el 50% de remoción de los iones nitrato, siendo en este caso la capacidad de adsorción (Q) de 16.94 mg.g⁻¹ (DE=2.28) para 18 h de proceso. Esto indica que las esferas de QS pueden remover iones nitrato del medio, no obstante las EQ no generan una alta remoción de este contaminante. Resultados similares para hidrogeles de QS liofilizados han sido reportados por Chatterjee y Woo (2009), en los cuales el %RM para nitrato fue 58%, la Q fue 80 mg.g⁻¹ a 10 h de proceso, pH=5 y C₀=100 mg.L⁻¹.

Otros trabajos han reportado la presencia de interacciones entre el QS y el nitrato que conllevan a la presencia de procesos de remoción. En el caso de QS reticulado con epíclorhidrina partiendo de una C₀=135 mg.L⁻¹ la Q en el equilibrio fue 42 mg.g⁻¹ a pH=5 alcanzando una remoción de nitrato de 30% (Chatterjee y col., 2009). Por otra parte usando bio-adsorbente granulado del complejo quitosano-Fe³⁺ la Q registrada fue de 5.76 mg.g⁻¹ alcanzando un %RM del 87% en 60 min de proceso a pH=5 y C₀=133 mg.L⁻¹ (Hu y col.,2015).

Según los resultados obtenidos se puede observar que en sistemas acuosos con presencia de nitrato el bio-adsorbente a base de quitosano (EQ) produce además la remoción de esta especie química.

4A.4. CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos en el presente capítulo se puede concluir:

- Por medio de la técnica de coacervación en medio alcalino se pudo elaborar un material bio-adsorbente de QS, que se denominó esferas de quitosano (EQ); dicha técnica se fundamenta en la precipitación del QS debido al pH del medio, esto se debe a que el QS tiene un pK_a de 6.5, por lo tanto a pH mayores a 6.5 el QS experimenta la desprotonización de los grupos aminos libres, y en condiciones de alta alcalinidad el biopolímero tiende a precipitar.
- Se logró caracterizar la morfología del bio-adsorbente formulado por medio de observaciones microscópicas (estereomicroscopía y microscopía electrónica de barrido con detector de Energía de Dispersión de Rayos-X (SEM-EDS)).
- Se determinaron las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N_2 , en base a estos resultados se puede afirmar que el material posee un tamaño de poro comprendido en la región de mesoporo, la superficie específica es baja y por medio de la isoterma de N_2 obtenida se puede decir que existe baja conectividad de los poros dentro del bio-adsorbente, lo cual implica que la porosidad no es un factor dominante para que ocurra el proceso de adsorción.
- Por medio de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado un accesorio de reflexión total atenuada (FTIR-ATR) fue posible caracterizar las estructuras químicas del bio-adsorbente antes y después de la remoción, demostrando que el proceso de adsorción está gobernado por mecanismos de interacción electrostáticas y/o puentes de hidrógeno.
- La variación de parámetros como dosis, velocidad de agitación y pH del medio permitieron determinar las condiciones adecuadas de proceso para lograr la remoción del colorante azoico Rojo Reactivo 195. El pH de máxima adsorción del material (pH= 4) se debe a que en esta condición los grupos amino se encuentran completamente protonados, condición fundamental para favorecer la interacción con el colorante aniónico.
- Por medio de la medición del potencial-Z se pudo caracterizar las cargas superficiales de las EQ antes y después del proceso de adsorción. Por medio de la variación del pH y el potencial Z se determinó que el punto isoeléctrico del material (pH_{IEP}) está comprendido en la región de pH de 7-9, y que este valor no cambió después de la adsorción, por lo cual el material no sufre modificaciones químicas en la composición microestructural después de la adsorción. Esta

información afirma que el proceso de adsorción se establece por interacciones de naturaleza electrostática.

- Se probaron diferentes modelos de isothermas de adsorción a través de regresiones no lineales; el modelo de Redlich-Peterson presentó el mejor ajuste (isoterma a 318 K, $\chi^2 = 54$, $R^2 = 0.93$, MAPE = 3.3) y la capacidad máxima de adsorción en monocapa (Q_m) fue de $82.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a pH = 4 y 318K. A partir de los análisis termodinámicos de adsorción, se puede concluir que el proceso de adsorción de RR195 usando EQ es espontáneo, favorable ($\Delta G < 0$), endotérmico ($\Delta H > 0$) y las moléculas de colorante muestran afinidad con el bio-adsorbente ($\Delta S > 0$).
- El modelo MSR-DCK fue el más apropiado para representar los datos cinéticos de adsorción para las tres concentraciones iniciales ensayadas (concentración inicial de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\chi^2 = 1.4$, $R^2 = 0.97$, MAPE= 3.6). Según los resultados se concluye que el proceso incluye dos fenómenos simultáneamente, una etapa de difusión de las moléculas decolorante a los sitios activos de la matriz adsorbente y un mecanismo de adsorción en los sitios activos. La gráfica de t / Q_t vs tiempo mostró una desviación de la linealidad en el momento inicial del proceso (1 h), esto indica la contribución de la difusión a la etapa de control de la velocidad de adsorción.
- Por medio de los ensayos en las cinéticas de adsorción se pudo distinguir que el material aumenta su tamaño incrementando su porcentaje de hinchamiento hasta valores constantes (180%), esta observación indica que la microestructura no colapsa con el tiempo siendo un hidrogel.
- El equilibrio de adsorción se alcanzó después de 10 h, logrando un % RM superior al 80% a partir de una concentración inicial de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de RR195. La capacidad de adsorción máxima ($Q_m = 82.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y los valores de % RM (> 80%) después de 10 h establecen que las EQ son buenos materiales de adsorción para el colorante RR195, ubicándose entre los principales biomateriales utilizados para la eliminación del colorante ensayado.
- Se comprobó la facilidad que tiene el material en desorber el colorante y regenerarse, esto posibilita que se presenten ciclos consecutivos de adsorción/desorción. A partir de los resultados obtenidos se pudo modelar las cinéticas de los procesos, siendo el modelo de Pseudo segundo orden el que mejor ajustó para la desorción.
- Se analizó el efecto que tiene la presencia de iones competitivos como cloruro y nitrato en el performance de adsorción del colorante. Para el caso de cloruro se

observó que no se afecta significativamente la remoción de colorante. Por el contrario para el de nitrato se evidenció que este ión en solución disminuye la adsorción de colorante.

- Se estudió la interacción presente entre el nitrato y los hidrogeles de quitosano como bio-adsorbentes de este anión contaminante. En base a este estudio se puede afirmar que el material desarrollado presenta propiedades de remoción de nitratos simultáneamente con la remoción del colorante. Se caracterizó el performance de adsorción y por medio de la medición del potencial-Z se pudo establecer la naturaleza de las interacciones presentes entre nitrato e hidrogel de quitosano, las cuales corresponden a interacciones electrostáticas.
- Con los resultados obtenidos de la cinética de adsorción de nitrato se pudo establecer que el modelo que mejor representa los resultados experimentales es el modelo Pseudo segundo orden.

CAPÍTULO 4- PARTE B. BIO-ADSORBENTES DE QUITOSANO RETICULADO IONICAMENTE

4B.1. INTRODUCCIÓN

Existen algunas desventajas de usar quitosano (QS) sin modificar, estas se deben a la solubilidad en medio altamente ácido, la baja estabilidad mecánica y la poca área superficial de contacto generando que la *performance* de este bio-polímero sea limitada (Kasiri, 2019). Varias investigaciones indican que el uso de QS en *flakes* sin modificar para la adsorción de colorantes azoicos reactivos exhibe baja capacidad de adsorción (Crini y Badot, 2008; Crini, 2015). Por tal motivo existen modificaciones físicas y químicas que se realizan al QS para potencializar su uso; por ejemplo en la sección anterior se comprobó que hidrogeles de QS obtenidas a partir de coacervación en medio alcalino presentan una capacidad máxima de adsorción de monocapa (Q_m) de $82.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH del medio acuoso=4) en la remoción del colorante Rojo Reactivo (RR195) (Pérez-Calderón y col., 2018), por ende es importante investigar qué otro tipo de modificación se puede realizar al QS para ser usado en la formulación de matrices bio-compuestas.

Una importante modificación del QS son los materiales reticulados. La reticulación es una reacción donde un agente reticulante o entrecruzante estabiliza el QS a través de la formación de enlaces entre la cadena polimérica (Jóźwiak y col., 2017). En la Tabla 4B-1 se muestran los métodos de elaboración de hidrogeles de quitosano reticulado, hay que tener en cuenta que se pueden combinar varios de los procedimientos mencionados.

La reticulación genera una mejora en la resistencia mecánica reforzando la estabilidad química del QS en soluciones ácidas, haciendo al material más estable a un pH altamente ácido característica importante para definir la eficiencia de un bio-adsorbente (Crini y col., 2019). Las desventajas que tiene la reticulación se debe a la disminución del número de grupos aminos libres disponibles del QS, por lo tanto disminuiría la capacidad de adsorción del polímero y la accesibilidad a los sitios internos del material.

La reticulación puede generar distintos tipos de interacciones entre el polímero y el agente reticulante, por ende es importante estudiar el tipo de unión que estabiliza la cadena polimérica, relacionando este aspecto con la capacidad de adsorción y desorción del material, el grado de solubilización a pH altamente ácido (estabilidad), disminución de grupo aminos libres y resistencia mecánica.

El tipo de agente reticulante del proceso de entrecruzamiento puede ser generar un enlace iónico o covalente. En la obtención de materiales adsorbentes de colorantes usando QS reticulado covalentemente se ha empleado como agente reticulante glutaraldehído (Cestari y col., 2005), epíclorhidrina (Kim y col., 2012) o etilenglicol

diglicidil éter (Azlan y col., 2009). Este tipo de reticulación consiste en la formación de enlaces covalentes entre la cadena del polisacárido y el agente reticulante por medio de reacciones químicas (Crini y Badot, 2008).

Tabla 4B-1. Diferentes procesos usados para la síntesis de hidrogeles reticulados de quitosano, tabla modificada de Gonçalves y col.,(2019)

	PROCESO	EJEMPLO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
	Interacciones hidrofóbicas	Coacervación en medio alcalino (geles físicos)	No toxico, bio-comatible y alto grado de hinchamiento	Sensibles a los cambios de pH y temperatura
Reticulación generando interacciones física	Congelado-descongelado	Liofilización	Liofilización	Altos costos de operación, baja estabilidad en medio ácido y poca estabilidad térmica
	Reticulación iónica	Uso de tripolifosfato de potasio	Proceso de obtención relativamente fáciles, excelente compatibilidad y degradabilidad, exhibe buenas propiedades de hinchamiento y no toxico	Sensible al cambio de pH
Reticulación generando interacciones químicas	Reticulación covalente	Uso de glutaraldehído	Alta estabilidad térmica y cambios de pH, capacidad de re-uso	Generalmente los agentes reticulantes son tóxicos, los materiales obtenidos por este medio tienen bajas capacidades de adsorción
	Foto-reticulación	Uso de radiación uv-vis	Hidrogeles flexibles y propiedades adecuadas para la liberación controlada	Citotóxico, materiales frágiles y con baja estabilidad térmica
	Grafting	Uso de agentes químicos modificantes como derivados disulfunato	No se necesitan catalizadores químicos para generar las reacciones de modificación, se pueden	Sensibles al cambio de pH, bajas propiedades mecánicas

La reticulación covalente genera materiales adsorbentes con buenas propiedades de adsorción, estabilidad química y resistencia mecánica en medios muy ácidos (pH=1) (Chiou y Li, 2002; Crini y Badot, 2008). La desventaja es que muchos de los reticulantes covalentes son altamente tóxicos, por ejemplo el glutaraldehído es peligroso para los humanos y los medios acuosos (Leung, 2001) lo cual limita la aplicación en la elaboración de materiales adsorbentes para el tratamiento de efluentes.

Otro tipo de reticulación es la iónica, la cual consiste en la formación de enlaces iónicos entre el agente reticulante y la cadena polimérica. Los compuestos usados para

este tipo de modificación tienen la característica de disociarse en medio acuoso, los iones generados presentan afinidad por los grupo amino protonados del QS, este efecto induce a la reticulación de la cadena polimérica (Józwiak y col., 2017).

Los compuestos usados para generar la reticulación iónica deben tener la característica de poseer más de dos grupos funcionales que disociados en medio acuoso tengan carga negativa. Entre los grupos funcionales con frecuencia usados se encuentra: $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$ (Józwiak y col., 2017) siendo el polifosfato ($-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$) el más explorado para la generación de materiales adsorbentes de colorantes azoicos. Los materiales obtenidos a partir de esta reticulación confieren características importantes para la remoción de colorantes, entre estas se puede enumerar la resistencia química en medios altamente ácidos (Vakili y col., 2014), la generación de nano-estructuras (Hu col., 2006) y la posibilidad de generación de matrices bio-compuestas (Wan Ngah y col., 2011).

El-Sayed y col., (2017), Li y col., (2017) y Zahir y col., (2017) reportaron que hidrogeles de QS reticulados fueron eficientes para la remoción de colorantes; estos bio-adsorbentes exhibieron altas capacidades de adsorción hacia varios colorantes presentes en solución, además demostraron que los hidrogeles de QS modificado son selectivos a diferencia de otros adsorbentes tradicionales.

El ácido oxálico (AO) es un ácido orgánico di-carboxílico, tradicionalmente se usa en el blanqueamiento de fibras de celulosa obtenidas a partir de madera (Mi y col., 2015), también se emplea en la formulación de agentes de limpieza de utensilios sanitarios, eliminación de manchas de óxido y tinta (Józwiak y col., 2017). Este compuesto se produce naturalmente en plantas como el té negro, además su toxicidad es baja (Ghosh y Ali, 2012) en comparación con otro tipo de reticulantes que son altamente citotóxicos. El AO se presenta como oxalato de potasio o calcio en hojas, tubérculos o raíces de varias plantas.

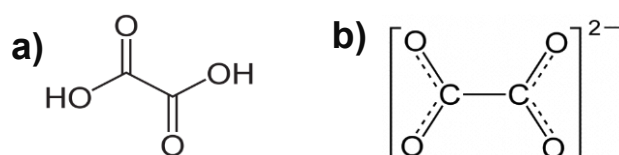


Figura 4B-1. a) Estructura química del ácido oxálico, **b)** Estructura del ión oxalato

El AO en medios acuosos tiende a disociarse en el ion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), además este compuesto posee una constante de disociación baja ($\text{pK}_a=1.2$), por lo tanto se ha comprobado que estas características generan efectos en el QS: Disolución de este biopolímero y reticulación iónica. Fadzallah y col., (2014) caracterizaron el tipo de interacciones de naturaleza electrostática entre los grupos amino protonados en medio

ácido del QS y los iones carboxilos del AO, concluyendo que el oxalato es un eficaz ión reticulante de las cadenas bio-poliméricas del QS.

4B.2. OBJETIVOS

Los objetivos de la presente sección son:

- A partir de quitosano modificado por medio de la reticulación iónica usando ácido oxálico (AO) obtener un material bio-adsorbente con características de hidrogel (EqO) para la remoción del colorante Rojo Reactivo 195.
- Caracterizar EqO utilizando diferentes técnicas: potencial-Z; espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y reflexión atenuada total (ATR); microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a detector de rayos-X (EDS).
- Identificar las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N₂.
- Determinar el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EqO por medio de experimentos tipo *batch* variando diferentes condiciones experimentales (dosis del bio-adsorbente y pH de la solución).
- Obtener las isotermas de adsorción y seleccionar el mejor modelo según regresiones no lineales que describa el proceso de equilibrio a partir de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Calcular los parámetros termodinámicos: entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS) y relacionarlos con los mecanismos de adsorción.
- Estudiar la cinética de adsorción a partir de regresiones no lineales usando diferentes modelos (Pseudo primer orden (Ps1), Pseudo segundo orden (Ps2), Elovich, difusión intraparticular y el modelo mixto de adsorción y difusión (MSR-DCK).
- Analizar los mecanismos de adsorción y describir las interacciones presentes en el material partir de diferentes metodologías analíticas como FTIR-ATR, SEM-EDS y potencial-Z.
- Estudiar el proceso de desorción y regeneración del bio-adsorbente mediante la aplicación de ciclos de adsorción/desorción.
- Comparar la diferencia entre en la *performance* de adsorción entre los hidrogeles obtenidos a partir de coacervación en medio alcalino de quitosano sin modificación (EQ) y los hidrogeles con quitosano modificado a partir de la reticulación iónica (EqO).

4B.3. MATERIALES Y METODOS

4B.3.2. Elaboración del materia bio-adsorbente

Las esferas de QS reticulado iónicamente con ácido oxálico (EqO) se elaboraron por medio de dos pasos consecutivos:

- Disolución del QS en presencia de ácido oxálico (reacción de reticulación iónica) :
Se preparó una solución de QS al 2.5 % (P.V⁻¹) disolviendo este biopolímero en ácido oxálico (10% P.V⁻¹), la mezcla se sometió a agitación constante durante 12 h a 50 °C tal como lo propusieron Fadzallah y coll.,(2014) y Mi y col., (2015) .
- Coacervación en medio alcalino de la solución de QS reticulado:
Para esto se goteó la solución viscosa de QS reticulado con ácido oxálico al 2.5 % P.V⁻¹ sobre una solución básica de hidróxido de sodio 1M, utilizando una bomba peristáltica Minipuls 3 (Gilson, Francia) a 45 rev.min⁻¹. La manguera usada para gotear la solución del bio-polimero tenía un diámetro interno de 4 mm con un diámetro de pared de 1.5 mm. Los hidrogeles formados por precipitación se lavaron con agua destilada hasta liberar el exceso de álcali, posteriormente se secaron a 55°C en una estufa de convección forzada durante 24 h, luego de su secado se conservaron en frasco hermético cerrado hasta su uso.

4B.4. RESULTADOS

4B.4.1. Morfología y propiedades microestructurales

Las esferas de quitosano reticuladas con ácido oxálico se obtuvieron por coacervación en medio alcalino, luego de liberar el exceso de álcali se secaron en convección forzada para así obtener los bio-adsorbentes con quitosano modificado (EqO). Se caracterizó la morfología de EqO por medio de observaciones microscópicas, los resultados se muestran en la Fig. 4B-2; a partir de las imágenes obtenidas con estereomicroscopio (Fig.4B-2a) se calculó el diámetro medio usando el software ImageJ, este fue de 0.43 mm (DE=0.06). Por medio de las imágenes obtenidas por SEM del área superficial (Fig.4B-2b) se pudo observar la presencia de una estructura porosa heterogénea. En la Fig. 4B-2c se observa la imagen después de realizar un corte transversal, de esta se puede visualizar como es la estructura interna del material adsorbente, por medio del detector de rayos-X (EDS) se identificó los principales elementos que conforman la superficie de EqO. El perfil EDS se presenta en la Fig.4B-2d, en este se observa que los elementos constituyentes son el carbono, oxígeno y nitrógeno, atribuidos a la naturaleza biopolimérica del quitosano modificado.

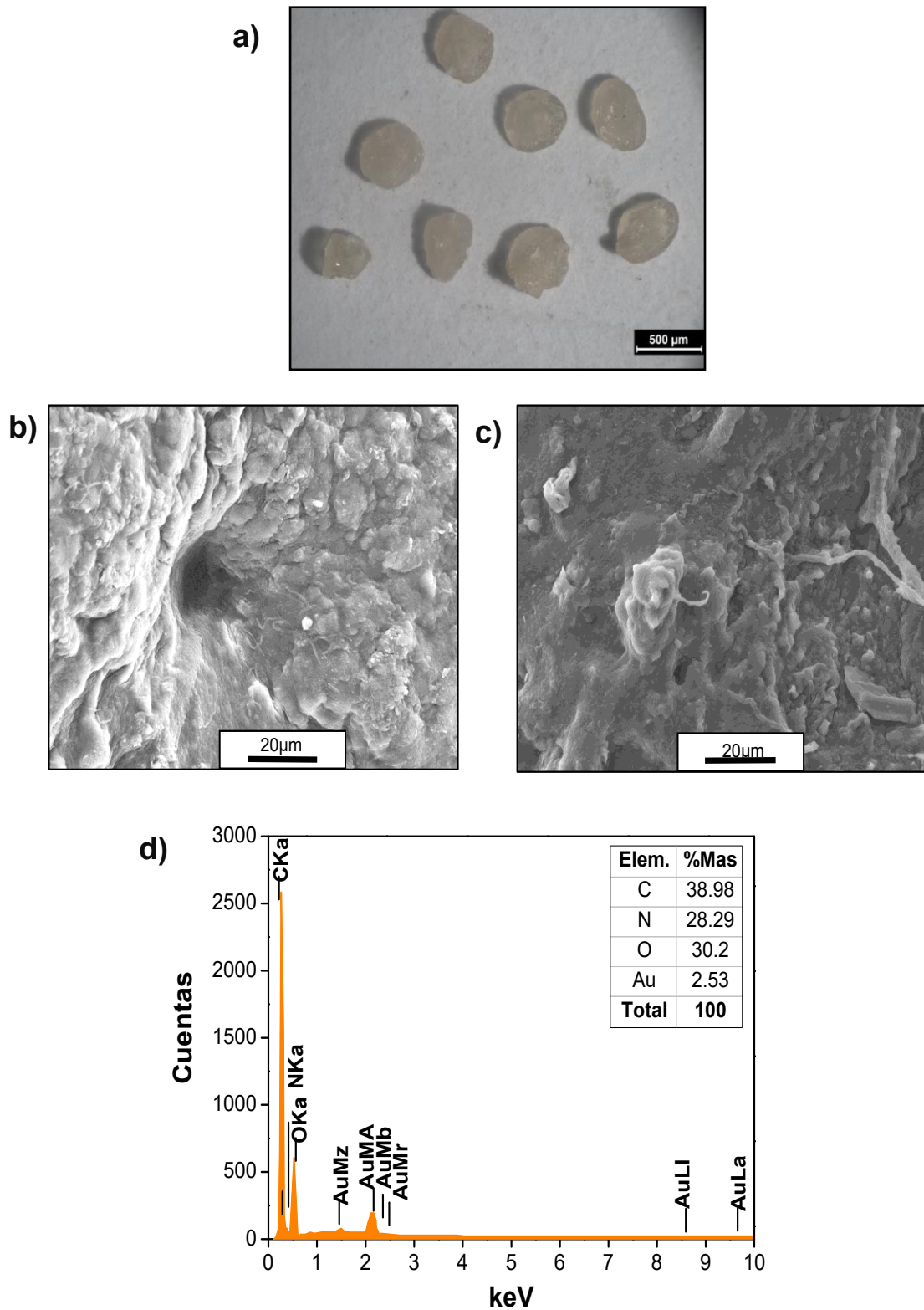


Figura 4B-2. Micrografías de las Esferas de Quitosano reticulado con ácido oxálico obtenidas a partir de: **a)** Estereomicroscopio, **b)** microscopía electrónica de barrido (SEM) del área superficial, **c)** SEM de corte transversal, **d)** perfil del área superficial obtenido por detector de rayos X (SEM-EDS)

Se determinó el porcentaje de rendimiento (%Rd) para la obtención del bio-adsorbente; para este fin se pesaron EqO secas obtenidas a partir de 100mL de solución de quitosano reticulado con ácido oxálico al 2.5% (P.V⁻¹); siendo %Rd= 88 (DE=9).

Las propiedades microestructurales se determinaron por medio del método de adsorción/desorción de N₂ de los cuales se obtuvo la isoterma (Fig. 4B-3). De los resultados obtenidos se puede clasificar la isoterma como Tipo II con presencia de pequeña curva de histéresis (H3), estos resultados son similares a las esferas de quitosano (EQ), con los resultados de la isoterma y por medio del método BET se calculó el diámetro de poro promedio y el área superficial siendo los resultados 10.77 nm y 0.2895 m².g⁻¹ respectivamente, según el tamaño de poro el bio-adsorbente se clasifica como mesoporoso. Comparado con las EQ que tienen un diámetro de poro promedio 20 nm y un área superficial de 0.120 m².g⁻¹, se puede afirmar que las EqO son materiales más porosos que las EQ, lo cual indica la el proceso de reticulación iónica inducido por el ión oxalato genera una matriz con mejores propiedades microestructurales. Azlan y col., (2009) reportaron que para el caso de hidrogeles esféricos de quitosano modificado por medio de reticulación con etilenglicol diglicidil éter el área superficial fue de 0.96 m².g⁻¹ mayor que la de esferas de quitosano sin modificar (0.62 m².g⁻¹).

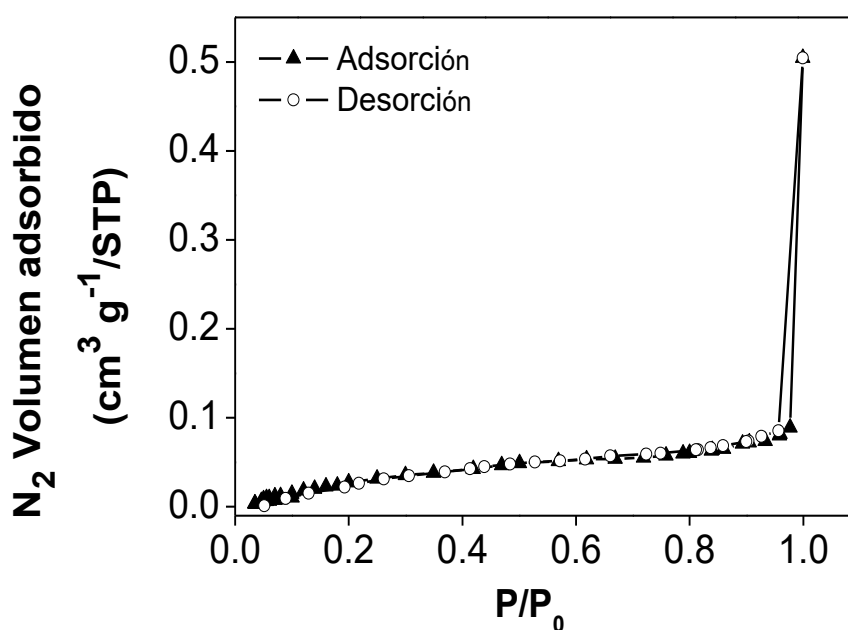


Figura 4B-3. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ del bio-adsorbente (Esferas de quitosano reticulado con ácido oxálico)

Se obtuvieron los espectros FTIR-ATR de esferas de quitosano reticulado con ácido oxálico (EqO), estos espectros se compararon con los de las esferas de quitosano sin reticular (EQ) y el ácido oxálico (AO), los espectros obtenidos se presentan en la Fig. 4B-4.

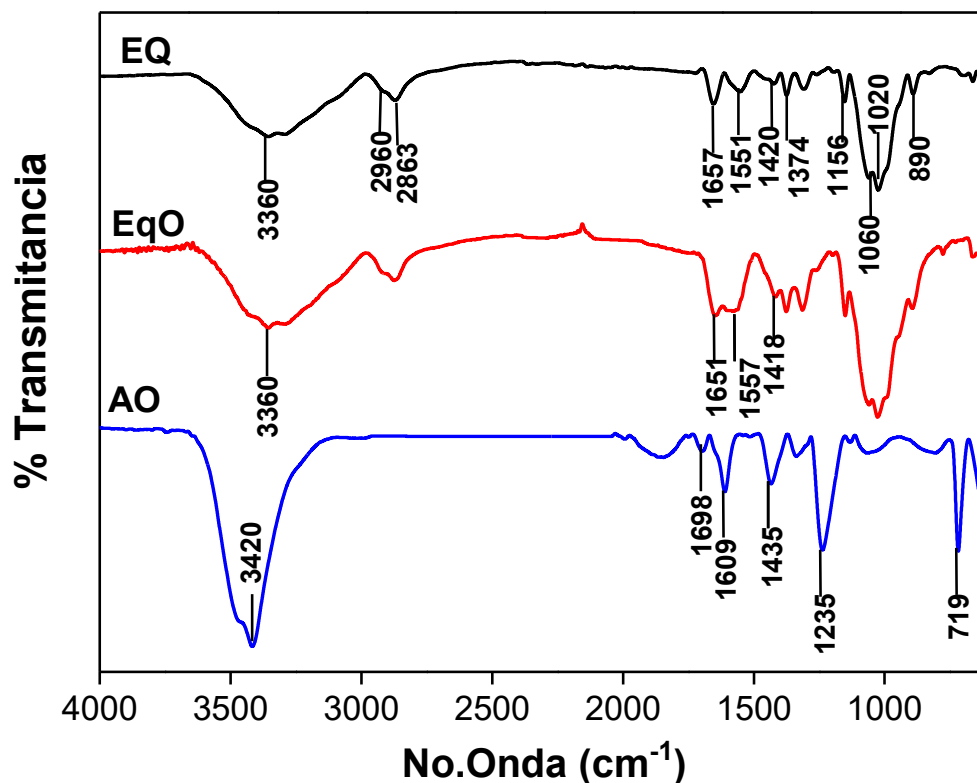


Figura 4B-4. Espectros FTIR-ATR obtenidos para: Esferas de quitosano (EQ); esferas de quitosano reticulado con ácido oxálico (EqO) y ácido oxálico (AO)

Las bandas de EQ se describieron en la sección 4A.3.4. Para AO el espectro mostró las siguientes bandas: a) 3420 cm^{-1} vibraciones del estiramiento del grupo $-\text{OH}$ y presencia de puentes de hidrogeno. b) 1698 cm^{-1} estiramiento del grupo carboxílico ($-\text{COOH}$), c) 1609 cm^{-1} flexión de la vibración $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, d) 1435 cm^{-1} estiramiento de la vibración C-O, e) 1235 cm^{-1} estiramiento asimétrico del radical hidroxilo ($-\text{OH}$) y f) 719 cm^{-1} estiramiento asimétrico modo tijera del $-\text{COOH}$.

Por otra parte el espectro de EqO presentó cambios con respecto a las EQ, estos principalmente se deben a la interacción de los aniones oxalatos con los grupos amino protonados, los cuales se pueden ver en el espectro de EqO en el cual la región de 1651 cm^{-1} a 1557 cm^{-1} es la que más varía. Fadzallah y col., (2014) denotaron que este cambio se relaciona con la interacción electrostática entre AO y el quitosano (QS), la cual se presenta por corrimiento y deformación de la banda que solapa la flexión del grupo amino del QS presente en 1551 cm^{-1} a 1557 cm^{-1} del espectro de EqO. Estos corrimientos se deben a la reticulación iónica del grupo amino protonado con los aniones del carbonilo originarios del AO (Fadzallah y col., 2014; Mi y col., 2015).

La Fig. 4B-5 esquematiza el proceso de reticulación iónica. Se produce el corrimiento de la banda ubicada en 1420 cm^{-1} de EQ a 1418 cm^{-1} para el espectro de EqO, esta banda es característica del estiramiento simétrico C-N acoplada al plano de deformación

N-H del grupo amida I; Fadzallah y col., (2014) notaron que a medida que aumenta la concentración de AO este pico tiende a desaparecer.

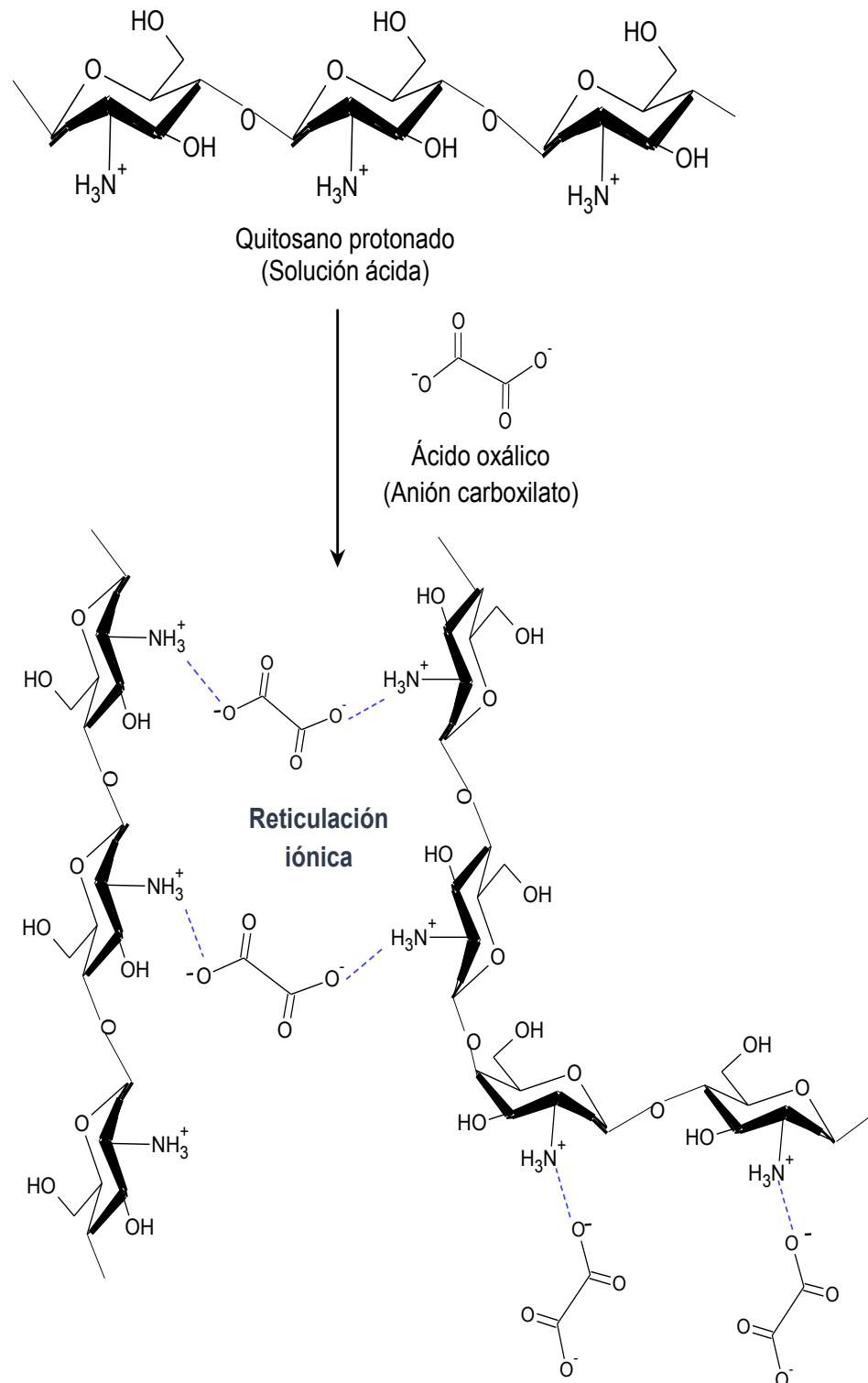


Figura 4B-5. Esquema de la reticulación iónica del Quitosano con el ácido oxálico

4B.4.2. Estudio de la adsorción de RR195 usando hidrogeles bio-adsorbentes de quitosano reticulado iónicamente

Se evaluó el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de las EqO para la remoción del Rojo Reactivo 195 (RR195) variando la dosis de adsorbente y el pH del medio; estos resultados se muestran en la Fig.4B-6.

La Fig. 4B-6a muestra los resultados obtenidos para la variación de dosis, según estos se eligieron una dosis de $4.0 \text{ g}_{\text{EqO}} \cdot \text{L}^{-1}$ para las pruebas posteriores con el fin de comparar los resultados obtenidos con las EQ. Con esta dosis se logró un % RM=92.7 (DE=3.30), en comparación para las EQ el %RM obtenido fue de 85.6 (Fig.4A-9a).

La reticulación del quitosano genera una estructura con mejores propiedades de adsorción, pudiendo atribuir esta mejora en el %RM al aumento de la porosidad del material. El porcentaje de hinchamiento (%Hc) de las EqO después del proceso de adsorción fue de 157 % (DE=15.2), comparado con el %Hc para EQ que fue de 180 (DE=12) (sección 4A-3-7) , por lo cual la reticulación genera hidrogeles con una estructura más rígida tendiendo estos materiales a disminuir la susceptibilidad al daño mecánico (Crini y col., 2019). Resultados similares fueron reportados para diferentes hidrogeles de quitosano reticulados con agentes iónicos como ácido oxálico, tripolifosfato (Józwiak y col., 2017) y EDTA (Józwiak y col., 2015) para la adsorción de colorantes azoicos reactivos.

La estabilidad de EqO lograda después del proceso de reticulación genera que a pH altamente ácidos (pH=2.5) el bio-adsorbente conserve su estructura y mejore sus capacidades de adsorción con respecto a las EQ. Estos resultados se pueden evidenciar en la Fig.4B-6b donde se ve que aunque el pH máximo de adsorción es 4, a pH 2.5 aún se conserva la estabilidad del material generando el proceso de remoción, en la Fig.4B-6c se observa la imagen de EqO después de estar en medio de pH 2.5 comprobando que el quitosano no se disuelve en estas condiciones ácidas.

El pH_{IEP} del EqO no varía con respecto al de EQ; el rango de pH donde se presentó éste fue de 7-9, en cambio las mediciones de potencial-Z (PZ) mostraron variación siendo menores en todos los pH evaluados para EqO en comparación de EQ. Por ejemplo a pH 4 para EQ el PZ fue de 50 mV (DE=2) y EqO 35 mV (DE=1), estos resultados indican que la reticulación del bio-polimero genera una interacción electrostática de los grupos amino protonados con los iones oxalato, y esas interacciones son débiles a comparación de otro tipo de fuerzas intermoleculares.

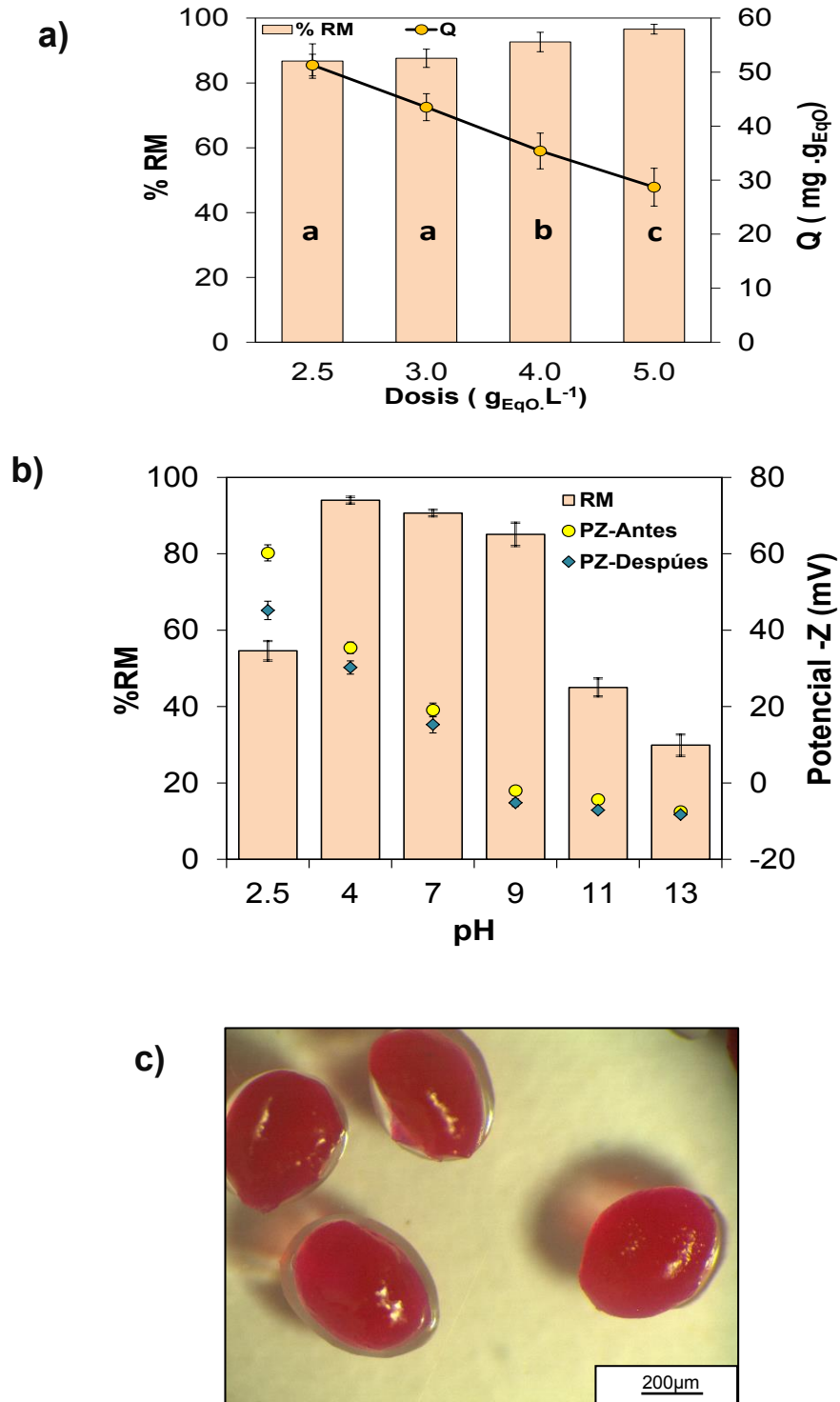


Figura 4B-6. Efecto de diferentes parámetros en la remoción (%RM), capacidad de adsorción (Q) y potencial Z. **a)** Dosis de las esferas de quitosano reticulado iónicamente con ácido oxálico (EqO), **b)** pH. **c)** Micrografías obtenidas de EqO después del proceso de adsorción, pH del medio =2.5 Condiciones experimentales: C₀=150 mg.L⁻¹; tiempo=12 h; T=295 K. Diferentes letras en las barras de %RM indican diferencia significativa entre las muestras (P≤0.05), Test comparación Fisher LSD

4B.4.3. Interacciones presentes entre el colorante RR195 y las esferas de quitosano después del proceso de adsorción

Morfología usando SEM y micro-análisis con sonda de electrones de barrido (EPMA-EDS)

En la Fig. 4B-7 se muestra la imagen de las EqO después del proceso de adsorción del colorante RR195; como es evidente en el espectro resultante del microanálisis SEM con sonda de electrones de barrido (EDS) se encontró que en la superficie de las EqO hay presencia de azufre (S), siendo este elemento proveniente únicamente de la molécula de colorante. Esto corrobora que el colorante se encuentra interaccionando con los grupos aminos libres de las EqO.

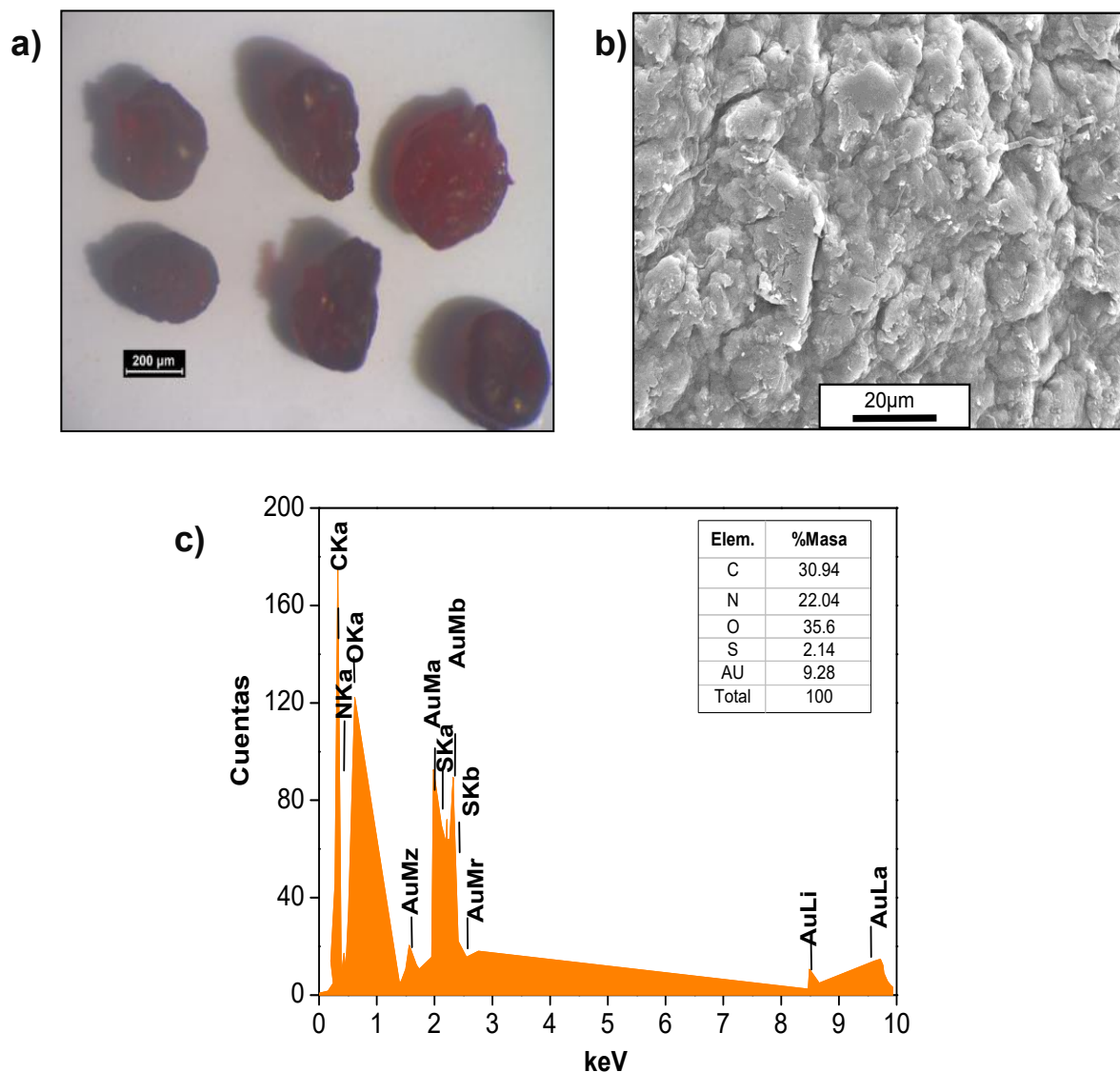


Figura 4A-7 a) Micrografía de las esferas de quitosano reticulado con ácido oxálico (EqO) después de la adsorción de RR195. **b)** Micrografía SEM de la capa superficial de las EQ. **c)** Espectro EDS obtenido del microanálisis

Análisis de interacciones usando análisis por FTIR-ATR

El espectro obtenido por FTIR después del proceso de adsorción se muestra en la Fig.4B-8. Los principales cambios se deben a la reducción en la intensidad de la banda ubicada en 1557 cm^{-1} de EqO después de la adsorción; esto es atribuido a la interacción electrostática entre los grupos amino libres del QS y los grupos sulfonato del colorante (Wang y col., 2016). También se observó el debilitamiento de las bandas alrededor de 3360 cm^{-1} (fuerzas intermoleculares entre las moléculas presentes), al terminar la banda 2923 cm^{-1} disminuye la intensidad del hombro a causa de la interacción $-\text{NH}_3^+ \cdots \text{SO}_3^-$ (Takayama y col., 1990).

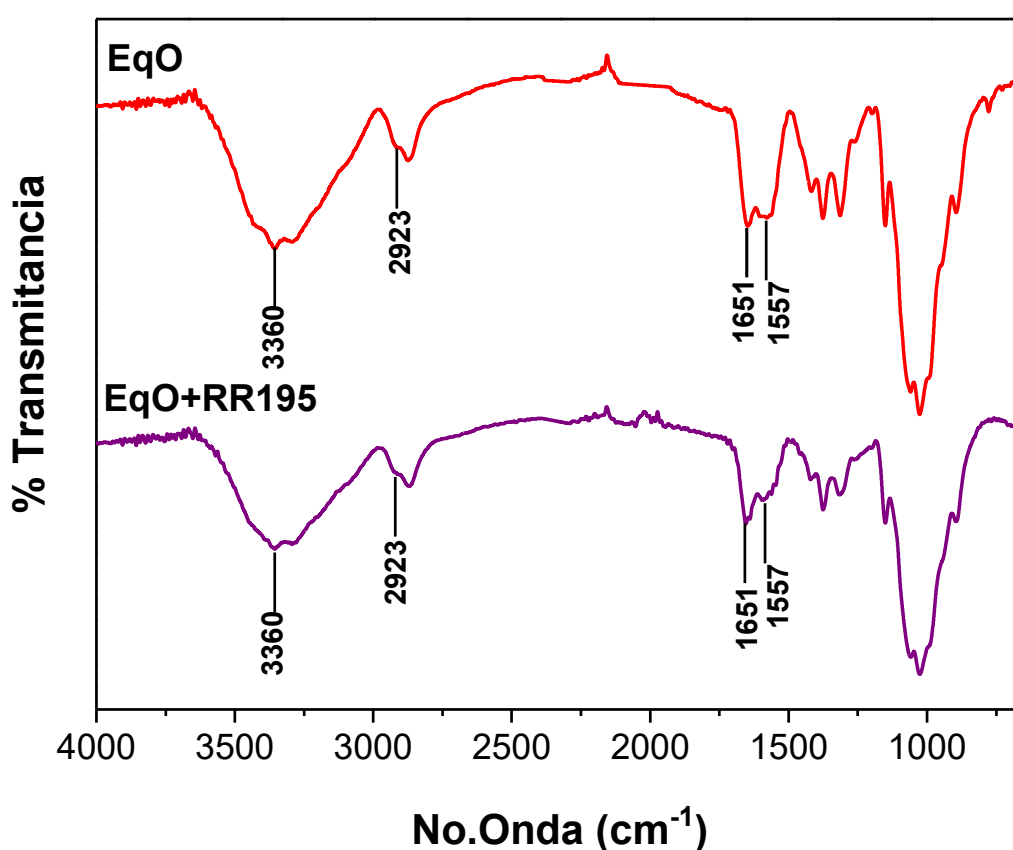


Figura 4B-8 Espectros FTIR-ATR obtenidos para: Esferas de quitosano reticulado con ácido oxálico (EqO); esferas de quitosano después de la adsorción del colorante Rojo Reactivo 195 (EQ+RR195) y el colorante (RR195)

El mecanismo de adsorción del colorante usando quitosano se debe esencialmente a los grupos amino, teniendo en cuenta que el pK_a de este bio-polímero está en el rango 6.3-6.5, esto determina la capacidad de adsorción de los hidrogeles en condiciones ácidas. Los grupos amino protonados pueden formar complejos con especies aniónicas por interacciones electrostáticas (Vakili y col., 2014), esto se debe a que el pK_a del colorante RR195 < 1 a causa de la presencia de los grupos aniónicos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$),

por lo tanto a un $\text{pH} > 1$ la molécula del colorante se encuentra como especie iónica (Yaman y Gündüz, 2015) en estas condiciones es posible que interactúe con los materiales bio-adsorbentes sintetizados a base de quitosano. En la Fig.4B-9 se presenta el mecanismo de interacción del quitosano con los grupos sulfonatos del colorante, lo mismo sucede para cuando el bio-polímero está reticulado iónicamente; en estas condiciones algunos grupos aminos estarán interactuando con los aniones (Fig.4B-5).

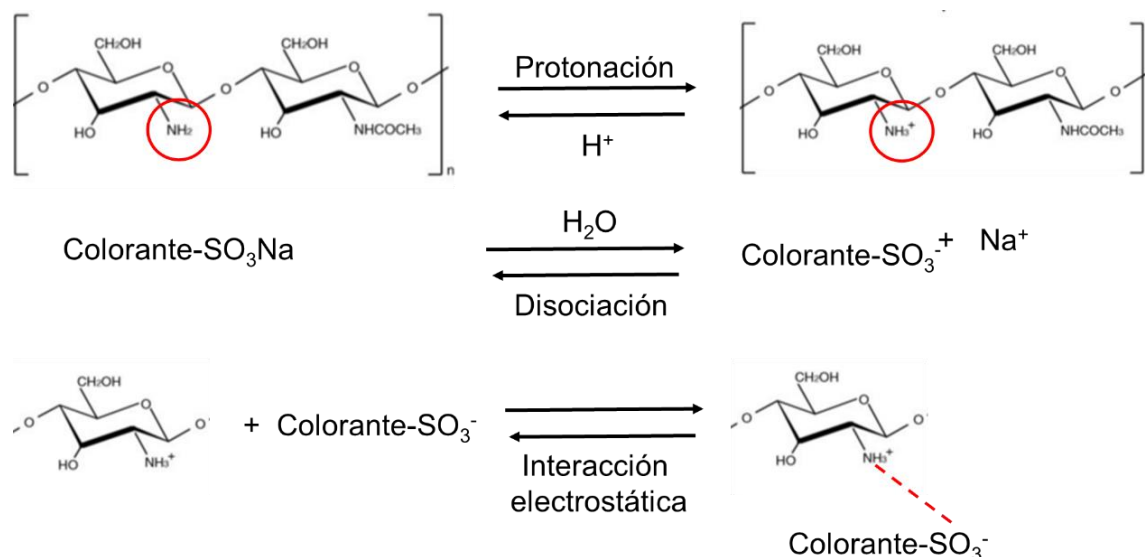


Fig.4B-9 Mecanismo de la adsorción de colorante aniónico usando hidrogel de quitosano en medio ácido

4B.4.4. Estudio de las isotermas de adsorción

Los resultados de las regresiones no lineales de los modelos de isoterma y el análisis de la bondad del ajuste se presentan en la Tabla 4B-2, estos indican que el modelo que mejor ajustó fue el Modelo de Redlich-Peterson (R-P; Ec.3-6), al igual que las EQ estudiadas en la sección anterior. El modelo R-P utiliza elementos de los modelos de Langmuir y Freundlich proponiendo un modelo híbrido donde la adsorción no está dada únicamente en la monocapa (Redlich y Peterson, 1959). La Tabla 4B-2 muestra los resultados de los diferentes modelos de isotermas de adsorción.

En base a los resultados obtenidos, se puede indicar que EqO son hidrogeles que exhiben mejores propiedades de adsorción para el RR195 en comparación de las EQ, es notable el efecto de la reticulación. Aunque el modelo que mejor ajusto fue el R-P, se puede indicar según el modelo de Langmuir que la capacidad máxima de adsorción (Q_m) mejora para EqO en comparación a las EQ, ($Q_m=110.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). La Tabla 4B-3 muestra los Q_m obtenidos por diferentes adsorbentes para la remoción del RR195.

Tabla 4B-2. Parámetros de modelos de isotermas de adsorción a diferentes temperaturas de ensayo. Condiciones de ensayo: pH=4, 200 rev.min⁻¹

T (K)	Langmuir					Redlich-Peterson						Freundlich				
	Q _m	K _L	χ ²	R ²	MAPE	K _{RP}	α _{RP}	β _{RP}	χ ²	R ²	MAPE	K _F	n	χ ²	R ²	MAPE
298	97.2	0.03	10	0.97	3.7	23.4	1.9	0.6	0.1	0.99	0.3	10.0	2.3	4.8	0.99	0.2
308	108.1	0.04	28	0.94	1.3	13.6	0.6	0.7	8.0	0.98	0.5	14.7	2.6	4.8	0.99	0.3
318	110.7	0.08	58	0.90	1.9	26.2	0.6	0.8	20	0.96	0.06	24.5	3.2	6.6	0.98	0.1

T (K)	Temkin					Dubinin-Radushkevich						Unidades parámetros modelos isotermas	
	A _t	B _t	χ ²	R ²	MAPE	Q _{DR}	B	E x10 ⁻²	χ ²	R ²	MAPE		
298	0.32	20.8	7.9	0.98	0.02	85.7	176	5.33	27	0.92	1.7	Q _m [mg .g ⁻¹]	K _L [L. mg ⁻¹]
308	0.49	21.8	33	0.94	1.1	108	270	4.31	27	0.94	1.1	K _{RP} [L.g ⁻¹]	α _{RP} [L.mg ⁻¹]
318	1.65	18.9	19	0.96	0.3	115	283	4.20	32	0.94	1.2	K _F [(mg.g ⁻¹)(mg.L) ^{-1/n}]	A _t [L.mg ⁻¹]

Q_{DR} [mg.g⁻¹]

B [mol².kJ²]

E [kJ.mol⁻¹]

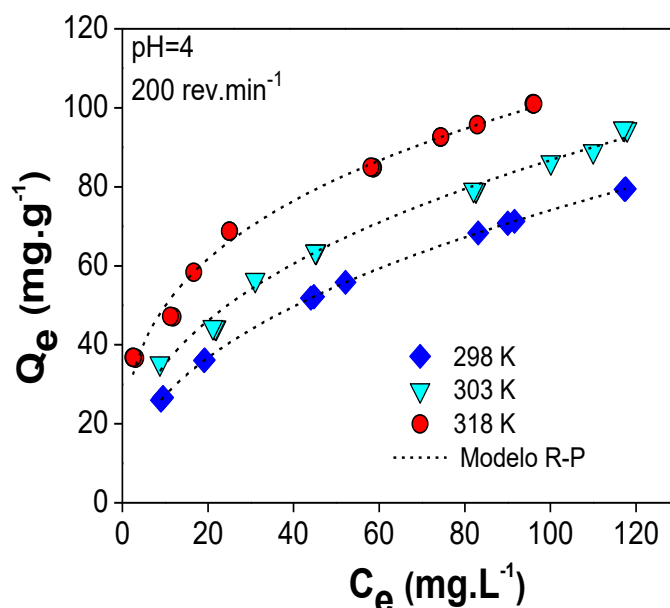


Figura 4B-10. Isotermas de adsorción RR-195 a diferentes temperaturas de ensayo, Condiciones: pH=4, 200 rev.min⁻¹; 12 horas de ensayo; dosis adsorbente=4 g_{EQ}.L⁻¹. En línea punteada se presenta la curva de ajuste del modelo R-P

Tabla 4B-3. Comparación de diferentes capacidades máximas de adsorción (Q_m) (Modelo Langmuir) para los principales adsorbentes

Adsorbente	Q_m (mg g ⁻¹)	Condiciones	Referencia
Salvado de trigo	119	20 °C, pH=1	Çiçek y col., 2007
Esferas de quitosano retículas con ácido oxálico	110.7	45 °C, pH=4	Este estudio
Nanopartículas TiO ₂	87	30 °C, pH=3	Belessi y col., 2009
Esferas de quitosano sin modificar	82.1	25°C, pH=4	Este estudio

4B.4.5. Parámetros termodinámicos

Con los resultados de las isotermas de adsorción obtenidos para las distintas temperaturas de ensayo (298, 308 y 318 K) se determinaron los parámetros termodinámicos. Se usó la ecuación de Van't Hoff (Eq.3-10), por lo cual se calculó el término K_P corresponde a la constante de partición en el equilibrio. La Fig.4B-11 muestra las regresiones lineales realizadas de $\ln(C_s / C_e)$ vs C_s para las temperaturas de ensayo que permitieron determinar K_P . A partir de la regresión lineal de K_P con respecto a T^{-1} se determinó el cambio de ΔH y ΔS , estos resultados se presentan en la Tabla 4B-4; con estos dos parámetros se calculó ΔG usando la Ec.3-13.

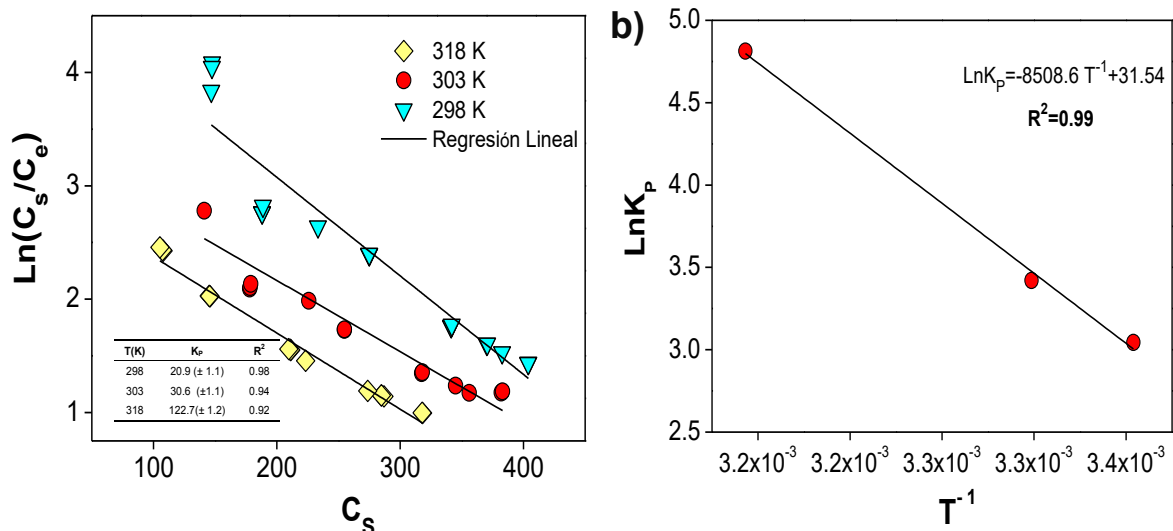


Figura 4B-11. a) Gráfica de $\ln(C_s / C_e)$ vs C_s para determinar la constante de partición en el equilibrio (K_p); Las líneas representaban regresiones lineales a cada temperatura. La tabla insertada en la gráfica muestra los valores de K_p obtenidos; La desviación estándar de los valores se da entre paréntesis. **b)** Gráfica de $\ln(K_p)$ vs T^{-1} para calcular los parámetros termodinámicos

La adsorción de colorante usando las EqO presento valores negativos de ΔG , esto indica que es un proceso espontaneo y favorable al igual que las EQ. Valores negativos en ΔG indican que el material posee una gran capacidad de adsorción con respecto al colorante (Wang y Chen, 2009). En un proceso endotérmico tal como resultó la adsorción de RR195 usando las EqO, ΔH es positivo (Tabla 4B-4).

El valor de ΔH indica la naturaleza del proceso, ya sea fisi-sorción o quimi-sorción (Crini y Badot, 2008; Kyzas y col., 2008; Liu y col., 2017); si ΔH está entre 2.1-20.9 kJ mol^{-1} el proceso de adsorción está gobernado por fisi-sorción, por otro lado en el rango comprendido entre 80-200 kJ mol^{-1} el proceso es la quimi-sorción (Saha y Chowdhury, 2011).

Tabla 4B-4. Parámetros termodinámicos, en paréntesis s presenta desviación estándar

Temperatura (K)	ΔG (kJ.mol^{-1})	ΔH (kJ.mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
298	-7.45 (0.10)		
308	-10.07 (0.04)	70.7 (3.7)	260 (10)
318	-12.69 (0.15)		

Según los resultados obtenidos ($\Delta H=70.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) y de acuerdo a Saha y Chowdhury, (2011) la adsorción en este caso podría atribuirse a procesos fisicoquímicos más que a procesos puramente químicos o físicos. La afinidad de las moléculas de

RR195 por las EqO se corroboraron con los valores positivos de ΔS , esto indica que el proceso es aleatorio aumentando el grado de libertad del sistema sólido/solución, esto quiere decir que las moléculas de disolvente (agua) son desplazadas por la especie adsorbida (moléculas colorante), además las moléculas de agua ganan más entropía translacional en comparación a la que pierden las moléculas de colorante, permitiendo así la prevalencia de la aleatoriedad en el sistema (Saha y Chowdhury, 2011).

4B.4.6. Cinéticas de adsorción

Según los resultados obtenidos se puede afirmar que las EqO son un buen material adsorbente para la remoción del RR195, en la Fig. 4B-12a se observa como después de 10 horas el equilibrio de adsorción se alcanza logrando un alto %RM, en el caso presentado para una $C_0=300 \text{ mg.L}^{-1}$ el %RM fue 90.6% ($DE=1.8$) usando una dosis de adsorbente de $4 \text{ g}_{EqO}.\text{L}^{-1}$. En la Tabla 4B-5 se muestra los parámetros obtenidos por medio de regresiones no lineales para los modelos evaluados (Modelo de Pseudo Primer orden (Ps1), Pseudo Segundo orden (Ps2), Elovich, Difusión intrapartícula y modelo mixto de difusión y adsorción), en base a los resultados el modelo que mejor representa el comportamiento en el proceso de remoción es el modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DCK) al igual que EQ. Como se comentó en la sección 4A.3.7, este modelo indica que hay dos mecanismos simultáneos que gobiernan el proceso: la difusión del colorante y la adsorción en los sitios activos. En la Fig.4B-12 b-c se muestra las gráficas de t/Q_t vs t para las distintas C_0 de colorante ensayado en la cual según Haerifar y Azizian (2013) se puede observar una curvatura en los tiempos iniciales del proceso de adsorción; dicha desviación a la linealidad se produce cuando se obtienen valores de $\tau > 0$ (Tabla 4B-5). Este quiebre que denota un mecanismo controlado por la difusión en los hidrogeles se puede relacionar con la estructura del material. En la sección 4B.4.2 se comentó que el %Hc es menor en los hidrogeles reticulados, esto denota que poseen una estructura más rígida por lo tanto los mecanismos difusivos en la primera etapa se presentan con mayor rapidez en los materiales donde la cadena polimérica sufre modificaciones como a reticulación iónica. .

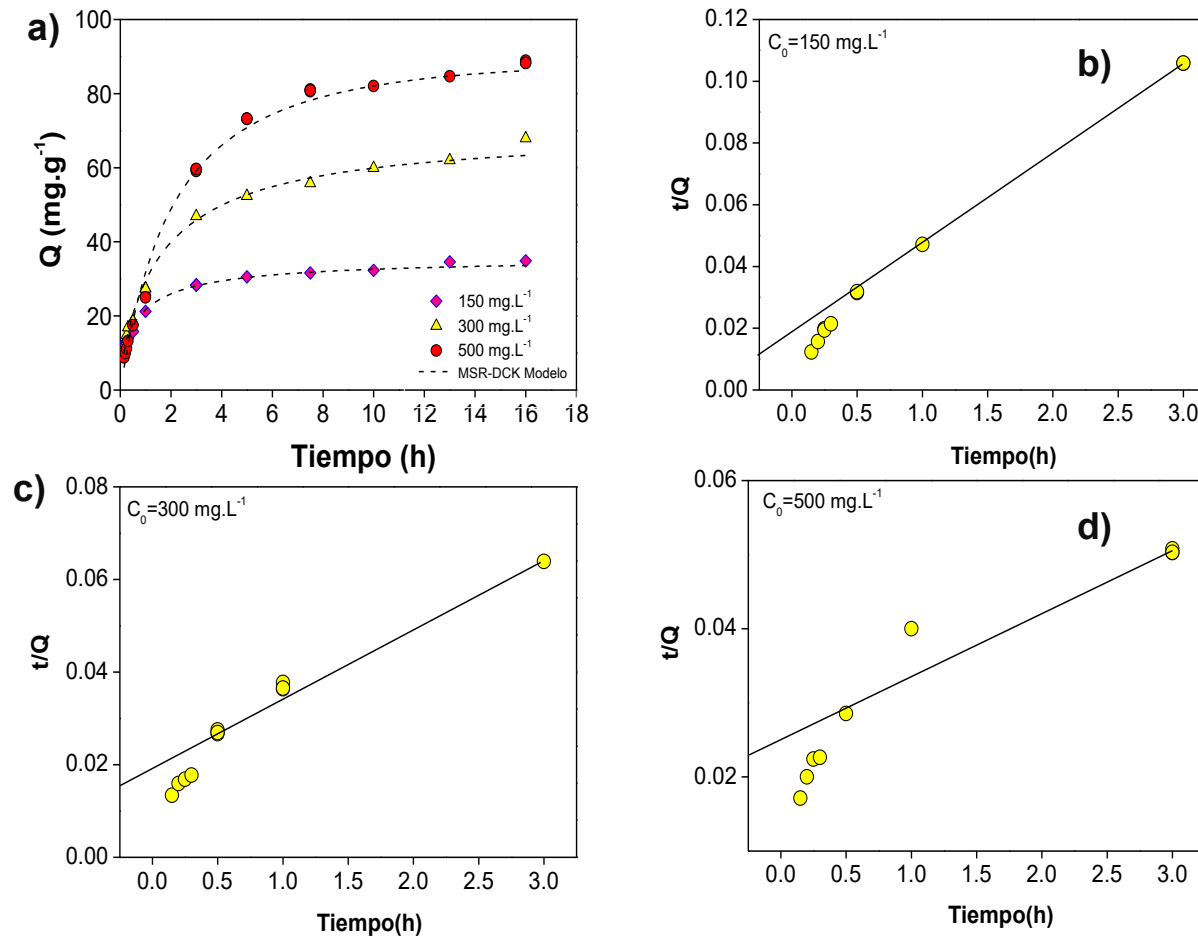


Figura 4B-12 a) Cinéticas de adsorción del RR195 usando EqO variando la C_0 del colorante. Los símbolos representan las determinaciones experimentales y la línea punteada los resultados de la regresión no lineal del modelo mixto de difusión y adsorción. Condiciones experimentales: pH=4, velocidad de agitación =200 rev.min⁻¹, dosis del adsorbente=4 g_{Eq}.L⁻¹, T=298 K. **b-d)** grafica de t/Q vs tiempo para las diferentes concentraciones de colorante ensayadas mostrando la desviación a la linealidad en los primeros tiempos de proceso debido al mecanismo de difusión

Tabla 4B-5. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción a diferentes concentraciones de colorante. Condiciones de ensayo: pH=4, 200 RPM, 298 K

C ₀	Ps1 orden					Ps2 orden					Elovich				
	Q _e	k ₁	χ ²	R ²	MAPE	Q _e	k ₂	χ ²	R ²	MAPE	β _E	α _E x10 ²	χ ²	R ²	MAPE
150	31.7	1.8	8.8	0.89	4.2	33.9	0.07	3.3	0.97	1.8	0.18	2.47	0.9	0.98	0.22
300	59.5	0.7	23.3	0.95	11.4	67.5	0.01	8.6	0.98	6.1	0.07	0.98	2.9	0.99	0.32
500	85.5	0.4	6.7	0.99	10.6	101.9	0.004	6.7	0.99	112	0.04	0.64	19	0.98	3.6

C ₀	Difusión Intraparticul ar					MSR/DCK									
	k _{D1}	c ₁	χ ²	R ²	MAPE	k _{D2}	c ₂	χ ²	R ²	MAPE	k x10 ⁻³	τ	χ ²	R ²	MAPE
150	14.9	23.66	0.2	0.97	0.02	2.8	23.7	0.2	0.96	0.02	7.2	0.385	0.6	0.99	3.3
300	11.7	13.17	0.6	0.89	49.7	2.2	13.2	0.6	0.89	49.6	4.9	0.068	3.7	0.99	1.4
500	17.5	69.1	2.6	0.91	10.5	1.2	69.1	2.6	0.91	10.5	5.8	0.001	7.2	0.93	4.1

Unidades parámetros cinéticos

Q_e [mg.g⁻¹] k₁ y k₂ [min⁻¹] β_E [g.mg⁻¹] α_E [mg.g⁻¹.min⁻¹] k_{D1} y k_{D2} [mg.(g.min^{0.5})⁻¹] k [L.mg⁻¹.min⁻¹] τ [min]

4B.4.7. Desorción y regeneración del adsorbente

La regeneración del bio-adsorbente utilizado (EqO) fue llevado a cabo cambiando el pH del medio a alcalino (pH=12) (Chatterjee y col., 2005) . La capacidad de desorción (Q_D) de las EQ se calculó con la Ec.3-31. En la Fig. 4B-13 se presentan los resultados de los ciclos de adsorción y desorción. Para los ciclos de desorción se modeló la cinética de estas etapas, esto mismo se realizó consecutivamente para el segundo y tercer ciclo de adsorción. El modelo Ps2 fue el que mejor ajustó a los datos experimentales en el ciclo de desorción (Fig. 4B-13 b-c; los parámetros obtenidos fueron:

(i) Primera desorción: $Q_e = 77.4 \text{ mg.g}^{-1}$ y $k_2 = 0.07 \text{ min}^{-1}$ ($\chi^2 = 10.1.$, $R^2 = 0.98$ y MAPE = 1.8).

(ii) Segunda desorción: $Q_e = 52.93 \text{ mg.g}^{-1}$ y $k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$ ($\chi^2 = 0.18$, $R^2 = 0.99$ y MAPE = 3.4).

El segundo y tercer ciclo de adsorción se realizaron a pH=4 con una $C_0=500 \text{ mg.L}^{-1}$, nuevamente el modelo que mejor ajuste estadístico obtuvo fue el MSR-DCK (ídem que el primer ciclo), los resultados de los parámetros obtenidos fueron:

(i) Segunda adsorción: $k = 2.15 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ y $\tau = 0.04 \text{ min}$ ($\chi^2 = 1.05$, $R^2 = 0.99$ y MAPE=9.6).

(ii) Tercera adsorción: $k = 1.9 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ y $\tau = 0.014 \text{ min}$ ($\chi^2 = 4.9$, $R^2 = 0.98$ y MAPE=15).

En el tercer ciclo de adsorción se alcanzó una $Q_e = 59.4 \text{ mg.g}^{-1}$, comparando este con el obtenido en el primer ciclo ($Q_e = 88.6 \text{ mg.g}^{-1}$) se puede indicar que existió una reducción de 33% en la capacidad de adsorción del material. El %RM en el tercer ciclo de adsorción fue de 48%, para el primer ciclo se alcanzó un %RM de 71.2%. Los resultados obtenidos comparándolos con las EQ indican que las EqO son un material que puede ser sometido a ciclos consecutivos de desorción/adsorción en condiciones de alta concentración inicial de colorante, conservando una excelente performance con valores altos de remoción hasta aun en un tercer ciclo de adsorción.

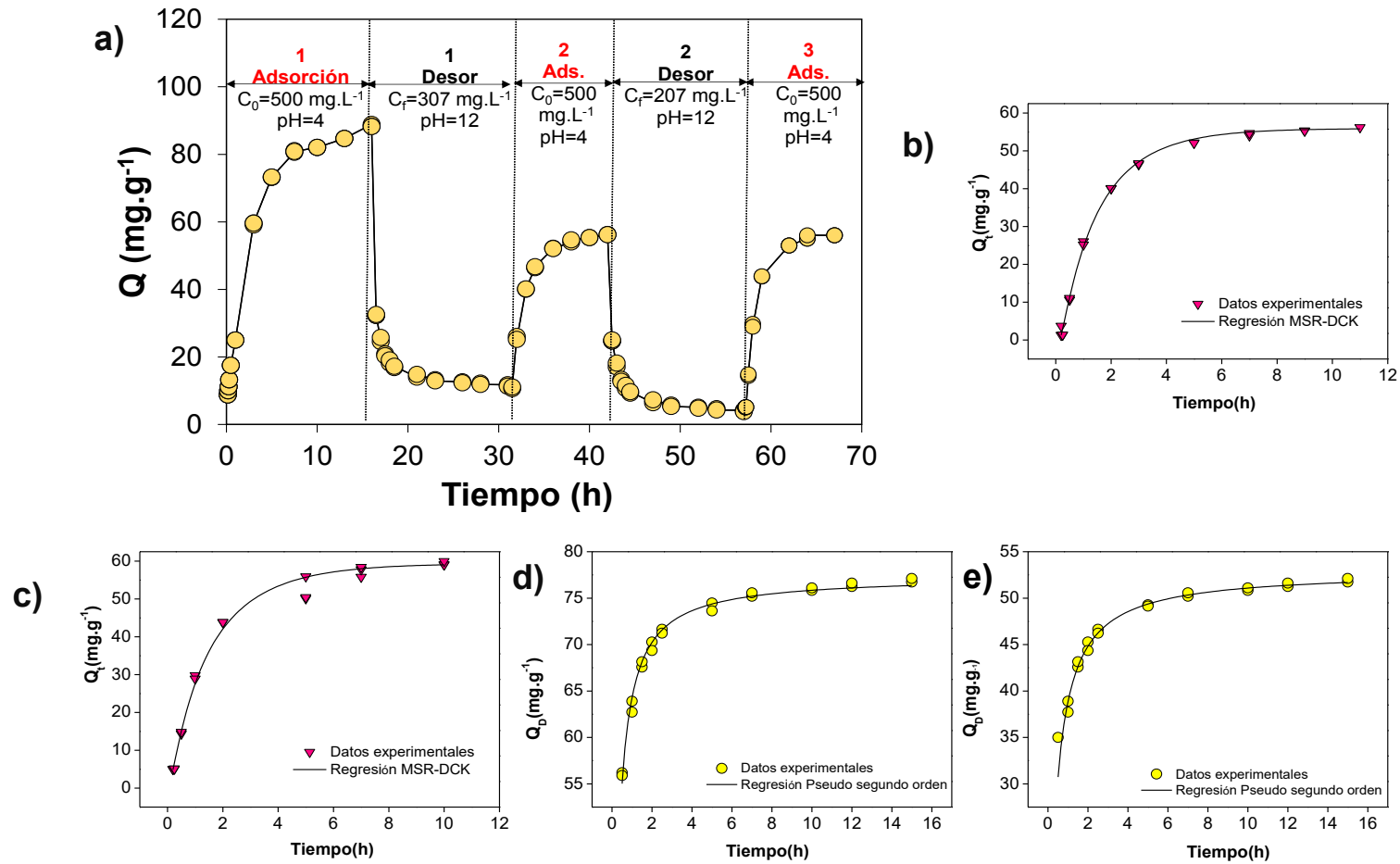


Figura 4B-13. a) Ciclos cinéticos de adsorción y desorción, b-c) Cinética de adsorción segundo y tercer ciclo, respectivamente. $C_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de colorante, d-e) Cinética de desorción primer y segundo ciclo, símbolos representan valores experimentales y líneas corresponden al ajuste de las regresiones no lineales.

4B.5. CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos en el presente capítulo se puede concluir:

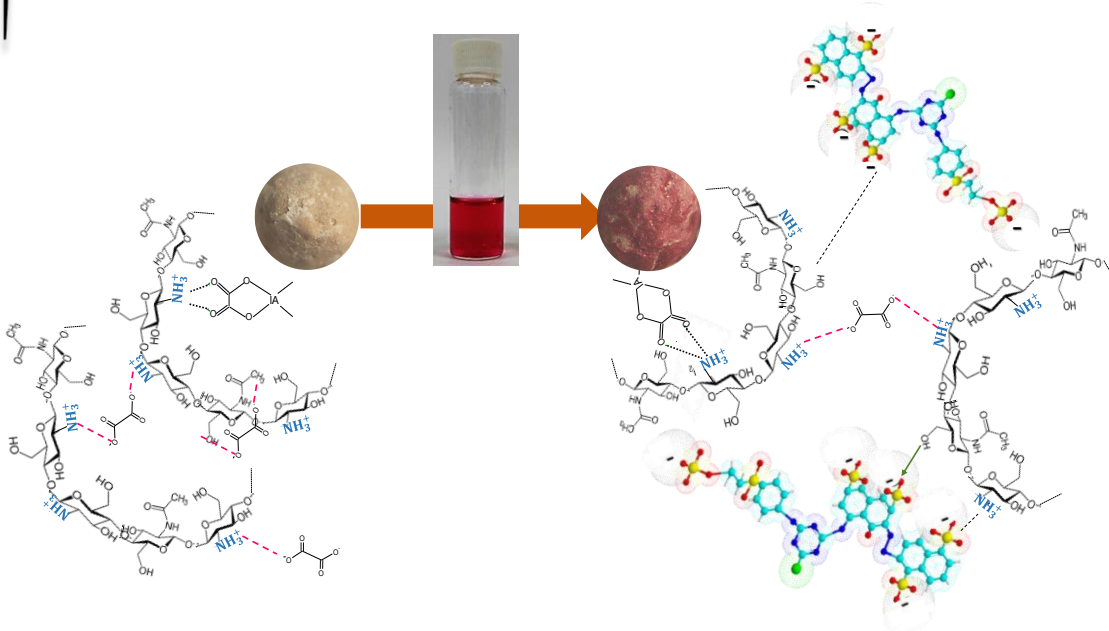
- Se pudo elaborar esferas de quitosano reticulado iónicamente (EqO) por la acción del ácido oxálico, este bio-adsorbente al igual que las esferas de quitosano sin reticular (EQ) estudiadas en la parte A del presente capítulo se comportó como un hidrogel.
- Se observa que la reticulación iónica con ácido oxálico no generó una disminución del %RM relacionado con los grupos amino libres comprometidos en el entrecruzamiento, por el contrario, se observa un excelente rendimiento con mejores características de rigidez, mayor porosidad, mayor resistencia a la solubilización en medio altamente ácido y capacidad de ser sometido a varios ciclos consecutivos de adsorción/remoción.
- La reticulación genera en el bio-polímero una estructura diferente modificando principalmente las propiedades mecánicas y microestructurales, haciendo que EqO sea un material más poroso, según los resultados obtenidos de las observaciones microscópicas e isotermas de adsorción/desorción de N_2 . Asimismo, se analizó la diferencia en el porcentaje de hinchamiento de EqO el cual es menor en comparación a EQ, esto indica que el material con presencia de quitosano reticulado es más rígido.
- Por medio del espectro FTIR-ATR de EqO se pudieron caracterizar los grupos funcionales presentes en el material, este resultado se comparó con el espectro de EQ observando modificaciones en las regiones características de la amida-II, detectando la presencia de interacciones electrostáticas entre los grupos amino protonados y el ion oxalato.
- Por medio de las mediciones de potencial-Z se logró determinar el punto isoeléctrico (pH_{IEP}) de EqO el cual no presentó cambios con respecto a EQ, lo cual indica que el material químicamente no presenta alteraciones a nivel composicional, simplemente existen interacciones de baja energía como interacciones electrostáticas que reticulan las cadenas poliméricas.
- Por medio de la variación del pH del medio se evidenció que las EqO son estables a $pH=2.5$, lo que representa una ventaja frente a las EQ que se disuelven en estas condiciones. A partir de las isotermas de adsorción se logró evaluar la capacidad

de remoción del material. Como resultado de esto se observó que EqO posee mejor capacidad de adsorción en comparación de EQ.

- Por medio de las regresiones no lineales a los distintos modelos de isothermas y usando los parámetros estadísticos el modelo que represento mejor es el R-P lo cual indica que el material posee una superficie heterogénea, además que el proceso no se da únicamente por fenómenos de monocapa. Esto se correlaciona con la presencia de mayor superficie porosa (poros de menor tamaño).
- A partir de los análisis termodinámicos de adsorción, se puede concluir que el proceso de adsorción de RR195 usando EqO es espontáneo, favorable ($\Delta G < 0$), endotérmico ($\Delta H > 0$) y las moléculas de colorante muestran afinidad con el bio-adsorbente ($\Delta S > 0$).
- Para el caso de la cinética de adsorción el modelo que mejor represento el proceso de adsorción de colorante fue el modelo mixto de difusión y adsorción, este modelo explica que existen dos fenómenos simultáneos (difusión/adsorción).
- Se comprobó la facilidad que tiene el material en desorber el colorante y regenerarse debido al tipo de interacción electrostática del grupo amino con el colorante, esto posibilita que se presenten ciclos consecutivos de adsorción/desorción. A partir de los resultados obtenidos se pudo modelar las cinéticas de los procesos, siendo el modelo de Pseudo segundo orden el que mejor ajuste muestra para la desorción. Se evaluaron un total de tres ciclos de adsorción con dos ciclos intermedios de desorción, esto indicó que el material al finalizar el ensayo conservó las propiedades de remoción, disminuyendo la capacidad de adsorción en un 23% con respecto al primer ciclo de adsorción.

Capítulo 5

**MATRICES BIO-COMPUESTAS DE QUITOSANO
RETICULADO IÓNICAMENTE/PELLETS
CERÁMICOS PARA LA ADSORCIÓN DE
COLORANTES SINTÉTICOS**



5. MATRICES BIO-COMPUESTAS DE QUITOSANO RETICULADO IÓNICAMENTE/PELLETS CERÁMICOS PARA LA ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS

5.1. INTRODUCCIÓN

El uso de bio-polímeros como constituyente en la formulación de matrices compuestas para adsorber contaminantes es un campo en la tecnología de materiales de importante investigación debido a las propiedades filmogénicas que estos poseen. Los materiales compuestos son heterogéneos y representan una combinación de materiales constitutivos químicamente y estructuralmente diferentes, asegurando las propiedades requeridas como resistencia mecánica, rigidez, baja densidad u otras características específicas en función de su finalidad (Randelovic y col., 2012). Un material compuesto es todo aquel que presenta una fase continua que proporciona la forma de la matriz, y también presenta uno o más constituyentes (fase dispersa), que dotan de características estructurales y funcionales al material compuesto. Al combinar dos o más materiales para obtener uno nuevo se logra generar una matriz que potencializa las ventajas de cada componente y minimiza las desventajas que presentan cada uno de ellos por separado.

Como se ha mencionado el quitosano es un polielectrolito catiónico, característica que confiere propiedades como la inhibición bacteriana, la adsorción de contaminantes, actividad antioxidante, entre otras. Existen una gran variedad de matrices compuestas utilizando diferentes componentes según el uso que se desea explorar. Por ejemplo para la reconstrucción de tejidos óseo se han formulado matrices compuestas de hidroxiapatita/quitosano (Mohamed 2012), para la mejora de las propiedades de barrera en materiales biodegradables a partir de nano y micro cristales de celulosa/quitosano (Marín-Silva y col., 2019) y para la obtención de matrices capaces de fotodegradar compuestos (Lu y col., 2012).

Una buena adhesión entre la matriz y la fase dispersa proporciona un alto nivel de propiedades mecánicas del compuesto a través de la interfase lo cual hace posible la transferencia de electrones desempeñando un papel importante en reacciones de óxido-reducción, catálisis heterogénea, adsorción, etc. Por lo general, existen tres tipos de interacciones entre las fases dentro del compuesto (Randelovic y col., 2012):

1. Unión directa sin capa intermedia (Fig. 5-1 a). En este caso la adherencia es proporcionada por unión covalente o fuerzas intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals.
2. Capa sólida intermedia (Fig. 5-1 b) que contiene la fase dispersa; esto se logra por acción mecánica, un ejemplo es la peletización mineral.
3. Capa intermedia llamada interfase (Fig. 5-1 c) en forma de una tercera fase de unión (adhesivo).

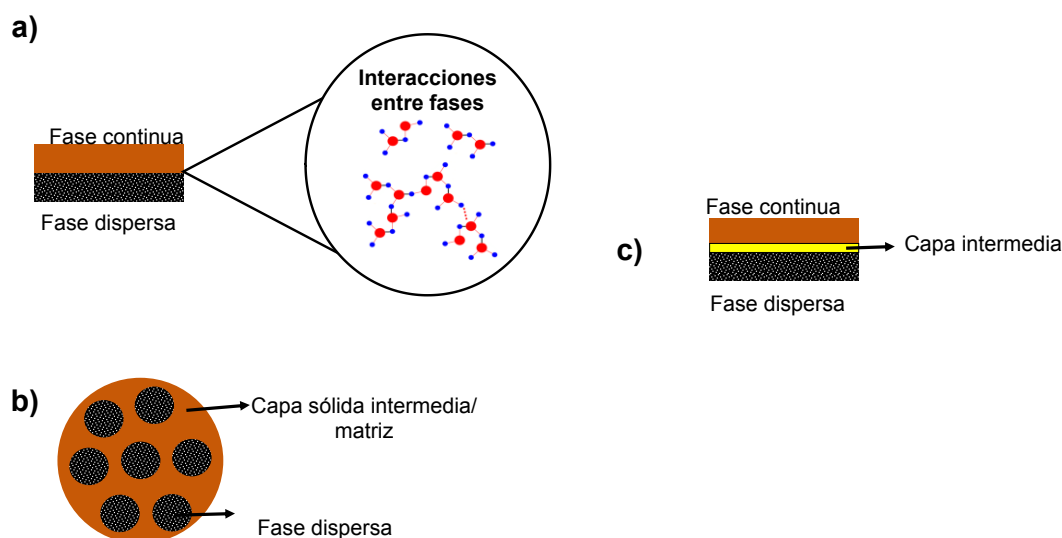


Figura 5-1. Diferentes matrices compuestas que se pueden presentar con respecto a la forma cómo interactúan las capas

Las matrices compuestas se han usado en gran parte como elementos estructurales para la elaboración de papeles, plásticos biodegradables, materiales de construcción y protección como cascos o guantes. Además de estas aplicaciones también se utilizan en las tecnologías para la purificación de agua (Randelovic y col., 2012). En este campo los compuestos usualmente tienen el papel de adsorbente, materiales electroquímicamente activos, catalizadores, fotocatalizadores, etc.

Existe una creciente tendencia en crear adsorbentes alternativos a los convencionales; dentro de estos están las matrices compuestas o híbridas, las cuales incorporan varios materiales no convencionales. Un ejemplo son soportes inorgánicos de origen mineral y biopolímeros obtenidos a partir de subproductos de las actividades pesqueras como el quitosano (QS), estas matrices híbridas reciben el nombre de materiales bio-compuestos (Wan Ngah y col., 2011; Zhang y col., 2012).

La ventaja de utilizar matrices bio-compuestas radica en la posibilidad de hacer un escalado industrial del adsorbente; el QS en condiciones de alta acidez se solubiliza y presenta baja adsorción. Al reticular el QS se ha podido no sólo resolver el problema de solubilización en medio ácido sino también conferirle mejores propiedades mecánicas (Chiou y col., 2004). Sin embargo, la tendencia es utilizar materiales que además de ser eco-compatibles y biodegradables sean accesibles desde el punto de vista económico para su utilización a escala industrial. Muchas matrices bio-compuestas se han desarrollado combinando el QS con materiales como arcillas, materiales silíceos y subproductos agroindustriales (bagazo de cerveza, algodón, etc.) para generar adsorbentes de bajo costo (Crini, 2006). Muchos de estos bio-compuestos se han investigado en literatura para la remoción de colorantes demostrando que tienen mayor capacidad de adsorción y resistencia frente a condiciones de bajo pH (Wan Ngah y col. 2011, Veera, Krishnaiah, Jonathan, Edgar, y Richard, 2008).

Teniendo en cuenta la variación en la *performance* de adsorción del QS reticulado iónicamente con los iones oxalato del AO, en este capítulo se analiza esta modificación para formular una matriz bio-compuesta. El uso de QS modificado por medio de la reticulación iónica genera la posibilidad de funcionalizar matrices cerámicas obteniendo materiales bio-compuestos para ser usados en la remoción de contaminantes como los colorantes sintéticos (Wan Ngah y col., 2011).

Se ha reportado el uso del AO para funcionalizar la alúmina, generando matrices de QS/alúmina. En este proceso se produce la reacción de complejación entre el aluminio de la

alúmina y el AO creando el compuesto alúmina (III) oxalato, y la interacción electrostática entre el complejo alúmina (III) oxalato y los grupos aminos libres protonados del QS (Boddu y col., 2003; Darjito y col., 2014).

Las matrices bio-compuestas se han usado para la adsorción de cromo (Boddu y col., 2003; Darjito y col., 2014) y flúor (W. Y. Li y col., 2013) con excelentes resultados logrando inmovilizar el bio-polímero y aumentando la estabilidad mecánica.

Diferentes matrices bio-compuestas constituidas por varios soporte inorgánicos y QS se han evaluado para la adsorción de colorantes sintéticos, entre éstas se encuentra: QS montmorillonita/(Wang y Wang, 2007), QS/arcilla activada (Chang y Juang, 2004), QS/bentonita (Wan Ngah y col., 2010), QS/caolin/ γ -Fe₂O₃ (Zhu y col., 2010) y QS sin modificar/alúmina (Zhang y col., 2012).

Hasta el momento no se han realizado estudios para la adsorción de colorantes reactivos azoicos usando matrices bio-compuestas de QS reticulado con AO y pellets cerámicos formulados mayoritariamente con alúmina; por tal razón esta investigación resulta innovadora. Inmovilizar el QS sobre una matriz inorgánica permite obtener una mayor resistencia mecánica del adsorbente, lo cual es especialmente útil cuando se trabaja en forma continua con columnas de adsorción donde pueden existir grandes pérdidas de carga. Por otro lado esto permitiría reducir el consumo del QS disminuyendo los costos.

5.2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

- Sintetizar una matriz bio-compuesta que implique la utilización de menos cantidad de quitosano usando pellets cerámicos de alúmina y quitosano reticulado iónicamente con ácido oxálico para la remoción del colorante sintético RR195.
- Caracterizar el material usando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflexión atenuada total (ART), microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a detector de rayos-X (EDS), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), porosimetría por intrusión de mercurio y potencial-Z.
- Determinar el porcentaje de remoción (%RM) de la matriz bio-compuesta para la adsorción del colorante RR195 variando condiciones de ensayos, (dosis del adsorbente, pH del medio).
- Estudiar el equilibrio del proceso de adsorción y modelar las correspondientes isothermas aplicando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) y Dubinin-Radushkevich (D-R).
- Calcular los parámetros termodinámicos del proceso: entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS).
- Determinar la cinética de adsorción y modelar los resultados según los modelos de pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich, difusión intrapartícula y modelo mixto de adsorción y difusión (MSR-DCK).
- Evaluar el efecto de la presencia de diferentes iones competitivos en solución en la adsorción de colorante.
- Estudiar el proceso de desorción y regeneración de la matriz bio-compuesta.
- Caracterizar las interacciones y mecanismos presentes en el proceso de adsorción entre la matriz bio-compuesta y el colorante RR195.

5.3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y métodos específicos para el desarrollo de este capítulo se describen en el capítulo 3. A continuación se especifica el proceso de obtención de la matriz bio-adsorbente a partir de quitosano (QS) y Pellets cerámicos (Pellic).

5.3.1. Preparación de la solución filmogénica

Las soluciones filmogénicas consistieron en soluciones de quitosano (QS) reticulado al 2 % (P.V⁻¹) y al 1% (P.V⁻¹). Para esto se mezclaron partículas tipo “*flakes*” de quitosano con una solución de AO al 10 % (m.v⁻¹); la mezcla se sometió a agitación constante durante 10 h a 55°C.

5.3.2. Producción del material adsorbente

La matriz bio-compuesta (PQO) consistió en usar como material soporte pellets cerámicos (Pellic) formulados con un 75% alúmina, 20% de bauxita, 2% caolín y 2 % talco. Estos pellets no presentan por sí solos propiedades de adsorción con respecto a colorantes azoicos aniónicos. Para la elaboración de los Pellic se utilizó un equipo peletizador tipo Eirich de alta energía (Fig.5-2 a), el cual está provisto de un tambor contenedor y unas paletas mezcladoras, que rotan al mismo tiempo en sentido contrario. El equipamiento para la elaboración de los Pellic se encuentra en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).

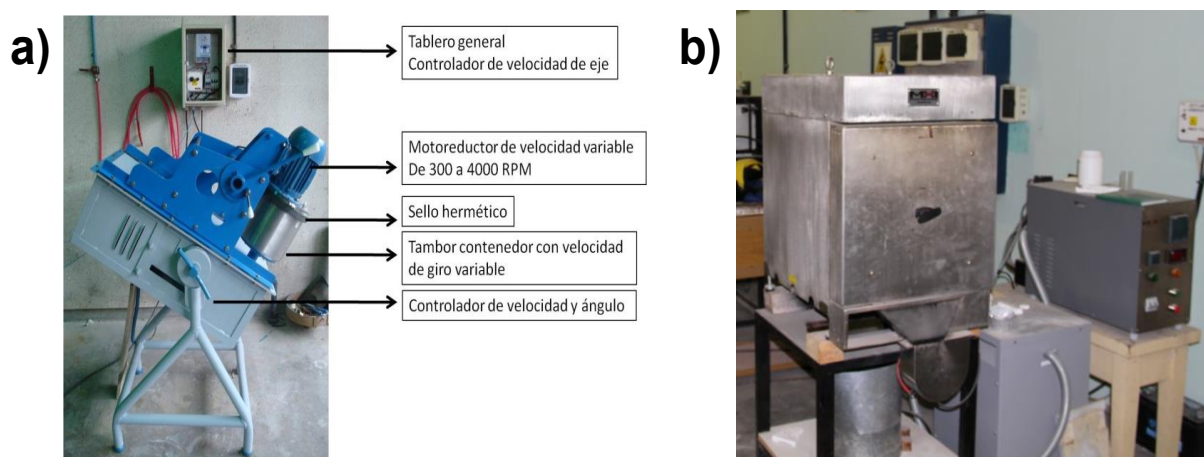


Figura 5-2. Equipamiento utilizado para la elaboración de los pellets cerámicos: **a)** equipo peletizador tipo Eirich de alta energía; **b)** Horno marca MHI con capacidad de hasta 1600°C

El procedimiento para la obtención de los Pellic consiste en:

1. Mezclar una parte de la formulación de los minerales con agua para generar la aglomeración del material. Esto se realiza dentro el tambor del equipo peletizador a alta velocidad; al lograr una mezcla uniforme se disminuye la velocidad.
2. Se agrega a la mezcla homogénea la porción faltante de la formulación acompañada de agua, la velocidad de las paletas se mantiene baja; esto produce el efecto de redondeado de las partículas.
3. Luego se saca el material resultante, se tamiza para que los pellets entren en el valor deseado de diámetros comprendidos entre mallas 14 y 16 ASTM (diámetros entre 1.40 y 1.18 mm), desechándose el polvo fino y los más gruesos.
4. Se secan los pellets en estufa convencional obteniendo pellets precursores, los cuales se someten a calcinación a 1500°C en horno marca MHI (USA) (Fig. 5-2 b) provisto de

resistencias calefactoras de varillas de silicio de molibdeno durante 2 horas generando la liga cerámica y estabilidad de los mismos.

Las matriz bio-compuesta (PQO) se preparó por acción del ácido oxálico (AO) como agente quelante entre la alúmina presente en el PelIC y los grupos aminos libres del QS. Para esto se usó el método descrito por Boddu y col., (2003) con las siguientes modificaciones:

- 1. Activación del PelIC:** El PelIC se activó con AO sometiendo el material mineral a agitación constante durante 4h usando un shaker Barnstead MaxQ-4000 (Thermo Scientific, IA, U.S.A) a 25°C en solución de AO al 10% P.V⁻¹. Luego se filtró el PelIC activado con AO y se secó a 70°C en estufa al vacío Arcano (Arcano, China) durante 12 h. En el proceso de activación se produce una reacción de complejación entre el aluminio de la alúmina y el AO (Fig.5-3) generando el compuesto alúmina (III) oxalato por medio de una reacción de esterificación (Boddu y col., 2003; Dobson y McQuillan, 1999).

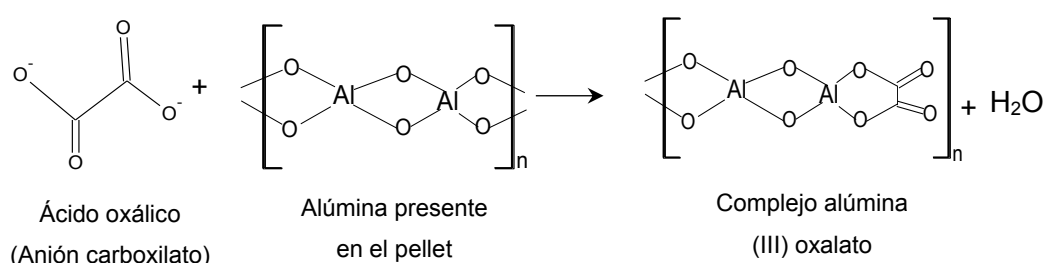


Figura 5-3. Esquema de las reacciones de complejación de la alúmina y el ácido oxálico

- 2. Primer recubrimiento del PelIC:** Se mezcló el PelIC activado con solución de QS reticulado al 1% (P.V⁻¹) sometándose a agitación constante en shaker a 25°C durante 17 h. Para finalizar el primer recubrimiento se secó el material a 55°C en estufa de convección forzada Heratherm OMS 60 (Thermo Scientific, Alemania) durante 24 h.
- 3. Segundo recubrimiento del PelIC:** Para el segundo recubrimiento se mezcló el producto de la etapa anterior con solución de QS reticulado al 2% (P.V⁻¹) con agitación constante a 25°C durante 17 h; en esta etapa el quitosano protonado interactúa electrostáticamente con el complejo alúmina (III) oxalato (Fig.5-4). Al finalizar se eliminó el exceso de solución filmogénica, además se neutralizó con hidróxido de sodio 1 N, dejando en reposo durante 3 h para posterior lavado con agua destilada hasta neutralidad.

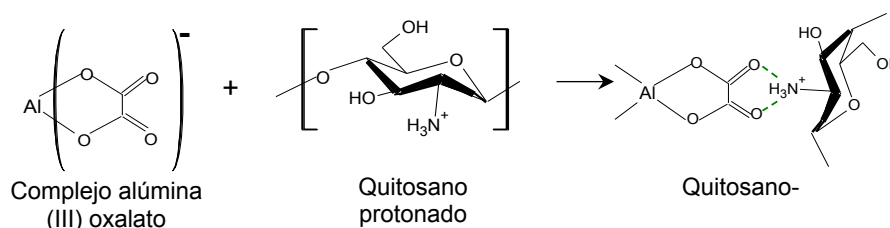


Figura 5-4. Esquema de la interacción electrostática entre el grupo amino libre del Quitosano y el complejo alúmina (III) oxalato

- 4.** La matriz bio-compuesta se secó a 55°C durante 24 h en estufa de convección forzada.

5.3.3. Cantidad de bio-polímero adherido al Pellet mineral

La cantidad de biopolímero adherido al pellet mineral se determinó por medio de pérdida por ignición sometiendo la matriz bio-compuesta a calcinación en mufla a 750°C durante 10 h; el ensayo se realizó por triplicado y los resultados se expresaron como porcentaje de quitosano reticulado adherido (%QR) y se determinó según la Ec.5-1.

$$\%QR = \frac{M_m - M_c}{M_m} \times 100 \tag{5-1}$$

donde M_m es la masa de la muestra y M_c la muestra de las cenizas. Este dato es importante para expresar la cantidad de adsorbente en términos del material activo en el proceso de adsorción (QR).

5.2. RESULTADOS

5.2.1. Morfología superficial y propiedades microestructurales

Las micrografías de la morfología superficial del PelIC y del PQO antes del proceso de adsorción se muestran en la Fig.5-5 a)-b). Se puede observar la presencia del bio-polímero en PQO ya que sobre la superficie existe una tonalidad más blanca (Fig.5-5 b); además la micrografía SEM muestra que la superficie del PQO presenta menos rugosidad que la de PelIC, lo cual puede ser atribuido a la película de quitosano reticulado adherido a la superficie del soporte cerámico. Según los perfiles EDS se puede evidenciar que la composición del PelIC difiere de PQO, debido a la presencia de nitrógeno (N) y el aumento del carbono (C) para el caso de PQO (Fig.5-5 b) atribuible a la presencia de quitosano reticulado adherido (QR) a la matriz cerámica.

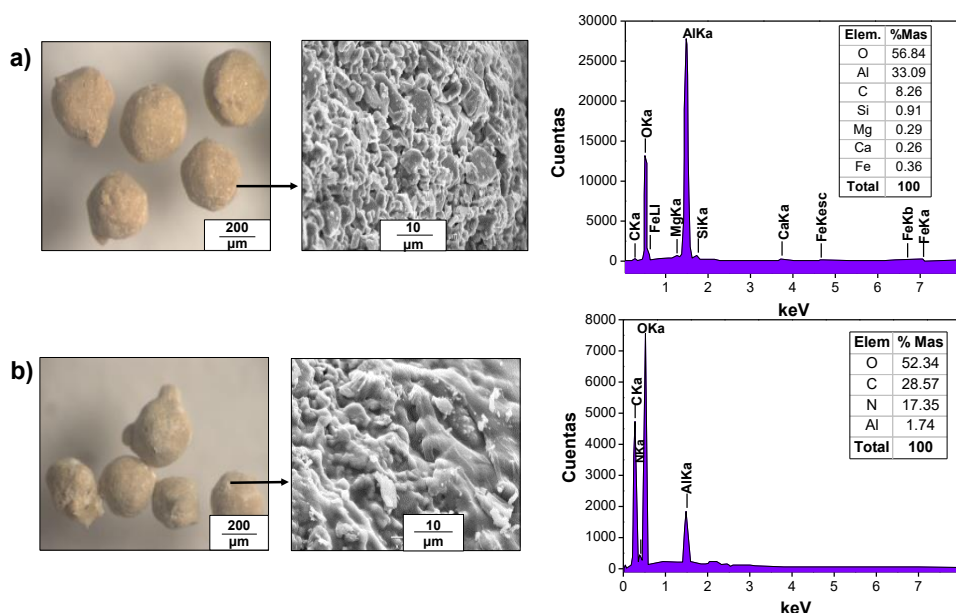


Figura 5-5. Micrografías y perfiles EDS de: a) Pellet cerámico; b) Matriz bio-compuesta de pellet cerámico -quitosano reticulado. Caracterización de la matriz bio-compuesta

Por medio de la pérdida por ignición se calculó la cantidad de QR adherido en la PQO siendo 1.7 % (DE=0.4. Por medio de porosimetría de inclusión de Hg realizado en el CETMIC se pudo determinar que el diámetro promedio de poro para PelIC fue de 1165.2 nm y para PQO de 394.5 nm; por otro lado la superficie específica de estos dos materiales fue para PelIC de 0.496 m².g⁻¹ y para PQO de 1.42 m².g⁻¹. Estos resultados evidencian el cambio en la porosidad del soporte cerámico después del recubrimiento con el QR, debido al bio-polímero

depositado en la superficie PelIC.

Según observaciones microscópicas usando un estereomicroscopio acoplado a cámara DFC490 (Leica Microscopy Systems Ltd, Germany) y el análisis de imágenes usando el programa Image J (Schneider y col., 2012) el diámetro de la matriz bio-compuesta fue 1.35 mm (DE=0.85).

5.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado un accesorio de reflexión total atenuada (FTIR-ATR)

Se obtuvieron los espectros FTIR-ATR del material antes de la adsorción, así como del quitosano sin reticular (QS), el ácido oxálico (AO) y el pellet cerámico (PelIC) usados para la síntesis de la matriz bio-compuesta (PQO).

En la Fig. 5-6 a) se muestra el espectro para el caso del QS, las bandas en el espectro fueron: a) 3350 cm^{-1} (vibraciones del estiramiento del grupo $-\text{OH}$, y grupo $-\text{NH}$ y enlaces tipo puente de hidrogeno), b) 2932 y 2863 cm^{-1} estiramientos simétricos ($-\text{CH}$ alifático y vibración de tensiones del C-H), c) 1653 cm^{-1} (estiramiento del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$), d) 1550 cm^{-1} vibración de flexión del grupo amida II, la cual se solapa con la flexión del grupo amino en 1549 cm^{-1} (Liu y col., 2015; Tirtom y col., 2012), e) 1419 cm^{-1} grupo amida I ($-\text{NH}_2$) y 1372 cm^{-1} vibración de flexión simétrica modo "tijera" del grupo amida I, f) a 1150 cm^{-1} vibración de flexión asimétrica C-O-C, g) a 1065 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} bandas correspondientes a las vibraciones que involucran estiramiento del grupo alcohólico C-OH características de los polisacáridos (Kim y col., 2012; Kyzas y col., 2008).

Para AO (Fig. 5-6 a) el espectro mostró las siguientes bandas: a) 3420 cm^{-1} vibraciones del estiramiento del grupo $-\text{OH}$ y presencia de puentes de hidrogeno. b) 1698 cm^{-1} estiramiento del grupo carboxílico ($-\text{COOH}$), c) 1609 cm^{-1} flexión de la vibración $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, d) 1435 cm^{-1} estiramiento de la vibración C-O, e) 1235 cm^{-1} estiramiento asimétrico del radical hidroxilo ($-\text{OH}$) y f) 719 cm^{-1} estiramiento asimétrico modo tijera del $-\text{COOH}$.

En la Fig. 5-6 b) se presentan los espectros para PelIC; las bandas características del espectro se ubican en los siguientes números de onda: a) Aparición de bandas en el rango de $500-1000\text{ cm}^{-1}$ características de los óxidos de aluminio (Jagtap y col., 2011); b) 653 cm^{-1} para la flexión de O-Al-O (W.-Y. Li y col., 2013); b) 824 cm^{-1} correspondiente al estiramiento Al-O (Jagtap y col., 2011); c) Aparición de tres bandas en $1625, 1318$ y 1096 cm^{-1} características de la alúmina (Jagtap y col., 2011).

El espectro de la matriz bio-compuesta Pellet mineral-quitosano reticulado con ácido oxálico (PQO) se presenta en la Fig.5-6 b). Éste tiene bandas que demuestran la reticulación iónica del QS por acción del AO, las cuales son: a) corrimiento de la banda presente en 1698 cm^{-1} del grupo carboxílico del AO a 1685 cm^{-1} , esto se debe por el estiramiento simétrico del anión carboxilato ($-\text{COO}^-$) (Mi y col., 2015). b) Corrimiento y deformación de la banda que solapa la flexión del grupo amino del QS presente en 1550 cm^{-1} a 1517 cm^{-1} del espectro correspondiente para la PQO, esto se debe por acción iónica del grupo amino protonado con los aniones del carbonilo originarios del AO (Fadzallah y col., 2014; Mi y col., 2015) generando la reticulación iónica del QS.

El AO es un ácido dicarboxílico que es usado para enlazar la alúmina del PelIC y el QS, esto se debe a que uno de los aniones carboxilatos presentes en la matriz interactúa con la alúmina por medio de una reacción de esterificación (Boddu y col., 2003; Dobson y McQuillan, 1999) generando la estructura alúmina (III) oxalato.

La presencia del enlace éster se corroboró por la aparición de una banda a 1723 cm^{-1} en el espectro de la PQO, esta banda es característica de la tensión -C=O del grupo éster (Fig. 5-6 b); El esquema de esta reacción se ha mostrado en la Fig. 5-2 a. Por otro lado el anión carboxilato libre que por una parte está enlazado a la alúmina crea interacciones electrostáticas con los grupos aminos libres del QS (Boddu et al. 2003); el esquema de estas interacciones se ha presentado en la Fig.5-3.

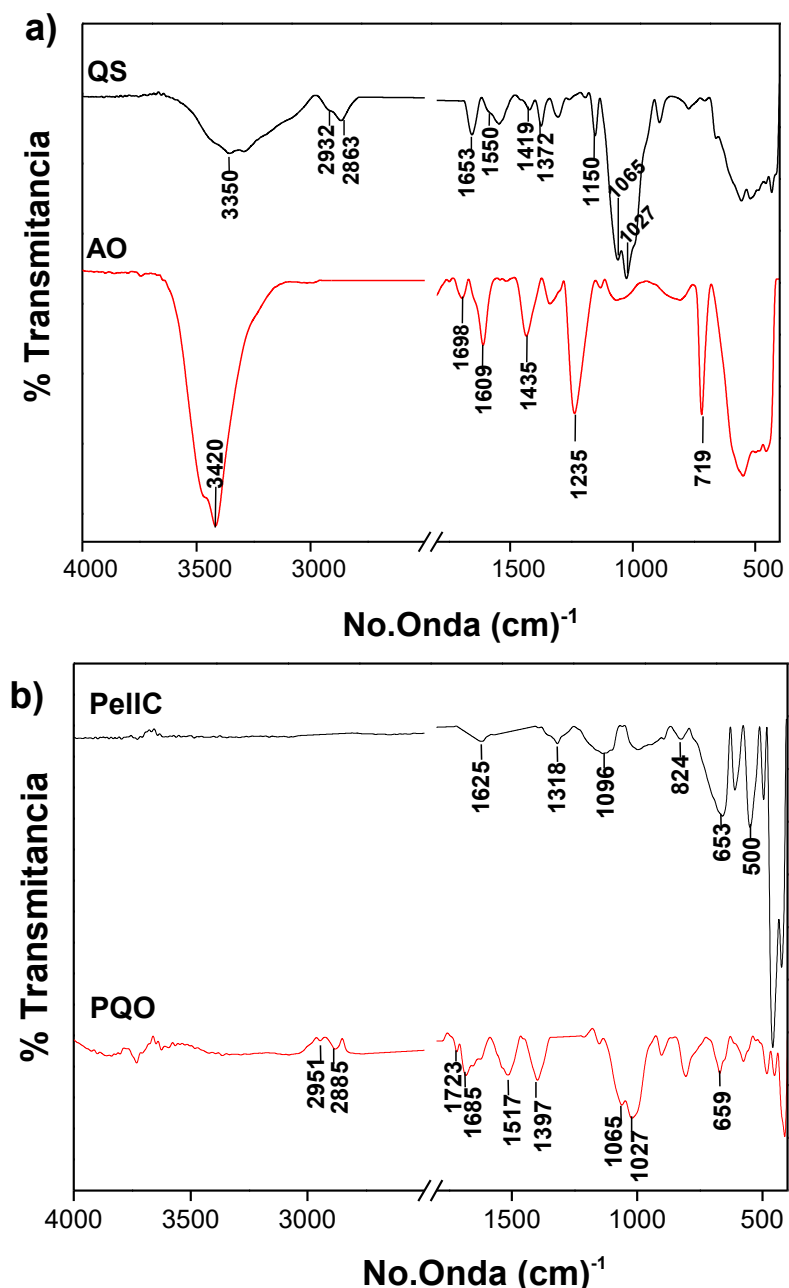


Figura 5-6. Espectros FTIR-ATR para: **a)** Quitosano sin reticular (QS), Ácido oxálico (AO). **b)** Pellet cerámico (Pellic), matriz bio-compuesta (PQO)

Según el espectro de la Fig. 5-6 b), se puede confirmar la presencia de QS en la PQO; esto se atribuye a las bandas: i) 2951 cm^{-1} y 2885 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos simétricos del -CH alifático y la vibración de las tensiones del C-H ; ii) 1065 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} bandas correspondientes a las vibraciones que involucran estiramiento del grupo C-OH características de los polisacáridos. Además en el espectro de la PQO se observaron bandas a 1397 cm^{-1} propia del estiramiento asimétrico del -C=O aportada por el AO y a 659 cm^{-1} la cual corresponde a la flexión Al-O-Al .

5.2.3. Difracción de rayos-X (DRX)

En la Fig.5-7 se muestran los difractogramas de Rayos X para Pellic y PQO. Para el caso del Pellic se confirmó que la fase mayoritaria del material corresponde a la α -alúmina debido

a que los picos más destacados se ubicaron en 25.59°, 35.16°, 27.58°, 43.36°, 52.44°, 57.48°, 66.48° y 68.16°, que son característicos de α -alúmina (Feret y col., 2000). Además se observó en el difractograma la presencia aunque en poca cantidad de espinela ($MgAl_2O_4$) debido a los picos ubicados en 36.84°, 59.56° y 64.94°, también se presentó algo de cristobalita (SiO_2) por el pico en 22.24°. Esto se corroboró con los resultados obtenidos con el microanálisis con la sonda EDS presentado en la Fig.5-5a el cual evidencia la presencia de magnesio (Mg) y silicio (Si). Para la PQO además de los picos del soporte cerámico, se presentaron tres nuevos picos en las posiciones 2θ de 14.42°, 24.69° y 30.30°, atribuidos al AO que reticula al QS (Mi y col., 2015).

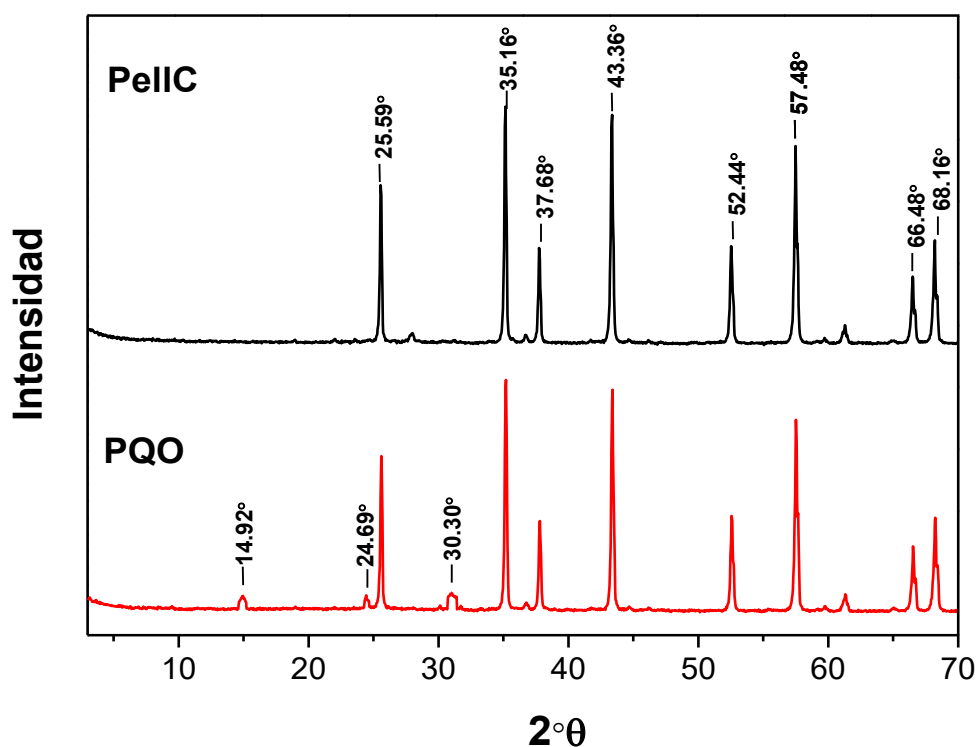


Figura 5-7 Difractogramas de Rayos X obtenidos para Pellic y PQO

5.2.4. Análisis termo- gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó sobre QS sin reticular, AO y a la matriz bio-compuesta (PQO); los resultados se presentan en la Fig. 5-8. Para el QS se evidenció una pérdida inicial de peso cercana a los 100°C típica de la liberación de agua. Las otras temperaturas donde se presentó una pérdida de peso fueron a 277°C y 642°C, éstas son características de la fusión y descomposición total del bio-polímero (Rekik y col., 2017). Para el caso del AO (Fig. 5-7) el análisis mostró que en 143°C existe una pérdida de peso atribuida a la deshidratación completa de la muestra (Mi y col., 2015); a 173°C, se liberan intermediarios inestables como H_2O , CO y CO_2 . La descomposición total del AO se presentó a 214 °C.

Para PQO constituida por quitosano reticulado (QR) con AO y enlazado al Pellic en las primeras temperaturas de calentamiento se evidenció una pérdida inicial de peso atribuida a la liberación de agua; a 244 °C se manifiesta el primer evento térmico característico; se ha reportado en trabajos que a esta temperatura se presenta la ruptura de la interacción entre el QS y el AO que posibilita la reticulación iónica (Mi y col., 2015).

Después de los 600 °C y específicamente en 638°C se presentó la pérdida total de peso característica a la descomposición del bio-polímero. Además de las anteriores temperaturas se evidenció una pérdida de peso a los 458°C que podría atribuirse a la destrucción del complejo complejo alúmina (III) oxalato, que posibilita la interacción QR/AO y con el enlace

tipo éster entre el AO y la alúmina del Pellic (Fig 5-4).

Al finalizar el ensayo, la pérdida total de masa de PQO correspondió a 2.04 %; si se compara con la cantidad de QR adherido en la matriz determinado por medio de la pérdida por ignición se puede afirmar que estos valores son comparables.

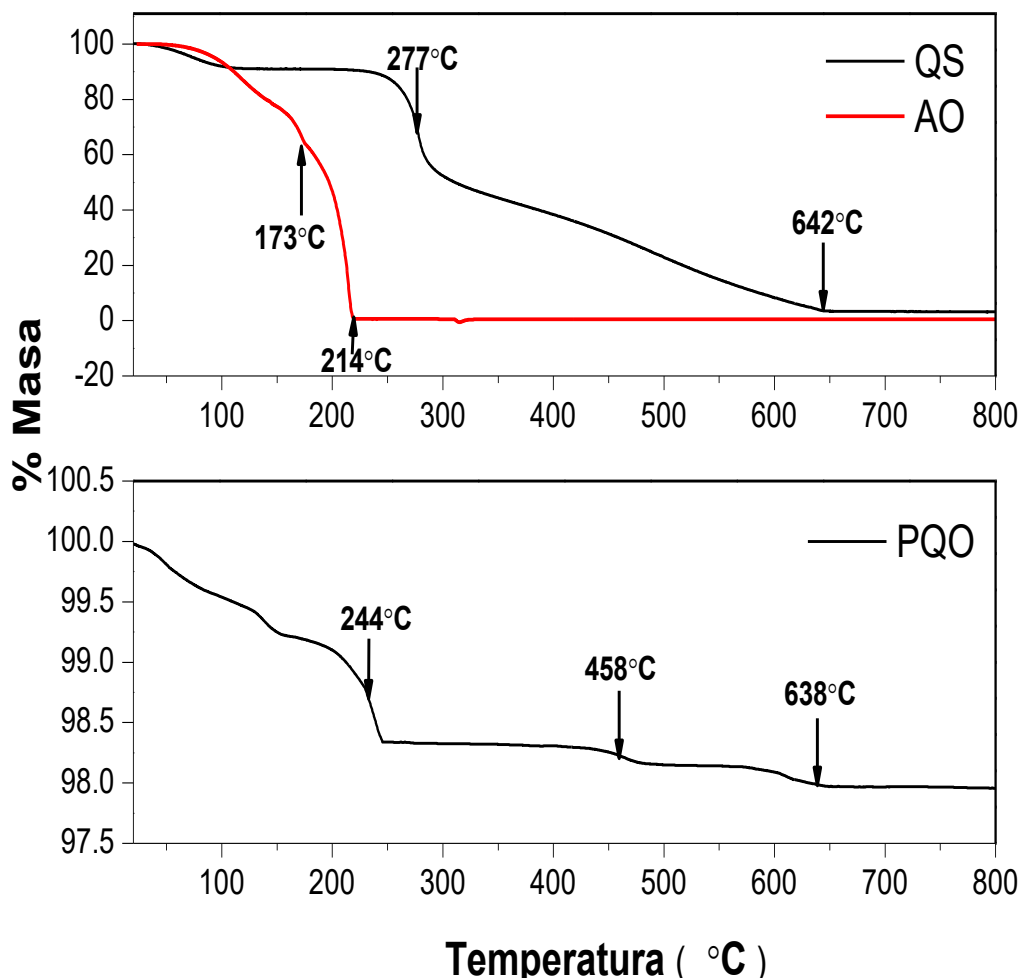


Figura 5-8. Resultados del análisis termogravimétrico (TGA) realizado del quitosano (QS), ácido oxálico (AO) y la matriz bio-compuesta QS/ Pellet cerámico de alúmina

5.2.5. Estudio de la adsorción de RR195 usando matriz bio-compuesta

Efecto de la variación de la dosis de adsorbente

Se trabajó con cuatro dosis diferentes de PQO (0.43, 0.85, 1.70 y 4.25 g_{QR}.L⁻¹) para realizar los ensayos en los sistemas tipo *batch*. Se evaluó la capacidad de adsorción (Q) y % de remoción (%RM) con respecto al tiempo de proceso.

En la Fig.5-9a se muestra los resultados obtenidos, en la cual se puede observar que el equilibrio de adsorción para las cuatro dosis se alcanza antes de las 20 h de contacto. En la Fig. 5-9 b se muestra la relación entre el %RM y la Q para las 15 h, siendo 0.85 g.L⁻¹ la dosis para trabajar dado que exhibe altos porcentajes de remoción (80.35%) y una elevada capacidad de adsorción.

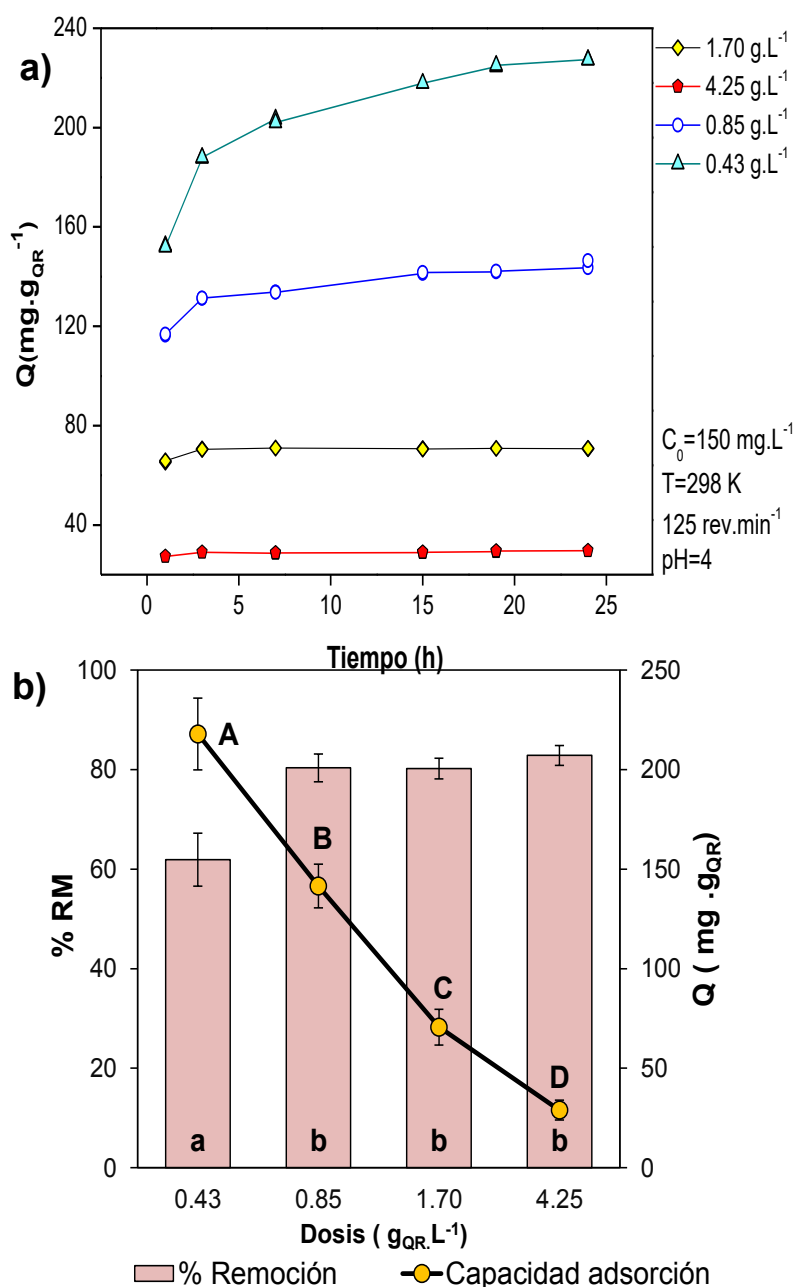


Figura 5-9. a) Variación de la capacidad de adsorción (Q) con respecto al tiempo de varias dosis de material adsorbente. **b)** Variación del porcentaje de remoción (%RM) y Q con respecto a la dosis de adsorbente a las 15 h de proceso. Barras con letra minúscula y puntos con letras mayúsculas diferentes indican que existen diferencias significativas ($P \leq 0.05$) usando test de comparación de medias LSD-Fisher

Efecto de la variación del pH en el Proceso de Adsorción

En la Fig. 5.10 se muestra la variación del %RM de colorante con respecto al pH; además se estudió el cambio de potencial-Z (PZ) en el material adsorbente antes y después de la remoción con el objetivo de conocer el punto isoeléctrico (pH_{IEP}) del material. Según los resultados obtenidos el pH_{IEP} se ubicó entre pH 6 y 7, en este rango la matriz bio-compuesta PQO posee una carga superficial cercana a la neutralidad.

El pK_a de este polímero es 6.5 por lo que a pH inferiores, el PZ es positivo; la superficie del adsorbente posee una carga positiva, posibilitando la atracción entre las moléculas aniónicas del colorante y los grupos aminos del adsorbente. A pH=2 el %RM es máximo mostrando el efecto de la reticulación del quitosano con ácido oxálico debido a que este bio-polímero sin modificación presenta un máximo de remoción de colorante a pH=4, según los resultados mostrados en el Capítulo 4.

Los potenciales-Z de la PQO antes de adsorber fueron mayores que los de la PQO después de la adsorción; sin embargo el pH_{IEP} no sufrió cambios significativos, lo cual implica que el

proceso de adsorción entre las moléculas de colorante y el material se debe a interacciones de naturaleza electrostática (Liu y Zhang, 2015).

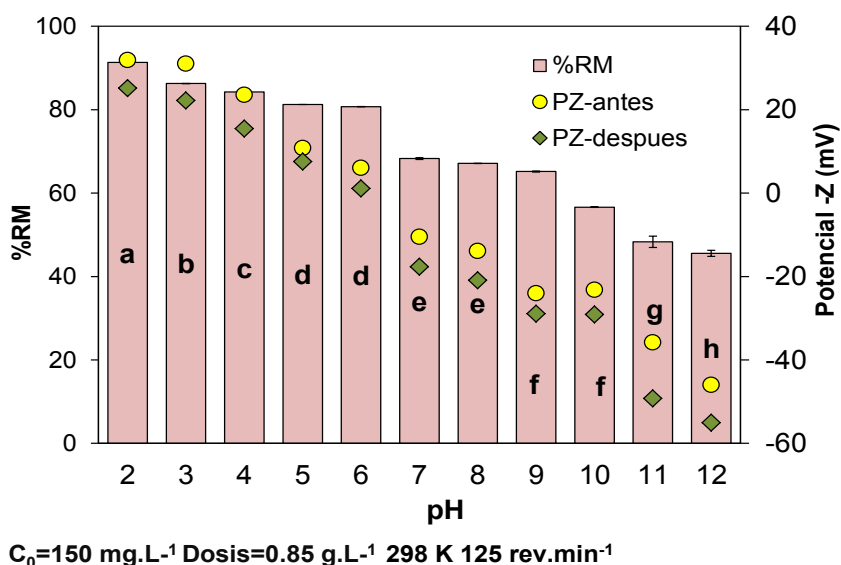


Figura 5-10. Variación del % de remoción y el potencial- Z en función del pH del medio. Barras con letras minúsculas diferentes indican que existe diferencia significativa ($P \leq 0.05$) usando test de comparación de medias LSD-Fisher

5.2.6. Interacciones presentes entre el colorante RR195 y la matriz bio-compuesta después del proceso de adsorción

En la Fig. 5-11 se observa el espectro EDS obtenido del microanálisis de la superficie de PQO después de la adsorción; éste se acompaña de una micrografía. En el espectro se evidencia la presencia de azufre (S) siendo este elemento característico y específico del colorante.

La Fig. 5-11b muestra la micrografía de un corte transversal realizado en la PQO después del proceso de adsorción. Se puede ver la película de bio-polímero reticulado con el color característico del colorante alrededor de la superficie del pellet cerámico; a partir del análisis por imágenes usando el software ImageJ (Schneider et al. 2012) se pudo determinar que el espesor de la película adherida fue de $7.23 \mu\text{m}$ ($DE=0.6$).

En la Fig. 5.11c se muestra el espectro obtenido para el colorante RR195; las bandas características son: a) 3455 cm^{-1} (estiramiento grupos $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ y la estructura aromática resonante $=\text{CH}$), b) $2926\text{-}2856 \text{ cm}^{-1}$ (estiramiento asimétrico del CH alifático); c) 1617 cm^{-1} vibración del anillo aromático (Wang y col., 2016); d) 1527 cm^{-1} (estiramiento del grupo azo $\text{N}=\text{N}$) (Çelik y col., 2012), e) 1487 y 1397 cm^{-1} (estiramiento de la vibración $-\text{C}-\text{N}$) (Wang y col., 2016), f) en 1420 cm^{-1} los estiramientos simétricos $-\text{N}-\text{C}=\text{N}-$, g), h) en 1319 cm^{-1} (vibraciones del grupo $\text{S}=\text{O}$ del SO_2), i) en 1040 cm^{-1} (estiramiento del $\text{C}-\text{OH}$ y/o $-\text{CN}$) y 1180 cm^{-1} (vibraciones del grupo $\text{C}-\text{OH}$ fenólico), j) 677 cm^{-1} estiramiento $-\text{S}=\text{O}$ (Ghodake y col., 2009).

Después del proceso de adsorción se observaron cambios en el espectro FTIR-ATR de la matriz bio-compuesta (PQO+RR195) tal como se muestra en la Fig.5-10c; éstos fueron: a) reducción en la intensidad de la banda ubicada en 1517 cm^{-1} de PQO después de la adsorción (Fig.5-10 c), atribuido a la interacción electrostática entre los grupos aminos libres del QS y los grupos sulfonato del colorante. b) Aparición de la banda en 1319 cm^{-1} debidas a las vibraciones del grupo $\text{S}=\text{O}$ del SO_2 del colorante. d) Corrimiento de la banda ubicada originalmente en 1617 cm^{-1} del colorante a 1612 cm^{-1} después de la adsorción; esta banda corresponde al estiramiento vibracional del ciclo aromático del colorante, por ende se confirma que el proceso de adsorción ocurre por medio debido a la presencia de interacciones electrostáticos y/o

puentes de hidrogeno (Wang y col., 2016).

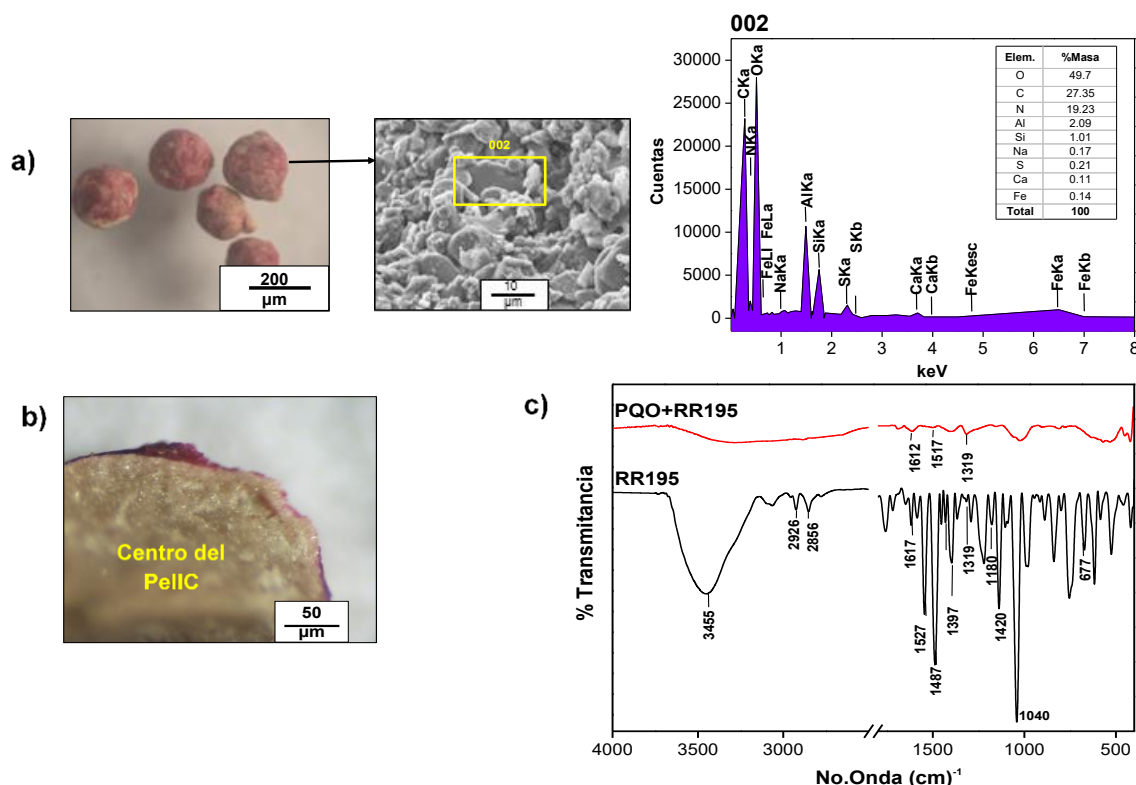


Figura 5-11. a) Micrografía y perfil EDS de matriz bio-compuesta PQO después de la adsorción del colorante Reactive Red 195 (RR195). **b)** Micrografía de corte transversal de PQO después del proceso de adsorción. **c)** Espectro FTIR-ATR de PQO después de la adsorción de RR19

5.2.7. Isotermas de Adsorción

Se realizaron las regresiones no lineales de los diferentes modelos de las isotermas de adsorción; los resultados se presentan en la Tabla 5-4. Analizando la bondad del ajuste según los parámetros estadísticos determinados el modelo de Langmuir fue el que mejor ajustó los resultados experimentales. En la Fig.5-12 se muestran los valores experimentales y el ajuste aplicando dicho modelo. Según los parámetros determinados Q_m (mg.g⁻¹) es la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante K_L (L.mg⁻¹) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

La Tabla 5-4 muestra los resultados obtenidos, según estos se puede indicar que la Q_m a 298K y pH=2 es de 333.9 mg.g_{QR}⁻¹ y para pH=4 es de 254.3 mg.g_{QR}⁻¹. Esto demuestra el efecto que genera la reticulación iónica del ácido oxálico al QS de la matriz bio-compuesta debido a que aumenta la capacidad de adsorción a pH muy ácidos conservando la estructura del material. Además según estos resultados Q_m es la mayor reportada para la remoción del RR195 en comparación con otros adsorbentes reportados en literatura (Pérez-Calderón y col., 2018). La Tabla 5-5 muestra diferentes adsorbentes usados en la remoción de RR195 en orden decreciente de Q_m . En el Apéndice se muestra la comparación de las Q_m de los tres materiales, además se compara los costos de síntesis a escala experimental para generar cada bio-adsorbente para la adsorción de 1 g de RR195.

Como el modelo de isoterma que mostró mejor ajuste fue el Langmuir, se puede determinar el factor de separación (R_L) usando la Ec.5-2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{5-2}$$

donde C_0 (mg.L^{-1}) es la concentración inicial del colorante, K_L es la constante de Langmuir. Varios tipos de isothermas pueden ser caracterizados por R_L , estas pueden ser: irreversibles ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L=1$) y desfavorable ($R_L > 1$) (Weber y Chakravort, 1974). Según los resultados mostrados en la Tabla 5-4 para los diferentes casos ensayados el proceso es favorable. Por otro lado graficando R_L vs C_0 (Fig.5-12 c)-d) los valores de R_L disminuyen con respecto al aumento de la concentración inicial de colorante, esto indica que el proceso es favorecido a altas concentraciones iniciales de colorante (Zhang y col., 2014).

Tabla 5-4. Parámetros de las isothermas de adsorción determinados a partir de regresiones no lineales

Modelo		pH=2			pH=4		
		298 K	303 K	318 K	298 K	303 K	318 K
Langmuir	Q_m	333.9	345.3	367.3	254.3	267.1	270.3
	K_L	0.079	0.04	0.01	0.069	0.035	0.01
	χ^2	37.4	17.8	2.19	79.04	29.8	11.4
	R^2	0.989	0.996	0.999	0.965	0.987	0.992
	MAPE	0.18	5.30	0.02	1.66	0.63	0.06
	R_L	0.15-0.03	0.26-0.06	0.57-0.19	0.17-0.04	0.29-0.07	0.59-0.20
Freundlich	K_F	48.5	49.5	9.3	39.6	39.9	11.6
	$1/n$	0.46	0.38	0.67	0.42	0.33	0.53
	χ^2	102	408	12.60	7.50	296	35.7
	R^2	0.970	0.897	0.992	0.996	0.874	0.974
	MAPE	4.61	4.84	1.95	2.75	2.34	1.59
Temkin	A_t	0.69	0.43	0.12	0.74	0.33	0.099
	B_t	76.9	75.5	76	54.6	59.3	58.8
	χ^2	34.7	75.31	9.16	61.69	85.47	21.2
	R^2	0.981	0.981	0.994	0.973	0.964	0.985
	MAPE	25.9	0.45	0.48	0.56	0.76	0.31
Redlich-Peterson	K_{R-P}	28.1	15.2	4.1	58.64	9.56	3.15
	α_{RP}	0.10	0.04	0.011	0.98	0.036	0.02
	β_{RP}	0.95	0.99	0.92	0.67	0.99	0.87
	χ^2	39.1	22.7	23.48	14.76	31.72	10.1
	R^2	0.988	0.994	0.998	0.943	0.987	0.991
	MAPE	0.62	5.95	0.19	1.82	0.64	0.40
Dubinin-Radushkevich	Q_{D-R}	223.3	220.8	169	176.03	187	143.7
	K_{DR}	4.87	12.4	67	5.06	25.1	109.2
	$E \times 10^{-1}$	3.2	2.01	0.86	3.1	1.4	0.68
	χ^2	560	866	149	709	365	287
	R^2	0.841	0.782	0.910	0.789	0.845	0.799
	MAPE	4.25	3.77	2.93	1.19	1.30	1.13

Unidades de los parámetros usados en los modelos de isothermas de adsorción

Q_m [mg.g^{-1}] K_L [L.mg^{-1}] K_F [$(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L})^{-1/n}$] A_t [L.mg^{-1}] K_{R-P} [L.g^{-1}] α_{RP} [$(\text{L.mg}^{-1})\beta_{RP}$]
 Q_{D-R} [mg.g^{-1}] K_{DR} [$\text{kJ}^2.\text{mol}^2$] E [kJ.mol^{-1}]

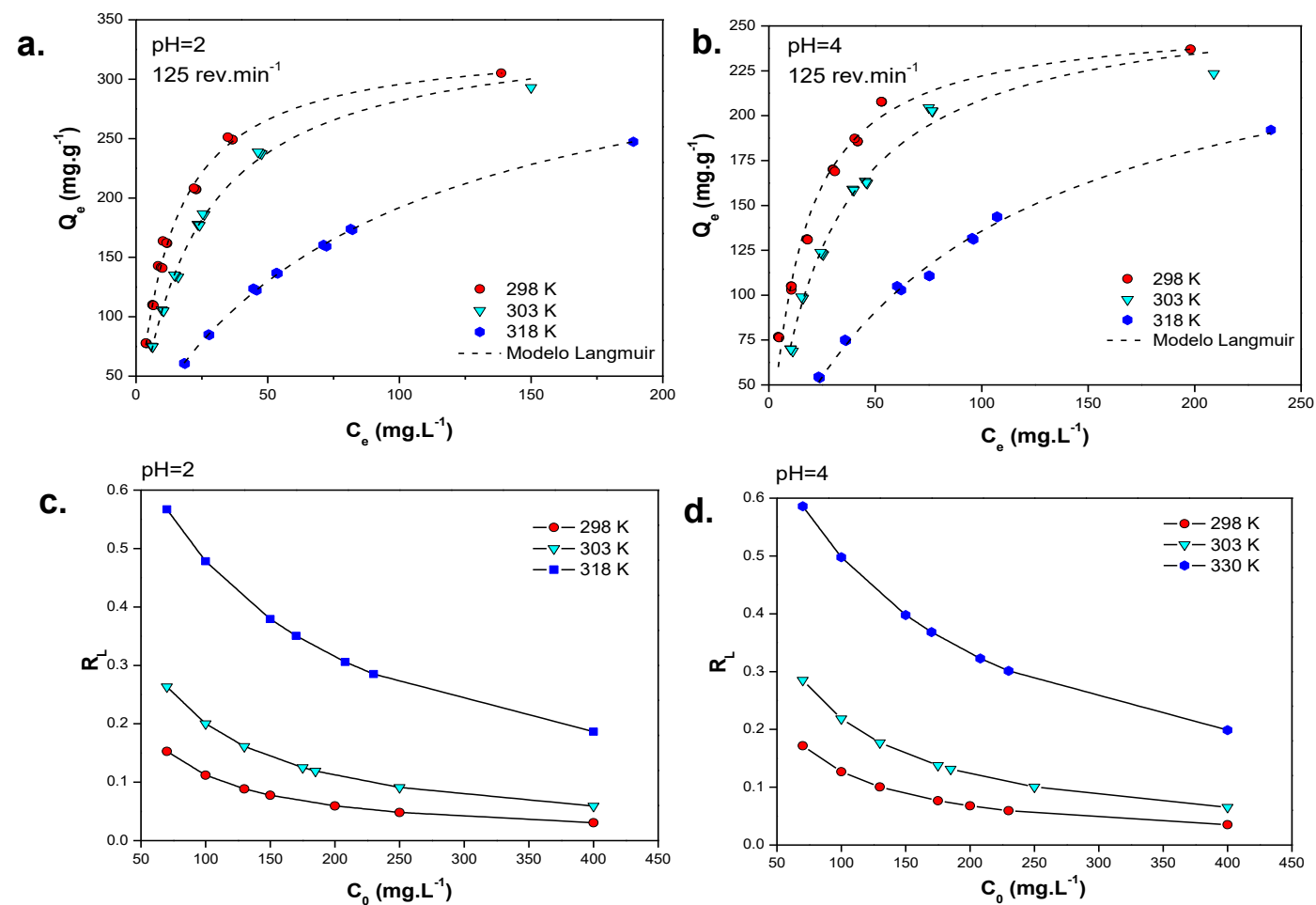


Figura 5-12. Isothermas de adsorción de RR195 usando matriz bio-compuesta de pellet mineral-quitosano reticulado a diferentes pH: **a)** pH=2, **b)** pH=4. En línea punteada se presenta ajuste no lineal usando el modelo Langmuir. Relación de Factor de Separación (R_L) con respecto a la concentración inicial de colorante (C_0) a diferentes pH, **c.** pH=2, **d.** pH=4

Tabla 5-5. Capacidad máxima de adsorción (Q_m) de diferentes materiales usados en la adsorción de RR195

Adsorbente	Q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	Condiciones	Referencia
Matriz bio-compuesta Quitosano reticulado/pellet cerámico de alúmina	345.3	303 K, pH=2	Este estudio
Salvado de trigo	116.3	313 K, pH=1	(Çiçek y col., 2007)
Esferas de quitosano retículas con ácido oxálico	110.7	45 °C, pH=4	Este estudio
Nanopartículas TiO_2	87	303 K, pH=3	(Belessi y col., 2009)
Esferas de quitosano sin reticular	82.1	318 K, pH=4	(Pérez-Calderón y col., 2018)

5.2.8. Parámetros termodinámicos

Se usó la ecuación de Van't Hoff (Ec.3-9), y se determinó K_P para cada una de las temperaturas de ensayo usando la Ec.3-10. Los resultados de las regresiones lineales para $\ln(C_s/C_e)$ vs C_s se presentan en la Fig. 5-13 a y b. A partir de la regresión lineal de $\ln(K_P)$ con respecto a T^{-1} (Fig. 5-13 c y d) se determinó el cambio de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS). Estos resultados se presentan en la Tabla 5-6 para los pH ensayados (2 y 4); con estos dos valores se calculó la energía libre de Gibbs (ΔG) usando la Ec.3-13.

Tabla 5-6. Parámetros termodinámicos determinados, en paréntesis se presenta la desviación estándar

	pH=2	pH=4
ΔH ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-81.7 (3.8)	-85.3 (0.2)
ΔS ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	-250 (12)	-263 (5.9)
ΔG ($kJ \cdot mol^{-1}$)		
298 K	-7.19 (0.22)	-7.75 (0.16)
303 K	-6.19 (0.16)	-6.45 (0.16)
318 K	-2.17 (0.02)	-2.55 (0.17)

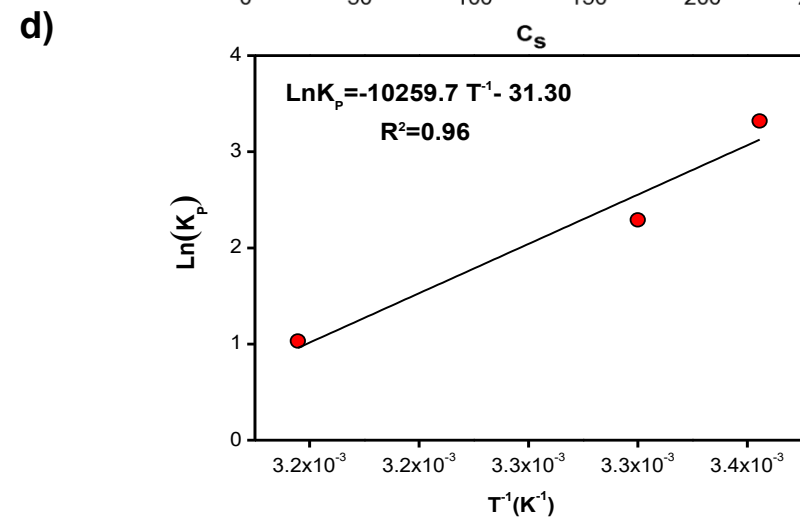
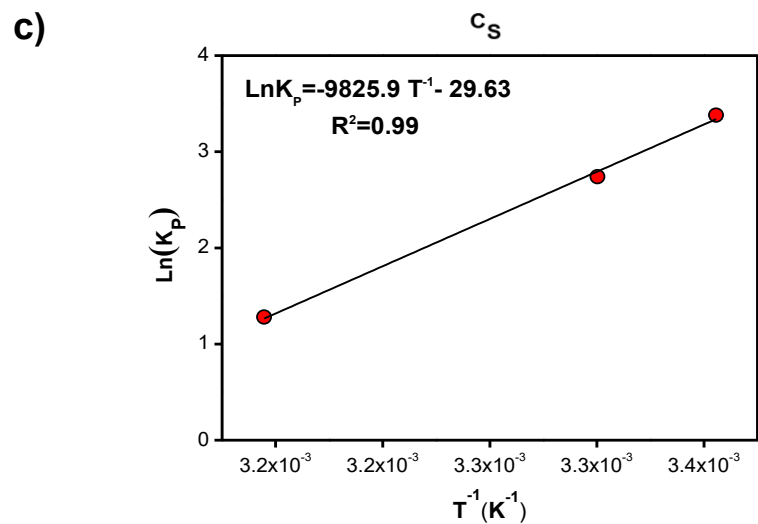
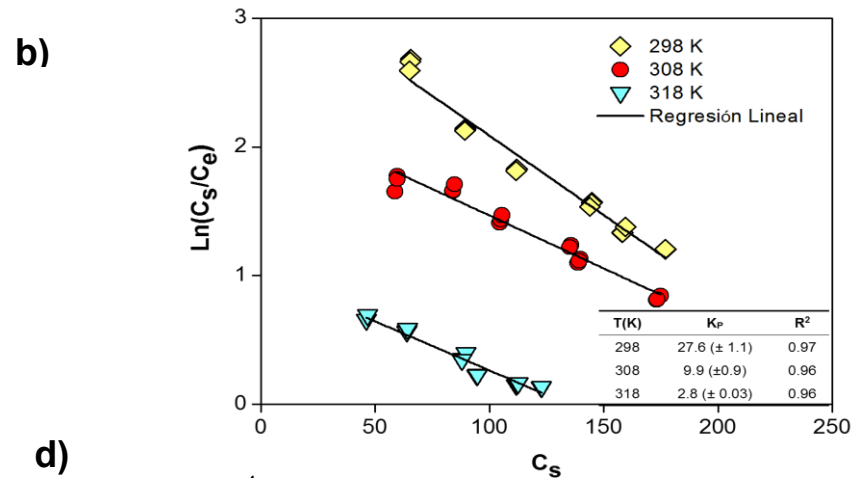
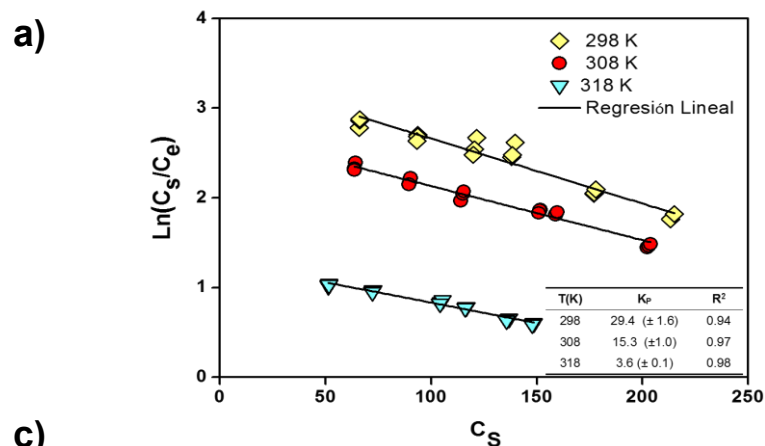


Figura 5-13. Grafica de $\text{Ln}(C_s/C_e)$ vs C_s para determinar la constante de partición de equilibrio (K_p) a diferentes pH: **a)** 2 y **b)** 4; línea recta representa la regresión lineal para cada temperatura. La tabla insertada en la gráfica muestra los valores K_p obtenidos y la desviación estándar en paréntesis. Graficas de $\text{Ln}(K_p)$ vs T^{-1} para calcular los parámetros termodinámicos a diferentes pH: **c)** pH 2 y **d)** 4

Según los resultados se puede indicar que el proceso de adsorción es exotérmico ($\Delta H < 0$), espontáneo y favorable ($\Delta G < 0$). Dado que $\Delta S < 0$ se puede afirmar que existe un gran ordenamiento en el proceso de adsorción generado por la disminución de la aleatoriedad del proceso en la interface sólido-solución, esto se presenta debido a las moléculas adsorbidas (colorante) tienden a migrar de la fase sólida a la líquida, por lo tanto la cantidad de adsorbente retenido disminuye siendo un proceso controlado por la entropía (Saha y Chowdhury, 2011).

A partir del valor de ΔH se puede indicar cuál es el mecanismo que controla el proceso de adsorción. Valores de ΔH comprendidos entre 2.1-20.9 kJ mol⁻¹ corresponden a procesos de físi-sorción y 80-200 kJ mol⁻¹ representan a un comportamiento típico de quími-sorción (Saha y Chowdhury, 2011; Crini y Badot 2008). Teniendo en cuenta los resultados reportados en la Tabla 5-6 y lo discutido en el análisis de la variación del pH_{IEP} después de la adsorción (sección 5.2.5) y de los espectros FTIR-ATR (sección 5.2.6), en los cuales no se observaron cambios estructurales del material, se puede concluir que el proceso de adsorción es de naturaleza fisicoquímica, no pudiendo asignar un proceso puramente físico o químico.

Resultados similares se han reportado para la remoción de colorantes sintéticos usando diferentes adsorbentes de bajo costo (Saha y Chowdhury, 2011)

Resultados de proceso espontáneo y favorable ($\Delta G < 0$), exotérmico ($\Delta H < 0$) y ΔS negativa fueron reportados para: i) la adsorción de Reactive Red 189 usando esferas de quitosano reticulado con Epiclorhidrina, en este caso ΔH fue -52.9 kJ.mol⁻¹ (Chiou and Li 2003). ii) adsorción del colorante azoico metil naranja usando alúmina funcionalizada con quitosano sin reticular, para este caso ΔH fue -54.53 kJ.mol⁻¹ y ΔS fue -138.7 J.mol⁻¹.K⁻¹ (Zhang, J y col., 2012).

5.2.9. Cinéticas de Adsorción Matriz Bio-Compuesta

Se realizaron regresiones no lineales para testear distintos modelos cinéticos de adsorción; los resultados se presentan en la Tabla 5-7. Analizando la bondad del ajuste según los parámetros estadísticos determinados, el modelo de Ps. 2 orden fue el que mejor ajustó los resultados experimentales.

En la Fig. 5-14 se muestran los valores experimentales y el ajuste para los dos pH estudiados a distintas concentraciones iniciales (C_0) de colorante. Con frecuencia se ha usado el modelo de Ps.2 para explicar mecanismos de adsorción donde se implica mecanismos de quimisorción, siendo k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) es la constante cinética de adsorción de segundo orden (Ho y McKay, 1999). En la Tabla 5-7 se observa que el valor para k_2 disminuye cuando aumenta la C_0 de colorante, esto puede atribuirse que a

C_0 altas existe una mayor competencia de las moléculas de colorante por los sitios activos de la superficie del material adsorbente, en contraste a concentraciones bajas la competencia por los sitios activos del adsorbente es baja aumentando la velocidad en el proceso de adsorción (Zhang y col., 2014). Zhang y col., (2012) encontraron que para la adsorción de metil naranja usando alúmina recubierta con QS sin modificar el modelo que mejor ajustó la cinética de adsorción fue el ps.2

Tabla 5-7. Parámetros de las cinéticas de adsorción determinados a partir de regresiones no lineales. Partiendo de concentraciones iniciales (C_0) de colorante de 100 y 200 mg.L⁻¹

MODELO		pH=2		pH=4	
		100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹
Ps. 1 orden	Q_e	107.3	184.5	97.72	166.3
	k_1	5.31	0.44	6.42	4.07
	χ^2	19.4	195	16.38	116
	R^2	0.814	0.847	0.884	0.842
	MAPE	0.28	1.13	0.08	0.06
Ps. 2 orden	Q_e	111	197.7	100.7	174.8
	k_2	0.1	0.03	0.46	0.04
	χ^2	2.24	46.13	2.93	27
	R^2	0.976	0.924	0.943	0.934
	MAPE	0.25	0.02	0.01	0.02
Elovich	β	0.16	0.06	0.21	0.07
	$\alpha \times 10^5$	560	2.16	6070	3.84
	χ^2	17.9	45.1	4.44	51.14
	R^2	0.805	0.923	0.914	0.886
	MAPE	0.06	0.18	0.06	0.27
Difusión intrapartícula	k_{D1}	29.96	51.81	17.51	47.76
	C_1	73.34	108.3	74.6	96.09
	χ^2	8.25	2.55	2.23	36.19
	R^2	0.906	0.993	0.946	0.889
	MAPE	2.06	0.25	1.12	0.17
	k_{D2}	0.23	10.46	2.45	3.23
	C_2	109.1	160.9	92.95	163.2
	χ^2	0.04	3.94	0.315	0.679
	R^2	0.869	0.956	0.939	0.925
	MAPE	0.7	0.96	0.1	0.2
MSR-DCK	$k \times 10^{-2}$	6.89	2.16	8.96	2.30
	τ	0.013	0.037	0.052	0.036
	χ^2	38.75	147	20.14	89.9
	R^2	0.902	0.858	0.813	0.801
	MAPE	8.13	11.15	11.46	10.9

Unidades de los parámetros usados en los modelos de cinética de adsorción

Q_e [mg.g⁻¹] k_1 y k_2 [h⁻¹] β [g.mg⁻¹] α [mg.g⁻¹.h⁻¹] k_{D1} y k_{D2} [mg.(g.h^{0.5})⁻¹] k [L.mg⁻¹.h⁻¹] τ [h]

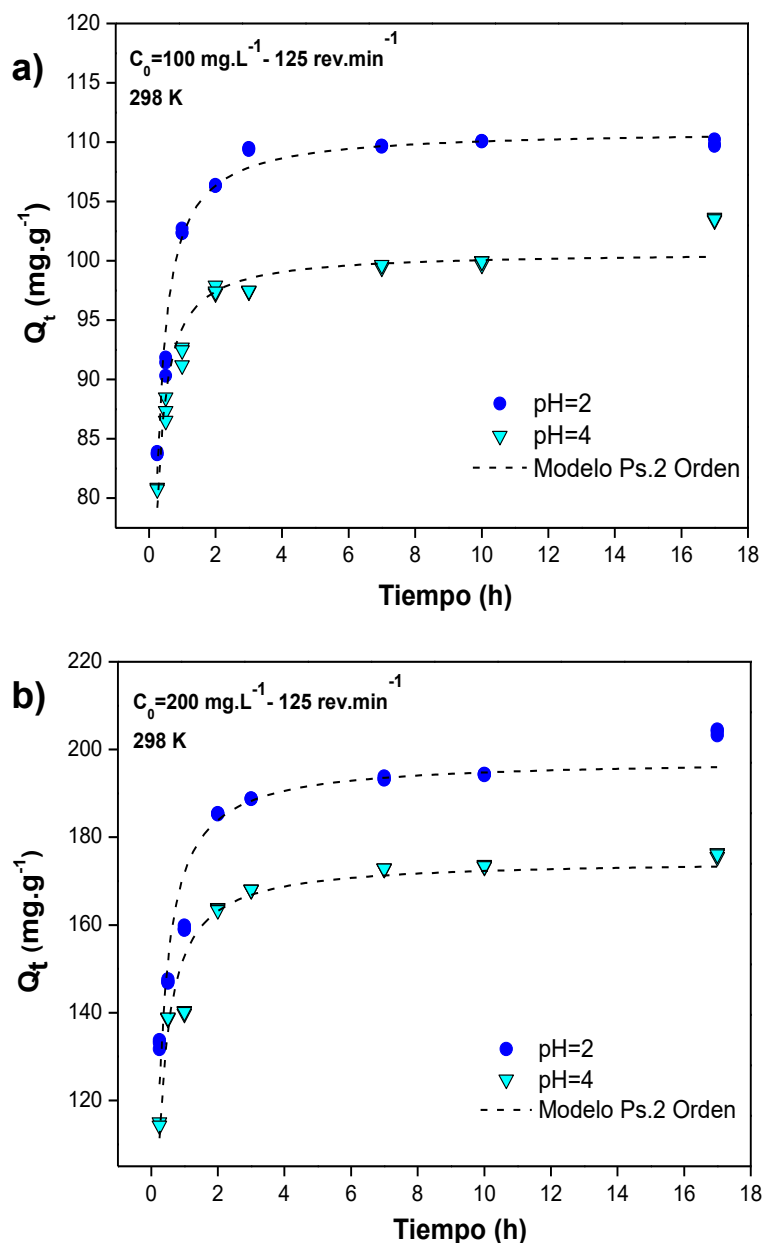


Figura 5-14. Cinéticas de adsorción de RR195 usando matiz bio-compuesta de pellet mineral-quitosano reticulado a diferentes pH y concentraciones iniciales (C_0) de colorante: **a)** 100 mg.L^{-1} , **b)** 200 mg.L^{-1} . En línea punteada se presenta ajuste no lineal usando el modelo Ps.2 Orden

5.2.10. Efecto de Iones Competitivos en el Proceso de Adsorción

En la industria textil el uso de diferentes sales inorgánicas ayuda a acelerar y/o aumentar la fijación de los colorantes sobre las fibras; de esta forma se disminuye la barrera eléctrica entre la celulosa por ejemplo y los colorantes aniónicos (Carneiro y col., 2004). Dentro de los iones más frecuentes se encuentran: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (Radovic y col., 2014; Zhu y col., 2016; Zhu, Jiang, y Xiao 2010). Los experimentos se realizaron con cuatro concentraciones diferentes de iones inorgánicos: 5, 15, 30 y 60 mmol.L^{-1} con el objetivo de conocer si los iones presentes disminuyen el proceso de adsorción o si la

matriz bio-compuesta es selectiva. En la Fig.5-14 se muestran los resultados obtenidos en el cual se evidencia que la presencia de iones reduce el %RM; el orden creciente de afectación es: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$. Resultados similares han sido reportados por Zhu y col., (2010) para la adsorción del colorante azoico Metil Naranja usando un composite de quitosano/caolin/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Debe destacarse que según lo reportado por estos autores para el caso del Cl^- el %RM no superó el 40% usando una concentración inicial de 20 mg.L^{-1} de colorante y 10 mmol.L^{-1} de Cl^- según los resultados obtenidos (Fig. 5-15) el uso de las PQO removió hasta más de un 50 % de colorante en todo el rango de concentraciones de Cl^- ensayado.

La razón por la cual el SO_4^{2-} es el ión que más afecta el proceso de adsorción es por su alta electronegatividad generando fuertes interacciones electrostáticas entre el sulfato y los grupos funcionales aminos libres del bio-composite. Similares resultados se han reportado usando otros tipo de materiales adsorbentes como matrices poliméricas de poliestireno y poliacrilato para la adsorción del colorante azoico reactivo Naranja G (Zhu y col., 2016).

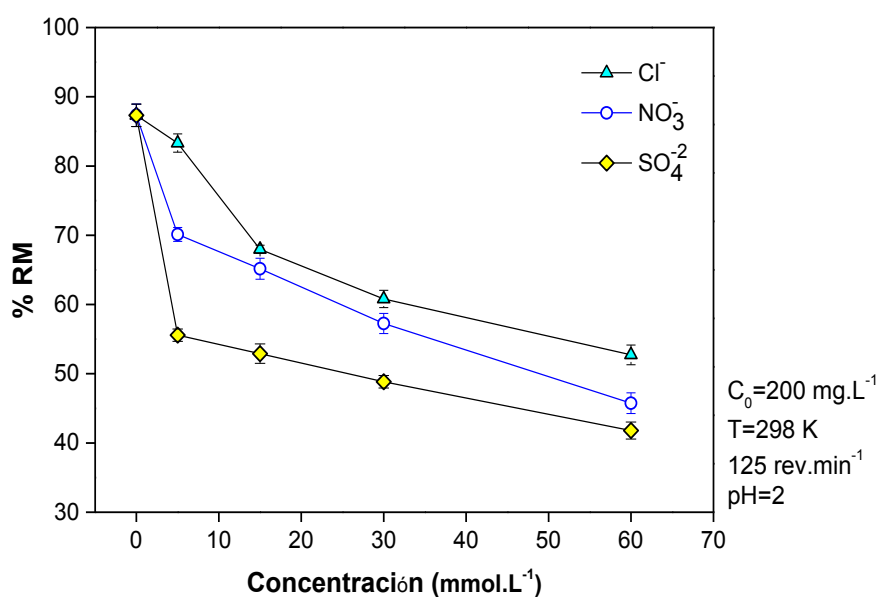


Figura 5-15. Efecto de iones competitivos en el proceso de adsorción de Reactive Red 195 usando matriz bio-compuesta de pellet mineral-quitosano modificado

5.2.11. Desorción y regeneración de la matriz bio-compuesta.

En la Fig. 5-16 se muestran los resultados obtenidos realizando tres ciclos de adsorción partiendo de una $C_0=200 \text{ mg.L}^{-1}$ a $\text{pH}=2$ y dos ciclos de desorción a $\text{pH}=12$. Se evidenció que el proceso de desorción es eficiente en las condiciones ensayadas logrando la regeneración de la PQO. En la desorción, el pH alcalino produce la desprotonización de los grupos aminos generando que las interacciones electrostáticas entre el quitosano y el colorante disminuyan. En el segundo y tercer ciclo de adsorción

se alcanzó una capacidad de adsorción en el equilibrio (Q_e) de 182.9 (DE=0.04) y 122.5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (DE=0.18), respectivamente; esto indica que existió una reducción del 5.5% y 36.6 % en la capacidad de adsorción del material con respecto a la exhibida en el primer ciclo de adsorción; por otro lado el %RM alcanzado después del 3 ciclo de adsorción fue de 52.4% (DE=0.08). Estos resultados indican que la matriz bio-compuesta pellet cerámico-quitosano reticulado con ácido oxálico (PQO) es un material que puede ser sometidos a la regeneración y reutilización para la adsorción del RR195.

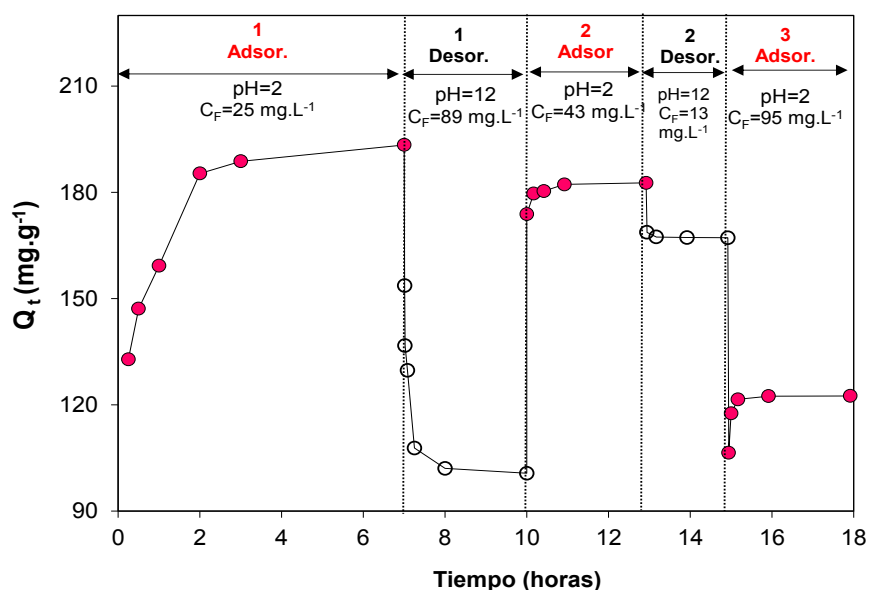


Figura 5-16. Ciclos de adsorción/desorción de RR195 usando la matriz bio-compuesta

5.3. CONCLUSIONES PARCIALES

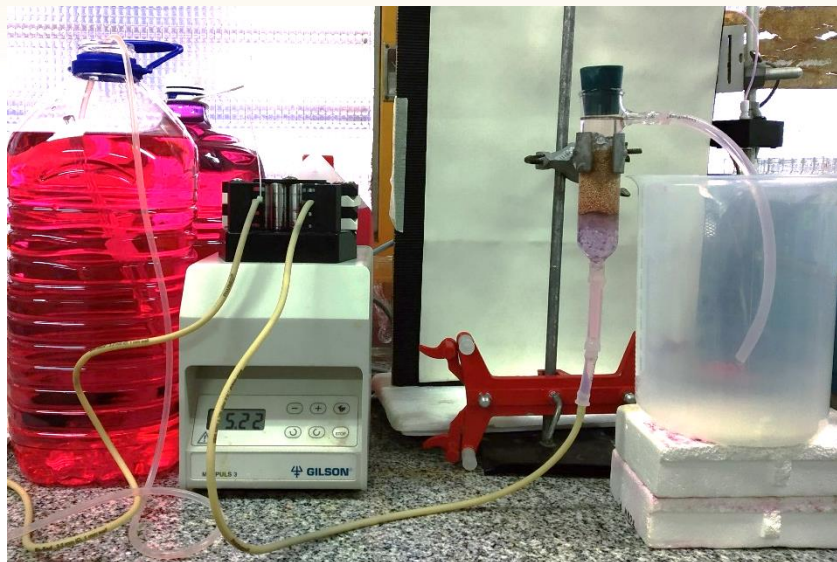
A partir de los resultados obtenidos en el presente capítulo se puede concluir:

- Fue posible desarrollar un pellet cerámico conteniendo alúmina para la inmovilización del quitosano. La reacción del ácido oxálico con la alúmina generó el compuesto alúmina (III) oxalato, el cual interactúa electrostáticamente con el quitosano reticulado iónicamente generando la película del bio-polímero alrededor del pellet cerámico. Este resultado se logró por medio del análisis de los resultados microestructurales, los espectros FTIR-ATR y los difractogramas de Rayos X.
- Se comprobó la presencia de quitosano reticulado en la matriz bio-compuesta a partir de las distintas técnicas de análisis. Además se analizó el efecto de la reticulación iónica generada por los iones oxalato por medio de ensayos de adsorción en sistemas tipo batch. Los resultados indicaron que el material desarrollado es capaz de adsorber el colorante Rojo Reactivo 195 (RR195) a pH altamente ácidos, aumentando la efectividad de adsorción del quitosano sin modificar.

- Se obtuvieron las diferentes isotermas de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas. A partir del análisis estadístico se logró concluir que el modelo que mejor describe el fenómeno es Langmuir. A partir de esto se pudo calcular la capacidad máxima de adsorción (Q_m) siendo 367 mg.g^{-1} a 318 K y $\text{pH}=2$; este resultado posiciona a la matriz bio-adsorbente desarrollada como el mayor material adsorbente para la remoción del RR195.
- Los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso de adsorción del colorante usando la matriz bio-compuesta es exotérmico ($\Delta H < 0$), espontáneo y favorable ($\Delta G < 0$). Siendo $\Delta S < 0$ se puede afirmar que la aleatoriedad del proceso disminuye en la interfase sólido-solución de colorante durante la adsorción, hay un ordenamiento de las moléculas de colorante alrededor del adsorbente.
- Teniendo en cuenta valores de ΔH comprendidos entre $20\text{-}80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no corresponden a un mecanismo puramente físico o químico, se puede indicar que el mecanismo de adsorción es de tipo fisicoquímico.
- A partir del análisis de los espectros FTIR-ATR y potencial-Z (punto isoelectrico) después de la adsorción se puede indicar que existe presencia de interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno entre el colorante y la matriz bio-adsorbente.
- A partir de la cinética de adsorción se puede afirmar que el material desarrollado tiene buenas propiedades de adsorción en condiciones ácidas ($\text{pH}=2$), por ejemplo para una concentración inicial de colorante de 200 mg.L^{-1} el porcentaje de remoción (%RM) fue 87.32% ($\text{DE}=0.28$) y la capacidad de adsorción fue 204 mg.g^{-1} ($\text{DE}=0.65$) a las 17 h. Además el modelo que mejor ajusto según el análisis estadístico fue el de Pseudo segundo orden.
- Se logró comprobar el efecto de diferentes iones competitivos observando que el ión que más afecta el proceso de adsorción es el sulfato; con este ión se obtuvo un % RM entre $40\text{-}50 \%$. Por otro lado concentraciones bajas del ión cloruro no afectaron significativamente el %RM, resultado valores mayores al 80% .
- A partir de los ensayos de desorción y regeneración del material adsorbente se puede concluir que el material puede ser sometido a múltiples etapas (2 desorciones, 3 adsorciones), conservando buena capacidad adsorbente ya que en el tercer proceso de adsorción la capacidad en el equilibrio fue de 122.64 mg.g^{-1} ($\text{DE}=0.18$) y el %RM fue de 52.36% ($\text{DE}=0.08$).

Capítulo 6

**ENSAYOS CONTINUOS DE ADSORCIÓN EN
COLUMNAS DE LECHO FIJO USANDO MATRICES
BIO-COMPUESTAS DE QUITOSANO RETICULADO
IÓNICAMENTE/PELLETS CERÁMICOS**



ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNAS DE LECHO FIJO USANDO MATRICES BIO-COMPUESTAS DE QUITOSANO RETICULADO IÓNICAMENTE/PELLETS CERÁMICOS

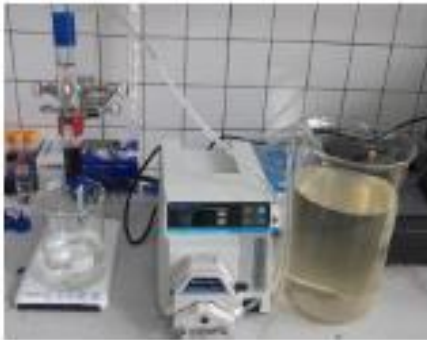
6.1. INTRODUCCIÓN

6.1.1. Ensayos continuos de adsorción en columna de lecho fijo

La adsorción es una de las técnicas más empleadas en la remoción de colorantes, como se ha discutido, la simplicidad del diseño y facilidad de operación (Belkacem y col., 2008) hace que esta técnica sea ampliamente utilizada. Existen dos tipos de procesos de adsorción. Por un lado los procesos discontinuos o ensayos tipo *batch* que proporcionan conocimiento sobre la selectividad, capacidad de adsorción y naturaleza del proceso del material adsorbente con respecto al adsorbato. A nivel experimental son sencillos de realizar y proporcionan información que puede ser útil para el diseño de sistemas más complejos. Sin embargo, si se piensa en un escalado industrial, podrían no reflejar una situación real. Los ensayos tipo *Batch* presentan algunas limitaciones a nivel de industrial; entre éstas se pueden mencionar la capacidad de tratar volúmenes reducidos de efluente, la necesidad de algún paso posterior que conlleve a la separación del adsorbato, la dificultad para regenerar el adsorbente debido a que se debe separar del medio líquido para posteriormente someterlo a un proceso de desorción (Pedrosa Xavier y col., 2018).

Por otra parte los ensayos continuos o dinámicos permiten la posibilidad de estudiar los procesos de adsorción con una visión más macroscópica del proceso. Dentro de los estudios continuos se encuentran los ensayos en columna de lecho fijo donde las moléculas de adsorbato (en nuestro caso colorante) establecen un proceso de transferencia de masa permanente entre la fase móvil que contiene las moléculas de adsorbato y la fase fija (material adsorbente). En estos procesos a medida de que el tiempo de ensayo progresa se satura la fase fija, a diferencia de los ensayos discontinuos en los cuales el proceso finaliza cuando se alcanza el equilibrio entre las moléculas de colorante y el material adsorbente (Castellar Ortega y col., 2013).

Industrialmente el tratamiento de efluentes se realiza usando columnas de lecho fijo debido a la practicidad y la posibilidad de tratar altos volúmenes de agua residual (Worch, 2012).



Escala laboratorio



Escala industrial

Figura 6-1. Montajes para realizar ensayos continuos de adsorción en columna de lecho fijo a escala laboratorio e industrial.

Para el estudio de los procesos de adsorción por medio de una columna de lecho fijo hay que tener en cuenta que existen diferentes fenómenos que deben tenerse en cuenta como la transferencia de masa, propiedades del flujo del fluido y el comportamiento de los sistemas de adsorción en equilibrio (Hadi y col., 2011). Los factores mencionados hacen que en la columna, la saturación del adsorbente progrese en función del tiempo y también en función de la coordenada espacial de la columna.

El comportamiento del proceso de adsorción en una columna de lecho fijo en relación a la concentración del adsorbato y el tiempo se muestra en la Fig.6-2. La curva representada se denomina curva de ruptura y se obtiene a partir de la relación normalizada entre la concentración del contaminante (adsorbato) a un tiempo determinado (C_t) en la corriente de salida de la columna (efluente) con respecto a la concentración del adsorbato (C_0) en la corriente que ingresa a la columna, en función del tiempo o del volumen del efluente circulado por la columna.

En la Fig.6-2 se puede ver cómo al inicio de la operación de una columna, la mayor parte de la transferencia de masa se produce cerca de la entrada del lecho, es decir, cuando el fluido se pone en contacto con el adsorbente. A medida que transcurre el tiempo, la corriente a tratar avanza en la columna, y el soluto es adsorbido por el material sólido. El adsorbente próximo a la entrada se satura gradualmente, y luego, la mayor parte de la transferencia ocurre lejos de la entrada. La región donde ocurre el cambio más importante de concentración, es la llamada zona de transferencia de masa (sigla del inglés Mass Transfer Zone, MTZ) esta zona es la que separa la zona activa del adsorbente de la zona de saturación. Siguiendo la línea de avance en la dirección del

flujo, la adsorción continúa hasta alcanzar la capacidad máxima del adsorbente. Cuando la zona de adsorción alcanza el final de la columna, la concentración del adsorbato en el efluente comienza a incrementarse gradualmente. La columna queda completamente saturada o “agotada” cuando a la salida la concentración del adsorbato alcanza el valor de la concentración de entrada. (Treyball, 1988).

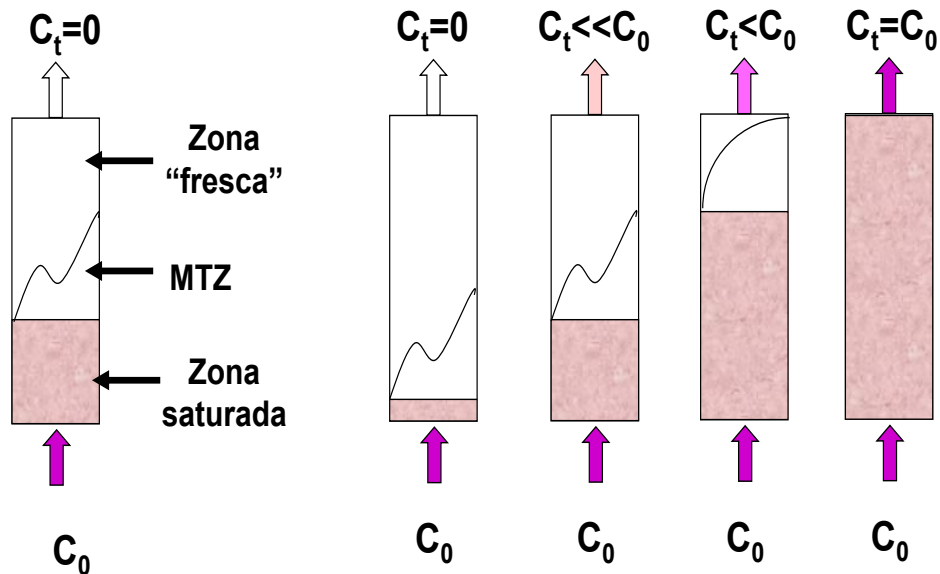
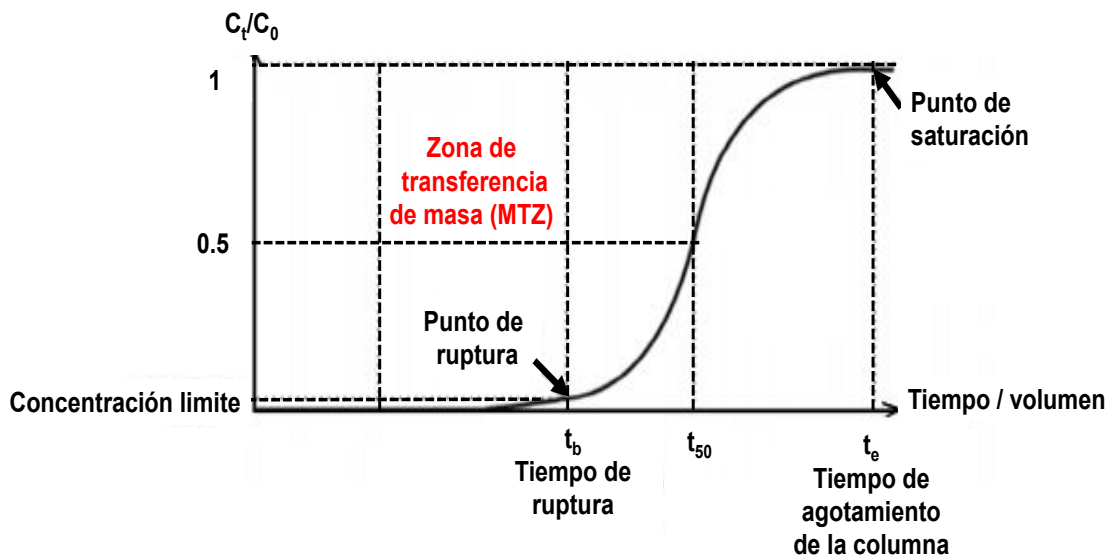


Figura 6-2. Representación esquemática de la evolución de la zona de transferencia en una columna en función del tiempo

Según la Fig.6-2 se denomina punto de ruptura al valor máximo en la concentración

del adsorbato (C_b) que se puede permitir a la salida de la columna, y el tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se denomina tiempo de ruptura (t_b) para cada una de las condiciones de operación de la columna. Tal como se evidencia en la Fig.6-2, los resultados experimentales generan una curva con forma de S; la tendencia sigmoidea confirma que la adsorción de los contaminantes es favorable. En la curva de ruptura la pendiente es el resultado de tres factores: (i) El tipo de isoterma de equilibrio en la adsorción, (ii) el efecto de la transferencia de masa del adsorbente en la columna y (iii) la influencia del efecto de transferencia axial (Borba y col., 2008b).

Varios parámetros pueden afectar la eficiencia de los procesos en la columna. entre éstos se encuentra la naturaleza del adsorbente, la altura del empaquetamiento del adsorbente, la concentración del adsorbato en la corriente que ingresa a la columna, el pH del medio y el caudal volumétrico (Pedrosa Xavier y col., 2018).

El tratamiento matemático riguroso del proceso de adsorción se basa en la resolución de la ecuación diferencial del balance de masa para un lecho fijo en la columna la cual se describe por medio de la Ec.6-1.

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (6-1)$$

donde D_L es el coeficiente de dispersión axial ($m^2 \cdot s^{-1}$), v es la velocidad intersticial (velocidad superficial en la zona libre del lecho), C es la concentración de adsorbato en solución (g adsorbato/ m^3 de fluido), z es la coordenada axial (cm), t es el tiempo (s), ε es la porosidad de la columna, ρ_P es la densidad de las partículas de adsorbente y q es la concentración del colorante en el adsorbente sólido ($mg \cdot g^{-1}$). $\frac{\partial q}{\partial t}$ representa la velocidad de adsorción del colorante en el sólido adsorbente y $\frac{\partial C}{\partial z}$ es la variación de la concentración de colorante en la corriente líquida en sentido axial en la columna.

En la Ec.6-1 los diferentes términos representan:

- $v \frac{\partial C}{\partial z}$: transferencia convectiva de masa
- $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$: dispersión axial
- $(1 - \varepsilon) \rho_P \frac{\partial q}{\partial t}$: velocidad de adsorción del colorante en el sólido
- $\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}$: variación de concentración de colorante en el líquido con el tiempo

Las condiciones iniciales (Xu y col., 2013) para la columna sin presencia de adsorbato a $t=0$ y las de contorno en la entrada de la columna al ser sometida a una función escalón en la concentración de adsorbato y a la salida están dadas por :

$$t = 0 \rightarrow C(z, t) = 0,$$

$$t = 0 \rightarrow q(z, t) = 0$$

$$z = 0 \rightarrow C(0, t = 0) = 0, C(0, t > 0) = C_0$$

$$z = Z \rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

siendo Z la altura de la columna. Si se excluye el efecto de dispersión axial, el término en D_L se hace cero requiriendo una expresión que relacione adecuadamente la velocidad de adsorción ($\partial q / \partial t$) con C o q. (Chu, 2010).

Como se comentó anteriormente el comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se puede describir en términos de la evaluación de la curva de concentración del efluente vs. tiempo (curva de ruptura). La forma de esta curva está determinada por la isoterma de equilibrio que gobierna el proceso, además está influenciada por los procesos de transporte en la columna y adsorbente.

Para caracterizar el funcionamiento experimental de los procesos de adsorción de una columna de lecho fijo se representan las curvas de ruptura y se utilizan distintas ecuaciones matemáticas con el fin de describir los fenómenos asociados a los procesos de adsorción. En este trabajo de tesis se usarán los modelos de Bohart-Adams, Thomas, Yan, Yoon-Nelson y tiempo de servicio de una altura de lecho (BDST, *Bed Depth Service Time*). El uso de estos modelos permite obtener parámetros los cuales son útiles para obtener variables de diseño a escala industrial.

6.2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente capítulo son:

- Usar las matrices bio-compuestas de quitosano reticulado iónicamente/pellet cerámico como material adsorbente en una columna del lecho fijo para la adsorción del colorante Rojo Reactivo 195 (RR195).
- Evaluar diferentes parámetros para caracterizar la eficiencia del material adsorbente en la columna de adsorción tales como la altura del empaquetamiento del adsorbente, la concentración de entrada del colorante y el caudal volumétrico.
- Utilizar diferentes ecuaciones para describir el comportamiento de la columna. Cada uno de los modelos se evaluará por medio de criterios estadísticos después de aplicar las correspondientes regresiones.

6.3. MATERIALES Y MÉTODOS

6.3.1. Ensayo continuo de adsorción en columna de lecho fijo

El ensayo experimental a escala laboratorio consistió en usar como material adsorbente las matrices bio-compuestas de quitosano reticulado iónicamente/Pellet cerámicos (PQO) obtenidos, caracterizados y evaluados con respecto a la capacidad de adsorción en sistemas *batch* en el Capítulo 5. Como adsorbato se usó una solución de colorante RR195 a pH=2 que se conectó a una columna de vidrio por medio de una manguera de silicona. El diámetro interno de la columna de vidrio fue de 2.15 cm y la altura total de 14.297 cm empaquetada con PQO como material adsorbente. Como material inerte se usaron perlas y lana de vidrio que se colocaron en la parte inferior de la columna. El caudal se controló con una bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 (Francia); en la Fig.6-3 se muestra el montaje experimental.

Se analizaron distintas condiciones operativas para evaluar el funcionamiento de la columna de adsorción. La Tabla 6-1 muestra las diferentes condiciones de ensayo, que incluyen cambios en la concentración de alimentación de colorante (C_0), en la altura del empaquetamiento (Z) de la columna y en el caudal volumétrico (F). Se tomaron muestras a la salida de la columna a tiempos regulares y se determinó la concentración de colorante.

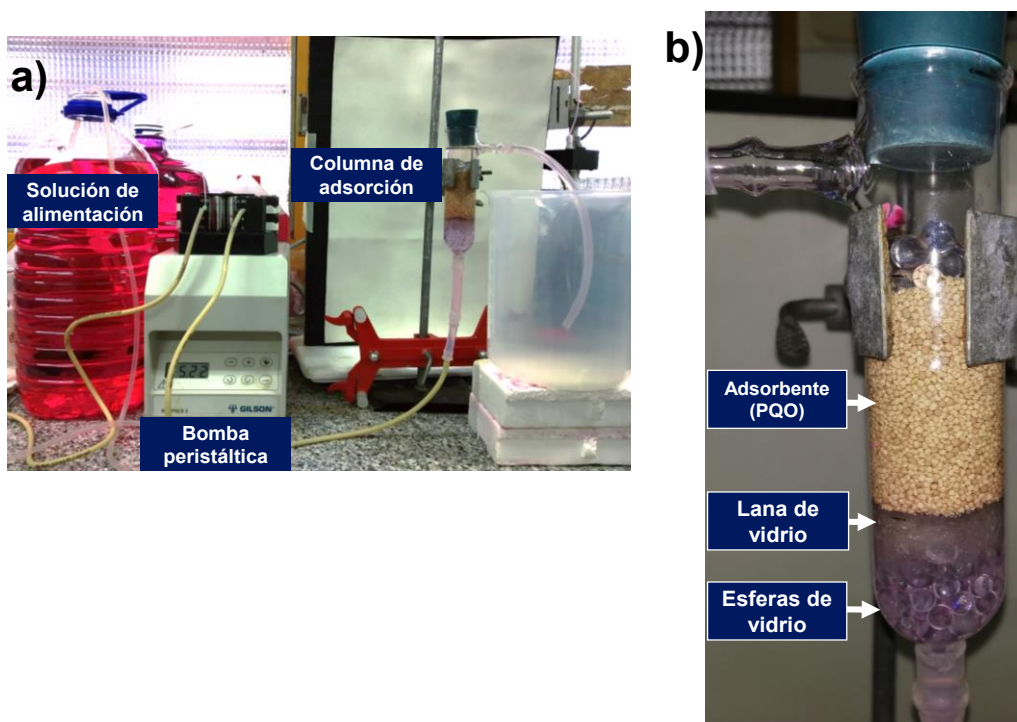


Figura 6-3. a) Montaje experimental utilizado para realizar ensayos de adsorción en columna de lecho fijo; b) esquema de empaquetamiento del material adsorbente (matriz bio-compuesta quitosano reticulado/pellet cerámico (PQO)) y relleno inerte

Tabla 6-1. Condiciones experimentales para evaluar la efectividad de adsorción de la columna de lecho fijo

Z (cm)	F (mL.min ⁻¹)	C ₀ (mg. L ⁻¹)
1.0	3.0	10
2.5	3.0	10
5.0	3.0	10
5.0	3.0	15
5.0	3.0	25
5.0	6.0	10
5.0	9.0	10

6.3.2. Análisis de los experimentos de adsorción en columna de lecho fijo

Para evaluar el rendimiento operacional de una columna de adsorción se debe tener en cuenta la curva de ruptura que se obtiene de la gráfica C_t/C_0 en función del tiempo (t) siendo C_t y C_0 son la concentraciones del colorante RR195 en la corriente líquida tanto a la salida como a la entrada respectivamente de la columna. Basándose en la curva de ruptura obtenida se determina la respuesta dinámica de una columna de adsorción (Futalan y col., 2011; Han y col., 2009).

La masa total (J_t) de colorante adsorbido por el material sólido PQO de la columna, es igual al área bajo la curva de ruptura; este valor se expresa en mg y se determina según la Ec.6-2:

$$J_t = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t_{total}} C_{ad} dt \quad (6-2)$$

donde C_{ad} (mg.L⁻¹) es la concentración de colorante adsorbido en el material y se determina por medio de la diferencia $C_0 - C_t$, F es la el caudal volumétrico (mL.min⁻¹) y t_{total} es el tiempo total de proceso (min) , 1000 corresponde al factor de corrección de unidades.

La capacidad de adsorción experimental de la columna (q_e) (mg.g⁻¹), es la masa de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente utilizado. Se calcula mediante la Ec.6-3, donde M es la masa total del adsorbente usado en el empaquetamiento de la columna. Para este caso se toma en cuenta la cantidad de biopolímero activo en el proceso de adsorción (1.7%) adherido a los pellets cerámicos.

$$q_e = \frac{J_t}{M} \quad (6-3)$$

La cantidad total de colorante RR195 que circuló por la columna (W ; mg) se calculó mediante la Ec. 6-4:

$$W = \frac{C_0 F t_{total}}{1000} \quad (6-4)$$

El porcentaje de remoción (%RM_c) logrado por la columna de lecho fijo se determinó según la Ec.6-5

$$\%RM_c = \frac{J_t}{W} \times 100 \quad (6-5)$$

La porosidad (ϵ) del lecho relleno se determinó usando la Ec.6-6

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{\rho_L}{\rho_P} \right) = 1 - \left(\frac{M_{PQO}}{V_{PQO} \rho_P} \right) \quad (6-6)$$

donde ρ_L es la densidad del lecho (masa de partículas/Volumen de la columna vacía), ρ_P es la densidad de una partícula (matriz bio-adsorbente), M_{PQO} y V_{PQO} son la masa y volumen del lecho relleno, respectivamente. ρ_P se calculó usando un picnómetro de vidrio especial para determinar densidades en sólidos (Fig.6-4); este método consiste en:

1. Tomar la masa de una muestra sólida, en este caso se usó 5.0 g de PQO: M_1 .
2. Introducir la muestra en un picnómetro de vidrio, taparlo y registrar su masa: M_2
3. Rellenar el picnómetro que tiene la muestra sólida con agua destilada. Colocar el tapón y secar el exceso de agua liberada en el exterior del picnómetro, registrar la masa: M_3
4. Realizar una nueva pesada del picnómetro lleno únicamente con agua destilada enrasado y seco: M_4

El cálculo de ρ_P consiste en determinar el volumen de agua desplazada (V_{desp}) luego de realizar el anterior procedimiento, teniendo en cuenta que la densidad de agua a 20 °C es 1g.mL⁻¹, el volumen de las partículas (V_P) equivale al V_{desp} , dicho volumen es igual a la masa de agua desplazada (M_{desp}), por ende:

$$M_{desp} = M_1 + M_4 - M_3 \quad (6-7)$$

asumiendo que $M_{desp} = V_{desp} = V_P$, resulta :

$$\rho_P = \frac{M_1}{V_P} \quad (6-8)$$

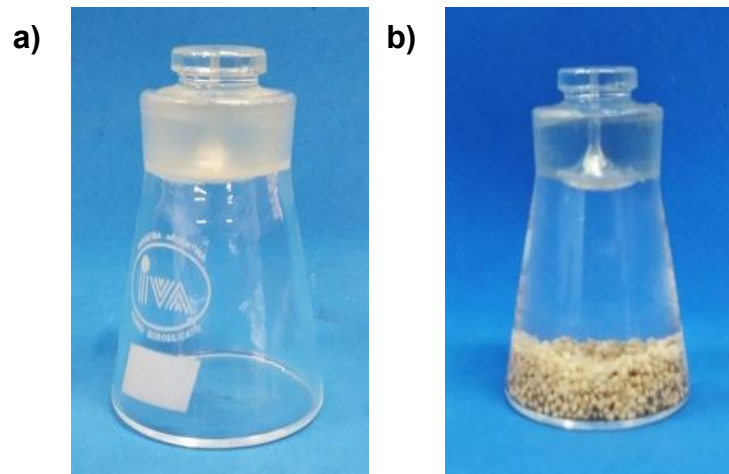


Figura 6-4. a) Pícnometro usado para la determinación de la densidad de las partículas sólidas. b) Pícnometro con la muestra y agua

6.4. RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Se realizaron ensayos dinámicos usando una columna de lecho fijo empleando como material adsorbente la matriz bio-compuesta quitosano reticulado/pellet cerámico (PQO); en estos ensayos se evaluó la dependencia del proceso de adsorción con respecto a diferentes parámetros como: (i) altura del empaquetamiento, (ii) concentración inicial de colorante y (iii) caudal volumétrico. Con los resultados obtenidos se construyeron las correspondientes curvas de ruptura (Fig. 6-5).

Teniendo en cuenta las curvas de ruptura, se determinó la masa total de colorante adsorbido por el adsorbente (J_t , Ec.6-2), la capacidad de adsorción experimental de la columna (q_e , Ec.6-3), la cantidad total de colorante que circuló por la columna (W , Ec.6-4) y el porcentaje de remoción logrado por la columna ($\%RM_c$, Ec.6-5). Estos resultados se muestran en la Tabla 6-2.

Para estudiar el efecto de la altura del empaquetamiento del material adsorbente, se ensayaron tres alturas del lecho de PQO, para cada uno de estos casos se determinó la porosidad (ϵ); la metodología se explicó en la sección 6.3.2 y los resultados de ϵ se muestran en la Tabla 6-3.

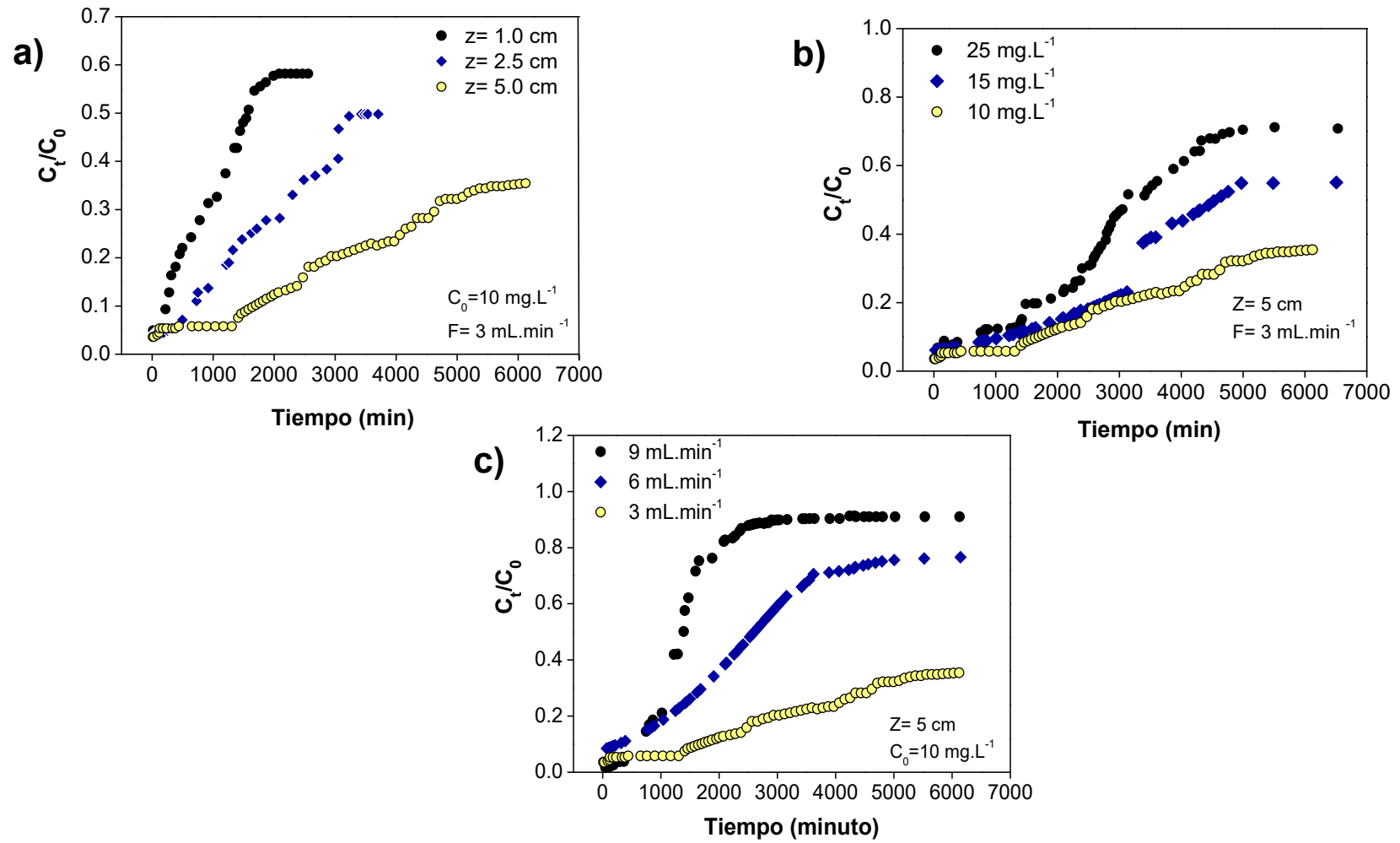


Figura 6-5. Curvas de ruptura para la adsorción del colorante RR195 a pH=2. **a)** Efecto de la longitud del empaquetamiento (Z) del adsorbente (PQO); **b)** Efecto de la concentración de alimentación (C_0); **c)** Efecto del caudal volumétrico (F)

Tabla 6-2. Parámetros experimentales obtenidos para evaluar la *performance* de la columna de lecho fijo conteniendo partículas de la matriz bio-compuesta quitosano reticulado/pellet cerámico (PQO)

C_0	Z	F	M_{PQO}	M_{QR}	Área Integral	t	J_t	q_e	W	% RM_C
10	1.0	3	10.359	0.176	15569.2	2559.0	46.71	265.22	76.77	60.84
10	2.5	3	21.177	0.360	26488.2	3706.0	79.46	220.73	111.18	71.47
10	5.0	3	47.354	0.805	49094.8	6121.8	147.28	182.96	183.65	80.20
15	5.0	3	47.129	0.801	66224.4	6507.0	198.67	247.97	292.82	67.85
25	5.0	3	46.015	0.782	89819.9	6532.0	269.46	344.47	489.90	55.00
10	5.0	6	47.321	0.805	26448.3	6142.9	158.70	197.27	368.57	43.06
10	5.0	9	47.429	0.806	12947.6	6130.0	116.53	145.00	551.70	21.12

Unidades

Area integral:	[min.mg.L ⁻¹]	Masa quitosano reticulado:	M_{QR} [g]
Concentración inicial de colorante:	C_0 [mg.L ⁻¹]	Masa total colorante adsorbido:	J_t [mg] (Ec 6-2)
Caudal volumétrico:	F [mL.min ⁻¹]	Capacidad ads. experimental de la columna:	q_e [mg.g ⁻¹](Ec 6-3)
Tiempo :	t [min]	Cantidad total de colorante circulado:	W [mg] (Ec 6-4)
Altura del empaquetamiento:	Z [cm]	Porcentaje de remoción:	% RM_C (Ec 6-5)
Masa matriz bio-compuesta	M_{PQO} [g]		

Tabla 6-3. Resultados de porosidad de la columna de lecho fijo para distintas alturas de empaquetamiento. Los valores reportados corresponden al valor medio y entre paréntesis se informa intervalo de confianza al 95 %

Z (cm)	M _{PQO} (g)	v _{PQO} (cm ³)	ρ _L (g/cm ³)	ρ _P (g/cm ³)	ε
1.0	10.359 (0.643)	4.91	2.11 (0.07)		0.341 (0.005)
2.5	24.147 (0.239)	12.27	1.97 (0.18)	3.20 (0.08)	0.385 (0.04)
5.0	47.050 (0.589)	24.54	1.92 (0.07)		0.401 (0.007)

6.4.1. Efecto de la altura del empaquetamiento

Según los resultados de la Tabla 6-2 y partiendo de las curvas experimentales de ruptura de la Fig. 6-5a se puede analizar que el incremento de la altura (Z) (proporcionalmente la masa del adsorbente) genera mayores porcentajes de remoción (%RM_c), esto se debe a que el colorante está más tiempo en contacto con el material adsorbente. En la Tabla 6-2 se observa que para Z=5.0 cm se logró una remoción del 80.20%.

Al aumentar la altura de lecho, se produce un incremento de colorante retenido por la columna (J_t); además aumenta el tiempo de operación logrando que el lecho se sature en mayor tiempo debido al aumento de superficie activa (mayor cantidad de PQO) (Patel, 2019); el uso de más adsorbente implica que la capacidad de adsorción de la columna (q_e) disminuya de 265.22 a 182.96 mg.g⁻¹.

Con respecto a la altura del empaquetamiento Apiratikul y col., (2008) mencionaron un comportamiento similar a los resultados obtenidos en el presente trabajo, afirmando que a medida que se aumenta la altura de la columna se genera un descenso en capacidad de adsorción experimental (q_e) para la remoción de contaminantes.

Para el caso de colorantes Al-Deqs y col., (2009) obtuvieron el mismo comportamiento usando carbón activado para la adsorción de colorantes azoicos reactivos.

En la Fig. 6-5 se puede evidenciar en las curvas de ruptura la disminución de la pendiente al aumentar la altura del empaquetamiento. Esto genera una zona de transferencia de masa (MTZ) mayor, lo cual explica por qué en la condición de más carga de PQO en el lecho aumenta el proceso de remoción logrando %RM_c altos, esto se debe a la mayor área superficial del bio-sorbente, lo cual se traduce en mayor número de sitios de unión activos para la adsorción (Han y col., 2008 ; Vijayaraghavan y col.,

2004).

La Fig. 6-6 muestra la evolución de MTZ con respecto al tiempo para la mayor longitud de empaquetamiento ensayada (5 cm).

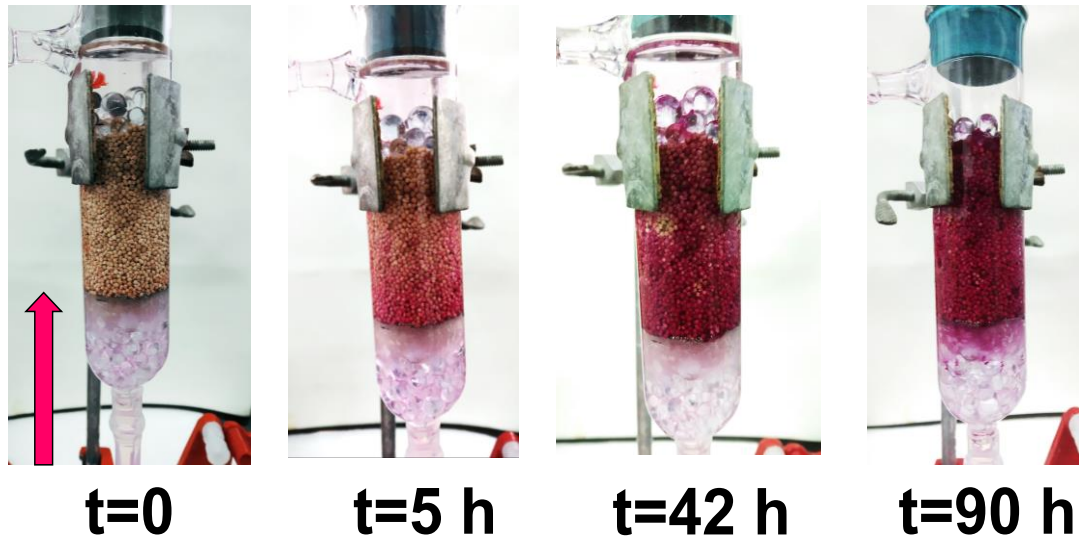


Figura 6-6. Evolución de la zona de transferencia de masa en la columna de lecho fijo para la adsorción del colorante RR195; condiciones de ensayo: longitud del lecho= 5 cm, caudal volumétrico= 3 mL.min⁻¹, concentración de la solución de alimentación = 10mg.L⁻¹

6.4.2. Efecto de la Concentración de alimentación

Otro parámetro evaluado fue la concentración de alimentación (C_0) de la columna de lecho fijo; para eso se experimentaron concentraciones de entrada $C_0 = 10, 15$ y 20 mg.L^{-1} de colorante RR195 dejando constante el caudal volumétrico ($F = 3 \text{ mL.min}^{-1}$) y la altura del empaquetamiento ($Z = 5.0 \text{ cm}$). La Fig. 6-5b muestra los resultados obtenidos con respecto a la curva de ruptura. Según los resultados de la Tabla 6-2 se puede establecer que la variación en la concentración es un factor importante. A medida que aumenta la concentración de colorante la MTZ se hace menor, esto ocurre debido a que los sitios activos del material adsorbente tienden a interactuar con los grupos sulfonatos del colorante saturándose más rápido. Al aumentar la concentración de alimentación de colorante se crea una mayor fuerza impulsora para superar la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida, consecuentemente los sitios activos para el proceso de adsorción se agotan (Patel, 2019). En conclusión al aumentar C_0 el tiempo de ruptura es menor, por esta misma razón el $\%RM_C$ desciende al aumentar la concentración de colorante.

Con respecto a la capacidad de adsorción de la columna (q_e), se observó que aumenta a medida que aumenta la concentración de colorante. Casos similares se

reportaron para la adsorción de Remazol Amarillo Reactivo y Remazol Negro Reactivo usando carbón activado (Al-Degs y col., 2009), azul de metileno usando polvo de hojas de árbol de fénix (Han y col., 2009) y Azul Directo 71 usando hidrogeles de quitosano reticulados con glutaraldehído (López-Cervantes y col., 2018), concluyendo que este fenómeno se puede atribuir a los sitios activos de adsorción que interactúan con las moléculas en condiciones saturantes de colorante (Han y col., 2009).

6.4.3. Efecto del caudal volumétrico de alimentación

Como último parámetro se evaluó el efecto en la variación del caudal volumétrico (F) en la alimentación de la columna. La Fig.6-5c muestra las curvas de ruptura obtenidas para los casos ensayados en los cuales se mantuvo constante la concentración inicial (C_0) de colorante en la alimentación y la altura (Z) del lecho fijo relleno con el material adsorbente.

Según los resultados obtenidos se puede observar que a medida que aumenta F la columna se satura más rápido, esto se debe a que el tiempo de contacto de la solución de colorante con el adsorbente es menor, por lo tanto no se genera un proceso eficiente de adsorción (Nausheen y col., 2017).

En base a los resultados se evidenció la reducción del $\%RM_C$ al aumentar F para $Z=5.0$ cm . Según la Tabla 6-2 cuando $F=9$ mL.min⁻¹ el $\%RM_C=21.12$, en contraste cuando $F=3$ mL.min⁻¹ el $\%RM=80.20$. Dicho comportamiento se explica por la velocidad de transferencia de masa que es directamente proporcional al aumento de F (Patel, 2019). Con F altos el tiempo de contacto con el adsorbente es menor, con bajos tiempos de ruptura y menores porcentajes de remoción porque se satura el adsorbente más rápido (Han y col., 2008; Patel, 2019).

Según los resultados descriptos las mayores remociones se alcanzan con tiempos de ruptura largos, los cuales se logran con mayores alturas de empaquetamiento, menores caudales y menores concentraciones del contaminante a la entrada de la columna.

A nivel general comparando los resultados de q_e de la Tabla 6-2 con diferentes trabajos de adsorción de colorantes usando columnas de lecho fijo, se puede afirmar que la matriz adsorbente de PQO es un material que exhibe buenas propiedades de remoción del colorante RR195 estando la q_e comprendida en el rango de 145- 265 mg.g⁻¹.

En la literatura se han reportado, diferentes valores de q_e para la adsorción de colorantes. Así en el caso del colorante aniónico Verde Claro usando cascarilla de trigo $q_e=22.54$ mg.g⁻¹ (Su y col., 2013), para el colorante Azul Directo 71 empleando

hidrogeles de quitosano reticulados con glutaraldehído se alcanzó un $q_e=63.56 \text{ mg.g}^{-1}$ (López-Cervantes y col., 2018); para la remoción de Azul de metileno por medio de polvo de hojas del árbol de Fénix se reportó un $q_e=134\text{mg.g}^{-1}$; en el caso de diferentes azo colorantes de grado alimenticio como el Rojo 40 FD&C, Amarillo 5 FD&C y Amarillo 6 FD&C la q_e fue de 44.1, 108.7 y 76.9 mg.g^{-1} , respectivamente usando como material esferas de vidrio recubiertas de quitosano (Vieira y col., 2014).

6.5. MODELOS MATEMÁTICOS PARA ANALIZAR LA CURVA DE RUPTURA

Los resultados experimentales de las curvas de ruptura obtenidos se analizaron teniendo en cuenta las ecuaciones de Bohart-Adams, Thomas, Yoo-Nelson, Yan y tiempo de servicio de una altura de lecho (BDST).

6.5.1. Modelo de Bohart-Adams

El modelo de Bohart-Adams considera que la interacción entre adsorbente/adsorbato puede ser representada por una expresión correspondiente a una cuasi reacción química según la Ec. 6-9, planteando una cinética de adsorción en la cual se incluye el coeficiente k_{BA} .

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{BA} C(q_0 - q) \tag{6-9}$$

La Ec.6-9 se puede representar en función de la concentración del colorante en el adsorbente (q) y la concentración del colorante en solución (C). En el equilibrio ($\partial q/\partial t=0$) se genera una relación donde $q=q_0$ constante para todos los valores de C (Fig. 6-7)

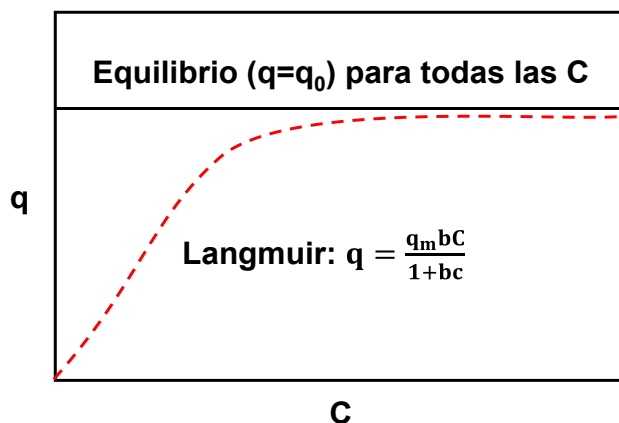


Figura 6.7. Isotermas de adsorción de equilibrio que muestran la relación constante en equilibrio($q=q_0$) y la isoterma de Langmuir

Despreciando la dispersión axial, la Ec. 6-1, considerando $q=q_0$ tiene solución analítica. De acuerdo a Bohart y Adams (1920) se obtiene:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\alpha_{BA})}{\exp(\alpha_{BA}) + \exp(\beta_{BA}) - 1} \quad (6-10)$$

donde:

$$\alpha_{BA} = k_{BA} C_0 \left(t - \frac{Z}{v} \right) ; \quad \beta_{BA} = \frac{k_{BA} \rho_p q_0 Z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$$

v es la velocidad intersticial, ε es la porosidad del lecho, Z es la altura de la columna, q₀ es la capacidad de adsorción de la columna por unidad de masa de adsorbente (mg g⁻¹).

En la solución planteada por Bohart-Adams en la Ec.6-10 se pueden realizar algunas simplificaciones (Cooney, 1999). Los dos términos exponenciales exp(α_{BA}) y exp(β_{BA}) son mayores que 1 por lo tanto éste se desprecia en el denominador de la Ec 6-10. La segunda simplificación consiste en asumir que t >> Z/v debido a que el tiempo que requiere el colorante en el proceso de adsorción, para salir de la columna (tiempo t), es mayor que el tiempo de residencia de la solución líquida entre la entrada y salida de la columna (dado por Z/v). Por lo tanto se desprecia Z/v en la expresión de α.

La Ec.6-10 se puede reescribir como:

$$\frac{C_0}{C} - 1 = \exp\left(\frac{k_{BA} \rho_p q_0 Z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) - k_{BA} C_0 t\right) \quad (6-11)$$

Aplicando logaritmo natural en cada miembro de la ecuación se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA} \rho_p q_0 (1-\varepsilon) Z}{\varepsilon v} - k_{BA} C_0 t \quad (6-12)$$

Si se asume que:

$$\rho_p q_0 (1 - \varepsilon) = \left(\frac{\text{masa adsorbente}}{\text{volumen adsorbente}} \right) \left(\frac{\text{masa adsorbato}}{\text{masa adsorbente}} \right) \left(\frac{\text{volumen adsorbente}}{\text{volumen lecho}} \right) = \frac{\text{masa adsorbato}}{\text{volumen lecho}} \quad (6-13)$$

resulta que ρ_pq₀(1 - ε) es igual a la capacidad dinámica de adsorción del lecho (N₀) expresada en mg adsorbato/volumen de columna. El producto εv del denominador de la Ec.6-12 es equivalente a la velocidad lineal de flujo (u). Por lo tanto reemplazando ρ_pq₀(1 - ε) y εv de la Ec.6-12 por N₀ y u, respectivamente resulta la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{BA} N_0 Z}{u} - k_{BA} C_0 t \quad (6-14)$$

La Ec.6-14 es la expresión usada para modelar la curva de ruptura según el modelo de Bohart-Adams donde k_{BA} es el coeficiente de Bohart Adams ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$), N_0 es la capacidad dinámica de adsorción del lecho ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), u es la velocidad lineal de flujo ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) asociada a la sección libre de la columna, C_0 es la concentración de alimentación de la columna ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y t es el tiempo de proceso (min).

A partir de la regresión lineal de la Ec.6-14 de la pendiente se obtiene k_{BA} y de la ordenada al origen N_0 teniendo como datos C_0 , Z , u que surgen de las condiciones operativas de la columna, conociendo N_0 se puede determinar la capacidad de adsorción de la columna según este modelo (q_{0B}) ya que $N_0 Z S = q_{0BA} M$.

6.5.2. Modelo de Thomas

La ecuación que describe el modelo de Thomas es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_{0T} M}{F} - k_T C_0 t \quad (6-15)$$

Esta ecuación se ha usado comúnmente como una expresión independiente que no tiene relación con otras ecuaciones; sin embargo de acuerdo a Chu (2010) la ecuación de Thomas está estrechamente relacionada con la ecuación de Bohart-Adams (Ec.6-14). Se demuestra a continuación cómo a partir de la ecuación de Bohart Adams se llega a la de Thomas.

En la Ec. 6-14, se puede reemplazar $u=F/S$ donde F es el caudal volumétrico y S la sección transversal de la columna. Luego el producto $N_0 Z S$ es la masa del adsorbato ya que:

$$N_0 Z S = \left(\frac{\text{masa adsorbato}}{\text{volumen lecho}}\right) (\text{altura de lecho})(\text{Sección transversal de la columna}) = \left(\frac{\text{masa adsorbato}}{\text{volumen lecho}}\right) (\text{volumen de lecho}) = (\text{masa de adsorbato}).$$

La masa de adsorbato se puede escribir como el producto de dos factores definiendo al primero como $q_0 = \left(\frac{\text{masa adsorbato}}{\text{masa de adsorbente}}\right)$ y el segundo como M que corresponde a la masa de adsorbente utilizada en la columna. Luego la masa de adsorbato se calcula como $q_0 M = \left(\frac{\text{masa adsorbato}}{\text{masa de adsorbente}}\right) (\text{masa de adsorbente}) = N_0 Z S$.

Reemplazando $N_0 Z S$ por $q_{0T} M$ en la Ec. 6-14, resulta la ecuación 6-15 que se conoce en la literatura como Modelo de Thomas (Thomas, 1944).

En esta ecuación k_T es el coeficiente del modelo de Thomas ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$), q_{0T} es la capacidad de adsorción de la columna en equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), M es la masa del adsorbente, F es el caudal volumétrico ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), C_0 es la concentración de entrada del adsorbato a la columna ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y t es el tiempo total del proceso (min).

El modelo de Thomas considera: (i) que la dispersión axial y radial son despreciables en la columna de lecho fijo; (ii) las propiedades físicas del sólido y el fluido son constantes en el proceso; (iii) las condiciones del proceso son isotérmicas e isobáricas; (iv) la difusión intraparticular y la resistencia de la película externa del adsorbente se consideran despreciables.

6.5.3. Modelo de Yoon-Nelson

El modelo de Yoon-Nelson se basa en el supuesto que la velocidad con que disminuye la probabilidad de adsorción de cada molécula de colorante en función del tiempo, es proporcional a la probabilidad de que el colorante no se adsorba sobre el adsorbente (Yoon y Nelson, 1984). El modelo Yoon–Nelson no requiere datos detallados sobre las características del adsorbato y las propiedades físicas del lecho de adsorción (Aksu y Gonen, 2004). Este es un modelo que ajusta muy bien para carbón activado; inicialmente se usó para procesos de adsorción de gases. La Ec.6-16 representa este modelo, en la cual τ_{YN} es el tiempo requerido para retener el 50% del colorante que ingresa a la columna (min) y k_{YN} es el coeficiente de adsorción de Yoon–Nelson (min^{-1}).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(\tau_{YN} - t))} \quad (6-16)$$

Esta ecuación puede linealizarse según:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = k_{YN}t - k_{YN}\tau_{YN} \quad (6-17)$$

Comparando Ec. 6-17 con Ec. 6-15 resulta

$$\tau_{YN} = \frac{q_{0YN} M}{F C_0} \quad (6-18)$$

A partir de τ_{YN} se puede determinar la capacidad de adsorción de la columna según Yoon-Nelson q_{0YN} (mg.g^{-1}), de acuerdo con la Ec.6-19

$$q_{0YN} = \frac{C_0 F \tau_{YN}}{M} \quad (6-19)$$

6.5.4. Modelo de Yan

El modelo de Yan (Yan y col., 2001) también conocido como el modelo de modificado de dosis-respuesta ha sido usado para describir la adsorción de algunos metales (Araneda y col., 2011; Senthilkumar y col., 2006; Yan y col., 2001). Este modelo

minimiza el error resultante en el uso del modelo Thomas, especialmente a tiempos tendiendo a cero, además puede lograr describir por completo la curva de ruptura (Yan y col., 2001). Este modelo empírico se describe mediante la ecuación no lineal Ec.6-20

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{F \cdot t}{b_Y}\right)^{a_Y}} \quad (6-20)$$

donde b_Y es el volumen máximo de rendimiento en el proceso que produce una respuesta en el proceso de adsorción y se expresa en (L); el coeficiente a_Y es el exponente de la Ec. 6-20.

La Ec.6-20 se puede relacionar con el modelo de Thomas (Ec. 6-15) con el fin de expresar resultados en términos que sean comparables experimentalmente. La Ec.6-15 del modelo de Thomas se puede reescribir en forma exponencial como:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_T}{F}(q_0 M) - k_T C_0 t\right]} \quad (6-21)$$

El tiempo de proceso que genera un 50% de remoción ($t'_{0.5}$) puede determinarse asumiendo que $C_t/C_0=0.5$, por lo tanto reescribiendo Ec.6-21 se obtiene:

$$0.5 = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_T q_0 M}{F} - k_T C_0 t'_{0.5}\right]} \quad (6-22)$$

de la cual se obtiene que :

$$\exp\left[\frac{k_T q_0 M}{F} - k_T C_0 t'_{0.5}\right] = 1 \quad (6-23)$$

$$\frac{k_T q_0 M}{F} - k_T C_0 t'_{0.5} = 0 \quad (6-24)$$

Teniendo en cuenta que $t'_{0.5} = \frac{V'_{0.5}}{F}$; donde $V'_{0.5}$ representa el volumen de fluido circulado que genera un 50% de remoción, resulta:

$$V'_{0.5} = \frac{q_0 M}{C_0} \quad (6-25)$$

De la Ec.6-25 se puede despejar la capacidad máxima de adsorción del material (q_0) obteniendo:

$$q_0 = \frac{C_0 V'_{0.5}}{M} \quad (6-26)$$

En el modelo de Yan para lograr una remoción del 50% resulta que:

$$0.5 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{F \cdot t''_{0.5}}{b_Y} \right)^{a_Y}} \quad (6-27)$$

donde $t''_{0.5}$ representa para el modelo de Yan el tiempo de proceso que genera un 50% de remoción.

De la Ec.6-27 surge:

$$\left(\frac{F \cdot t''_{0.5}}{b_Y} \right)^{a_Y} = 1 \quad (6-28)$$

Según Salsburg (1986) y Yan (2001) el modelo de Thomas (Ec.6-15) y el de Yan se intersectan cuando $C_t/C_0=0.5$, por lo tanto en este punto los dos modelos generan el mismo $V'_{0.5}$, $t'_{0.5}$, por lo tanto la Ec.6-27 se escribe como:

$$\text{como } b_Y \neq 0 \text{ y } t'_{0.5} = t''_{0.5} ; \frac{F \cdot t''_{0.5}}{b_Y} = 1$$

de donde:

$$b_Y = t''_{0.5} F = \frac{V'_{0.5}}{F} F = V'_{0.5} = \frac{q_{0Y} M}{C_0} \quad (6-29)$$

Aplicando la Ec. 6-29 a la Ec.6-20, se obtiene:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 F t}{q_{0Y} M} \right)^{a_Y}} \quad (6-30)$$

Del resultado de la regresión no lineal de la Ec. 6-30 se puede determinar el parámetro b_Y , y a partir de éste se calcula la capacidad de adsorción (máxima concentración en la fase sólido, q_{0Y}) por medio de la Ec. 6-31.

$$q_{0Y} = \frac{b_Y C_0}{M} \quad (6-31)$$

6.5.5. Análisis estadístico

Las regresiones lineales de cada modelo fueron usadas para determinar los parámetros de los modelos, este procedimiento al igual que el análisis estadístico para evaluar la bondad del ajuste se llevó a cabo usando el software Origin Pro 8 (Origin Lab

Corporation, Northampton, Ma., U.S.A.). Los criterios estadísticos para evaluar la bondad fueron:

- El coeficiente de determinación (R^2)
- El error porcentual absoluto medio (MAPE), calculado como:

$$MAPE = \frac{\sum |(y_{exp} - y_{cal}) / y_{exp}|}{n} \times 100 \quad (6-32)$$

Para el caso donde se validaron los resultados de las predicciones de los modelos con los resultados experimentales, se determinó el error porcentual (%e) usando la Ec.6-33.

$$\%e = \left| \frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{exp}} \right| * 100 \quad (6-33)$$

En las Ec. 6-32 y 6-33 y_{exp} es el valor experimental; y_{cal} es el valor calculado por el modelo. El análisis de varianza (ANOVA) se realizó para evaluar las diferencias significativas entre las muestras; los medios se compararon mediante una prueba de LSD-Fisher utilizando un nivel de confianza del 95% (diferencia significativa, $P \leq 0.05$).

6.5.6. Resultados del modelado matemático de las curvas de ruptura

Evaluar los ensayos dinámicos resulta importante para caracterizar el comportamiento de una columna de adsorción. Por tal motivo con los resultados de las curvas de ruptura experimentales se procedió a evaluar los modelos que mejor representaban el funcionamiento del sistema usando como material adsorbente PQO. En la Tabla 6-4 y 6-5 se muestran los resultados de cada uno de los parámetros evaluados al igual que los criterios estadísticos utilizados para elegir el modelo que mejor representa el comportamiento de la adsorción en columna. Los modelos analizados fueron Bohart-Adams, Thomas, Yan, y Yoon-Nelson.

Como es evidente en la Tabla 6-4 se pudo comprobar la equivalencia entre el modelo de Bohart-Adams y Thomas (Chu, 2010) usando las Ecs. 6-14 y 6-15. Esto habitualmente genera confusión debido a que son considerados modelos diferentes lo cual no es correcto (Callery y Healy, 2017). Analizando los resultados obtenidos y la bondad del ajuste para los ensayos realizados, según el coeficiente de determinación (R^2) el modelo que mejor ajusta los resultados experimentales es el modelo de Yan, debido a que para seis de los siete ensayos realizados el $R^2 \geq 0.97$; por otro lado para el caso del MAPE según los resultados para los ensayos 3 y 5 el modelo de Yan fue el que menor error medio porcentual presentó (MAPE=0.22 y 0.29 % respectivamente).

Yan y col. (2001) mencionaron que el modelo de Bohart-Adams no suele ajustar satisfactoriamente los datos experimentales para las zonas iniciales y finales de la curva de ruptura. Esto se evidenció en las gráficas de la Fig.6-8, Fig. 6-9 y Fig. 6-10 donde se comparan los resultados de C_t/C_0 predichos por el modelo y los datos experimentales, que se muestran para las distintas condiciones de ensayo. Por otro lado el modelo de Yan muestra concordancia de los resultados experimentales y predichos.

Los parámetros determinados por cada uno de los modelos analizados (Tablas 6-4 y 6-5) tienen una tendencia con respecto a los cambios en las condiciones ensayadas en las que se varió la concentración de alimentación (C_0), el flujo volumétrico (F) y la altura del empaquetamiento (Z).

Parámetros importantes como q_{0T} calculado mediante el modelo de Thomas (Ec .6-15) disminuye con respecto al aumento de Z y F . Han y col., (2008a) y reportaron un comportamiento similar para la adsorción de Rojo Congo usando cascarilla de arroz, en sentido contrario Han y col.,(2009) reportaron que existe un aumento de q_{0T} debido a un aumento de Z . En base a estos trabajos al igual que en lo reportado en la Tabla 6-4 se puede concluir que q_{0T} tiene la misma tendencia que la capacidad de adsorción experimental de la columna (q_e). Por otro lado para el caso del aumento de C_0 la q_{0T} aumentó, y k_T (Ec.6-15) disminuyó. Con respecto al aumento de Z , k_T disminuyó.

Para el caso del modelo de Yan (Ec.6-20) se encontró que a_Y aumentó con respecto al aumento de F y Z . Para b_Y se observó que disminuía con respecto al aumento de C_0 y F ; por otro lado b_Y aumento con respecto al aumento de Z . Este mismo comportamiento fue reportado por Zhou y col., (2015) para la adsorción de Verde Brillante usando cascara de maní modificada químicamente.

Para el caso de los parámetros determinados por el modelo de Yoon-Nelson (Ec.6-16) se evidencio que se mantuvo la tendencia según lo planteado por Patel, (2019), k_{YN} aumentó con respecto al aumento de C_0 y F , disminuyó con el aumento de Z . τ_{YN} disminuyó con respecto al aumento de C_0 y F , en sentido contrario aumentó para el caso de incrementarse Z .

Tabla 6-4. Resultados obtenidos para los parámetros de los modelos de Bohart-Adams y Thomas

Datos experimentales					Bohart-Adams / Thomas				
Ensayo	Z	F	C ₀	q _e	N ₀ x 10 ⁴	q _{0T}	k _T / k _{BH}	R ²	MAPE
1	1.0	3	10	265	1.48 (0.02)	305 (7)	0.134 (0.01)	0.87	5.23
2	2.5	3	10	221	1.08 (0.03)	271 (4)	0.09 (0.004)	0.95	1.71
3	5.0	3	10	180	1.10 (0.01)	247 (3)	0.045 (0.001)	0.96	0.30
4	5.0	3	15	248	1.21 (0.617)	274 (14)	0.039 (0.003)	0.96	1.04
5	5.0	3	25	344	1.49 (0.14)	346 (34)	0.029 (0.004)	0.96	2.80
9	5.0	6	10	219	0.96 (0.03)	216 (10)	0.073 (0.005)	0.94	1.60
7	5.0	9	10	145	0.66 (0.06)	150 (2)	0.316 (0.09)	0.99	7.52

Unidades

Z [cm] F [mL.min⁻¹] C₀[mg.L⁻¹] q_e/q_{0BA}/q_{0T} [mg.g⁻¹] k_T, k_{BH} [mL.min⁻¹.mg⁻¹] N₀ [mg.L⁻¹]

Tabla 6-5. Resultados obtenidos para los parámetros de los modelos de Yan y Yoon-Nelson

Ensayo	Datos experimentales				Yan					Yoon-Nelson				
	Z	F	C ₀	q _e	q _{0Y}	b _Y x 10 ³	a _Y	R ²	MAPE	q _{0YN}	τ _{YN} x 10 ³	k _{YN} x10 ⁻⁴	R ²	MAPE
1	1.0	3	10	265	286 (13)	5.04 (0.022)	1.11 (0.09)	0.98	5.88	302 (9)	1.77 (0.051)	11.0 (7.60)	0.93	26.87
2	2.5	3	10	221	312 (18)	11.23 (0.17)	1.29 (0.13)	0.98	16.80	284 (10)	3.40 (0.059)	7.42 (0.32)	0.98	19.33
3	5.0	3	10	180	357 (20)	28.75 (0.16)	1.23 (0.07)	0.97	0.22	264 (16)	7.01 (0.097)	3.81 (0.11)	0.95	1.00
4	5.0	3	15	248	272(5.7)	14.52 (0.36)	2.03 (0.22)	0.92	19.15	267 (5)	4.76 (0.075)	6.04 (0.5)	0.94	1.97
5	5.0	3	25	344	326(9.7)	10.19 (0.15)	2.93 (0.24)	0.96	0.29	334 (8)	3.49 (0.041)	7.34 (0.51)	0.96	0.75
9	5.0	6	10	219	190(5.5)	15.24 (0.44)	1.8 (0.13)	0.97	31.73	103 (6)	2.74 (0.039)	7.52 (0.27)	0.96	7.12
7	5.0	9	10	145	150(5.5)	11.98 (0.42)	2.9 (0.24)	0.98	8.59	159 (9)	1.42 (0.069)	21.3 (1.32)	0.96	28.62

Unidades
 Z [cm] F [mL.min⁻¹] C₀[mg.L⁻¹] q_e/q_{0Y}/q_{0YN} [mg.g⁻¹] k_{YN} [min⁻¹] b_Y [L] τ_{YN} [min]

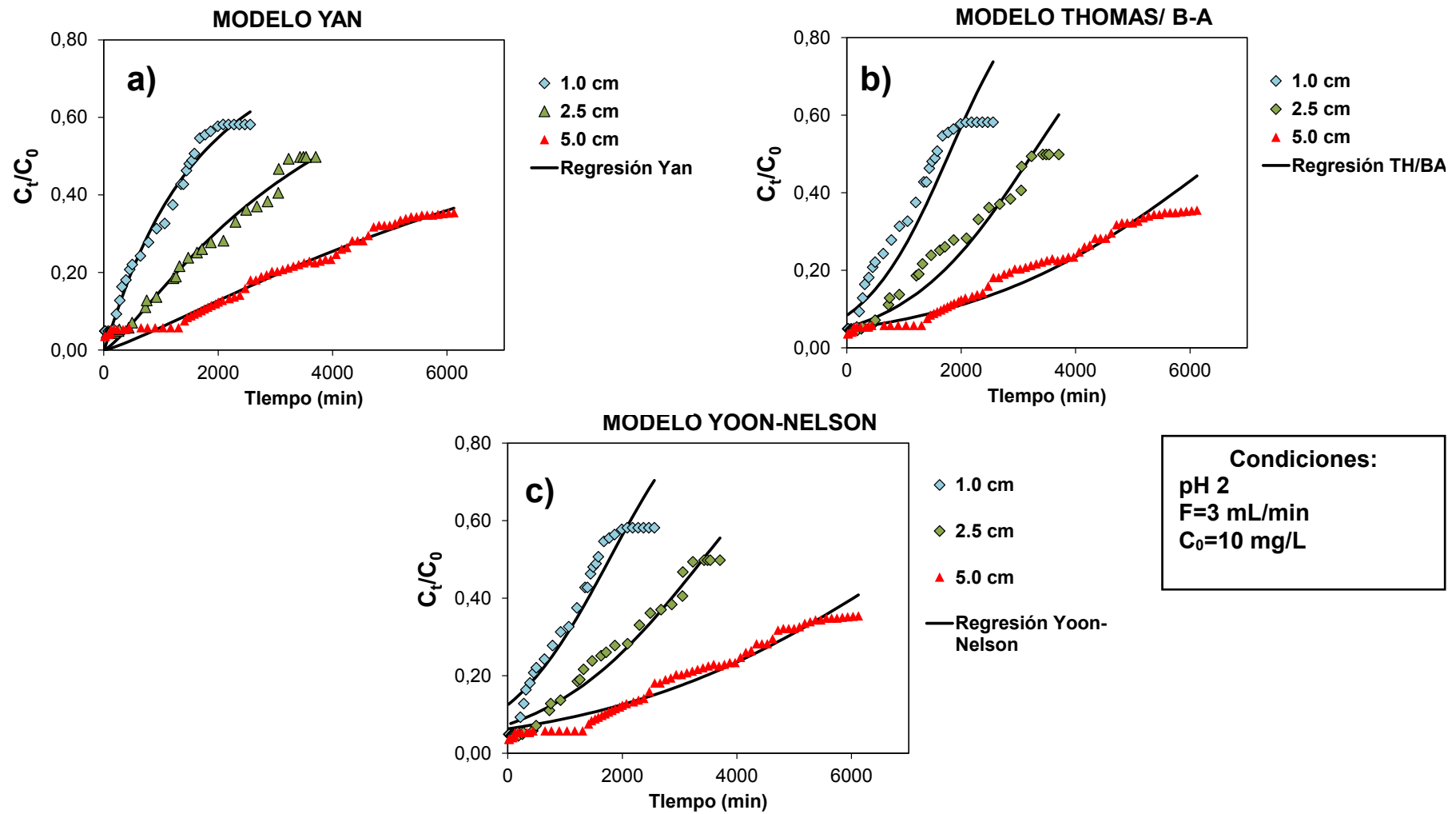


Figura 6-8. Curvas de ruptura obtenidas variando la altura de la columna. Valores experimentales graficados con símbolos. Las líneas representan los resultados predichos por los distintos modelos evaluados

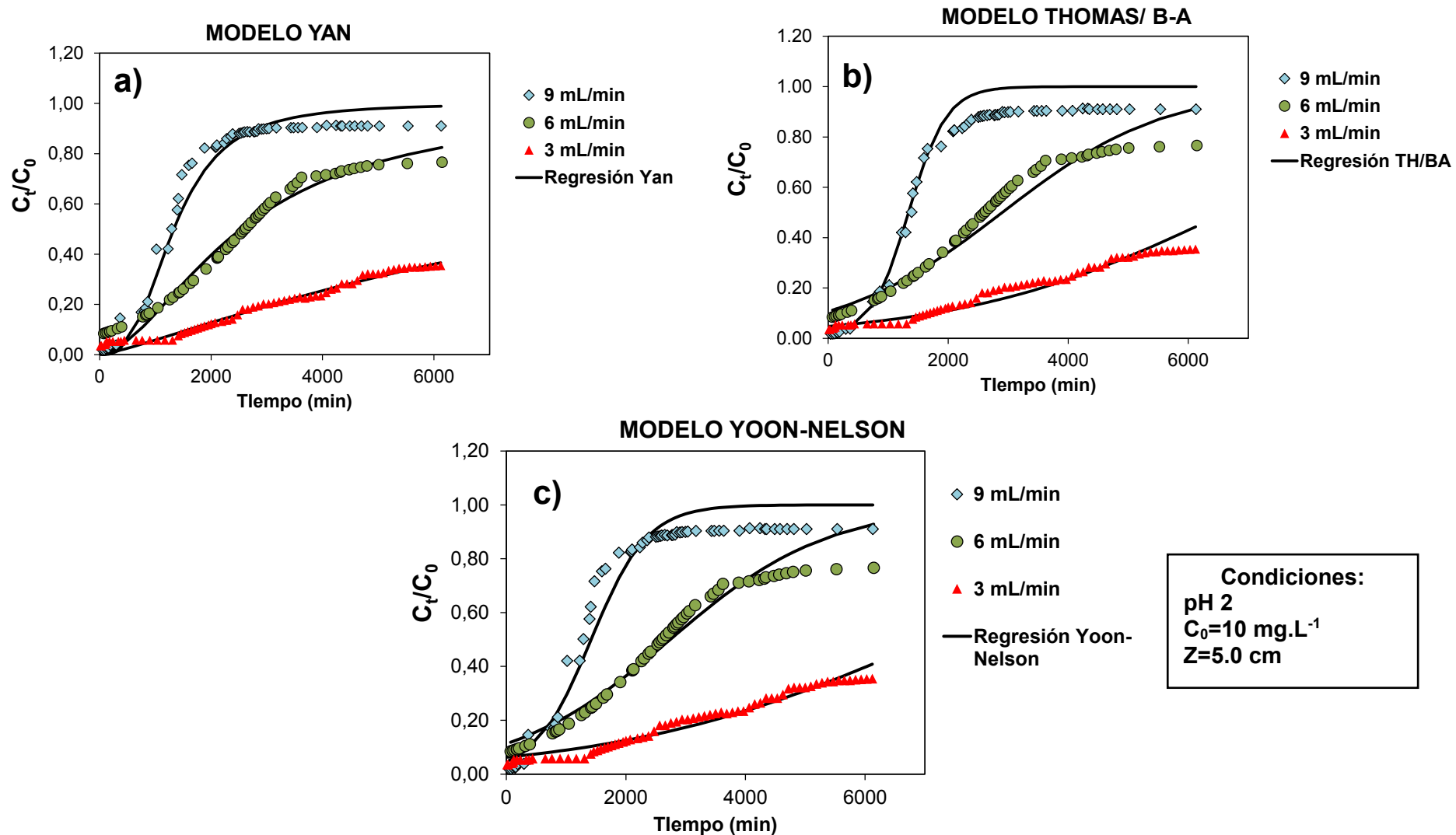


Figura 6-9. Curvas de ruptura obtenidas variando el caudal volumétrico. Valores experimentales graficados con símbolos. Las líneas representan los resultados predichos por los distintos modelos evaluados

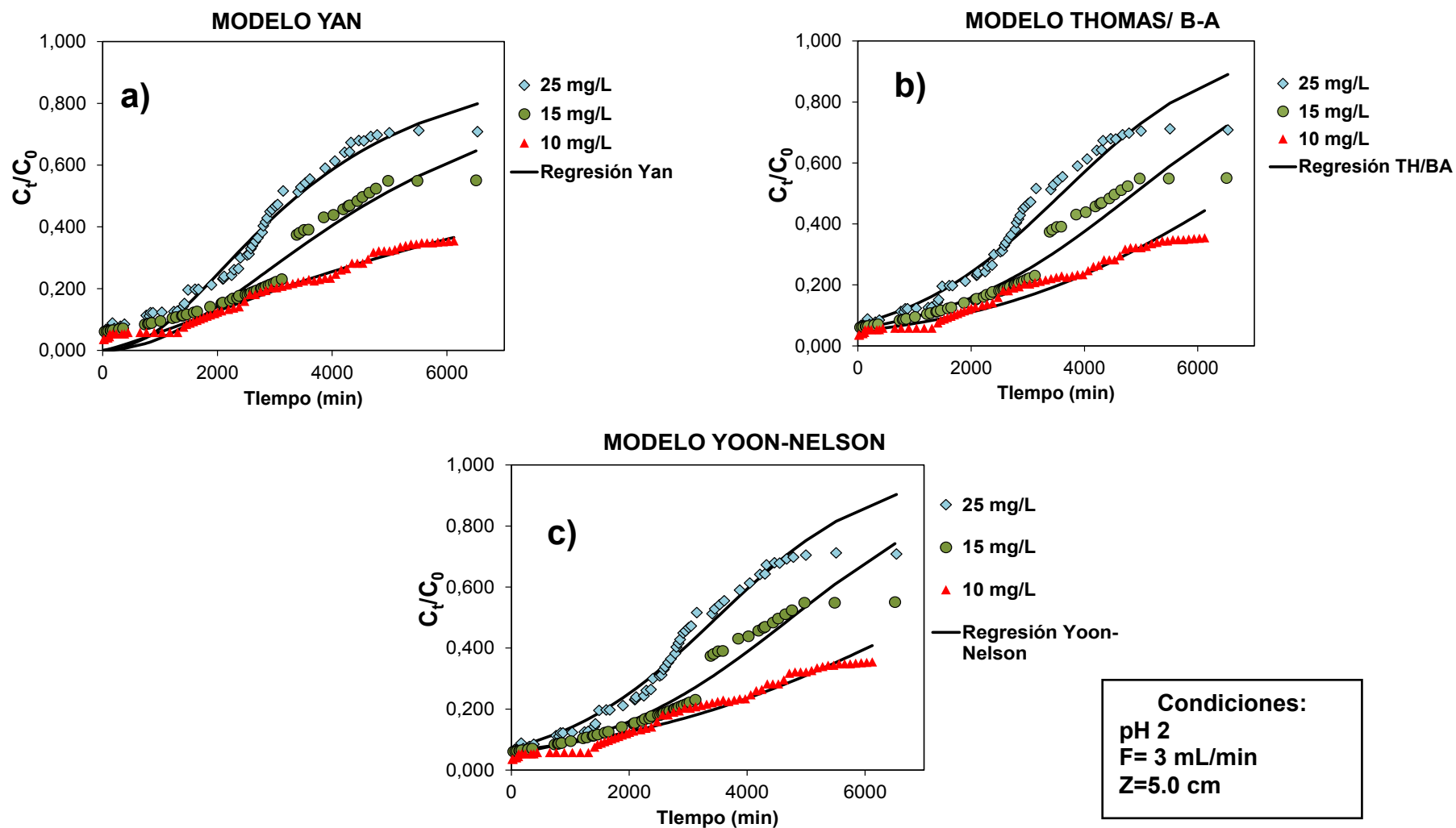


Figura 6-10. Curvas de ruptura obtenidas variando la concentración de alimentación. Valores experimentales graficados con símbolos. Las líneas muestran los valores predichos por los distintos modelos evaluados

Se analizó la relación de $\ln(C_0/C_t-1)$ en función del tiempo de proceso para cada una de las condiciones ensayadas. Estas relaciones sirven para analizar la tendencia de los parámetros modelados con las ecuaciones descritas que se mostraron en las Tablas 6-4 y 6-5.

Con respecto a la variación de la altura (Z ; Fig.6-11) cuando ésta disminuye, mayor resulta la pendiente. Para el caso del modelo de Bohart-Adams (Ec.6-14) o del modelo de Thomas la pendiente es igual a $k_{BA} C_0$, por lo tanto al disminuir Z se presentan valores mayores de k_{BA} y k_T . En el caso de la ecuación de Yoon Nelson (Ecs 6.16 a 6.18) también aumenta k_{YN} cuando la altura disminuye. Así para una C_0/C_t constante el t_b aumenta con el incremento de la altura del empaquetamiento, esto indica que al máximo valor de Z ensayado (5cm), el proceso de saturación por adsorción de la columna es más lento.

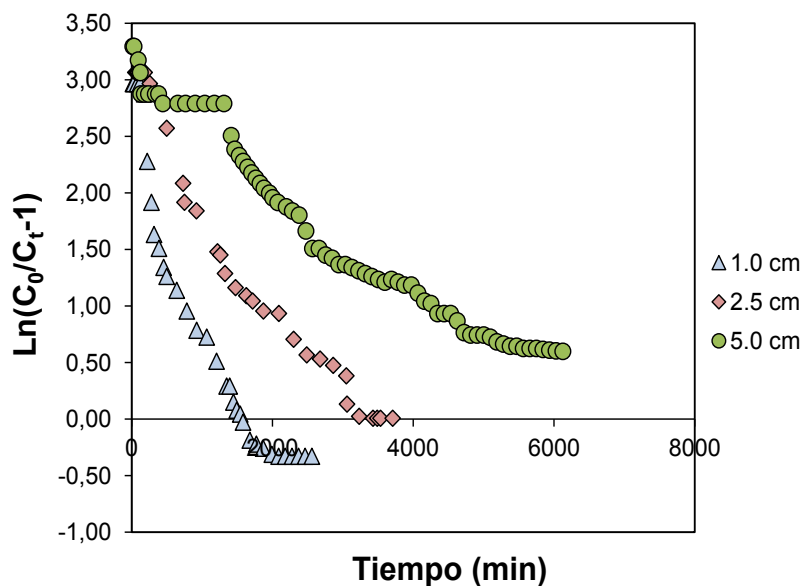


Figura 6-11. Relación de $\ln(C_0/C_t-1)$ en función del tiempo para la variación de la altura del empaquetamiento

Para la variación del caudal (F), la Fig. 6-12 muestra la relación de $\ln(C_0/C_t-1)$ en función del tiempo representada por las ecuaciones de los modelos de Bohart-Adams (Ec.6-14) y Thomas (Ec.6-15). En la Fig. 6-12 se observa que aumenta la pendiente proporcionalmente con el aumento F , lo cual indica que el proceso es más rápido a F altos generando t_b menores. Esto se explica debido a que la superficie del material adsorbente tiende a saturarse rápidamente cuando aumenta el caudal volumétrico circulado por la columna, (Han y col., 2008b); por lo tanto k_{BA} , k_T y k_{YN} se incrementan con el aumento de F según las Ecs 6-14, 6-15, 6-19.

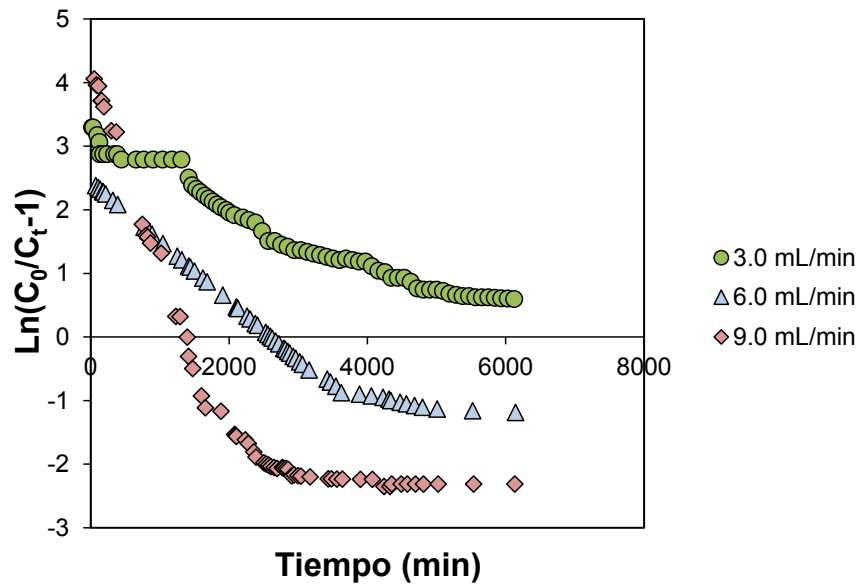


Figura 6-12. Relación de $\ln(C_0/C_t - 1)$ en función del tiempo para la variación del caudal volumétrico de alimentación

El efecto del aumento en la concentración de alimentación (C_0) se muestra en la Fig.6-13, en la cual la pendiente aumenta con el incremento de C_0 demostrando que t_b disminuye con C_0 . Asimismo disminuye la capacidad de adsorción tanto experimental (q_e), como las determinadas por los modelos de Bohart-Adams (q_{e0BA} ; Ec.6.14), Thomas (q_{0T} ; Ec.6-15), Yan (q_{0Y} ; Ec.6-21) y Yoon-Nelson (q_{0YN} ; Ec.6-16) aumentando los coeficientes k_{BA} y k_T (Ec.6.14 / Ec.6-15), k_{YN} (Ec.6-16) y b (Ec.6-21).

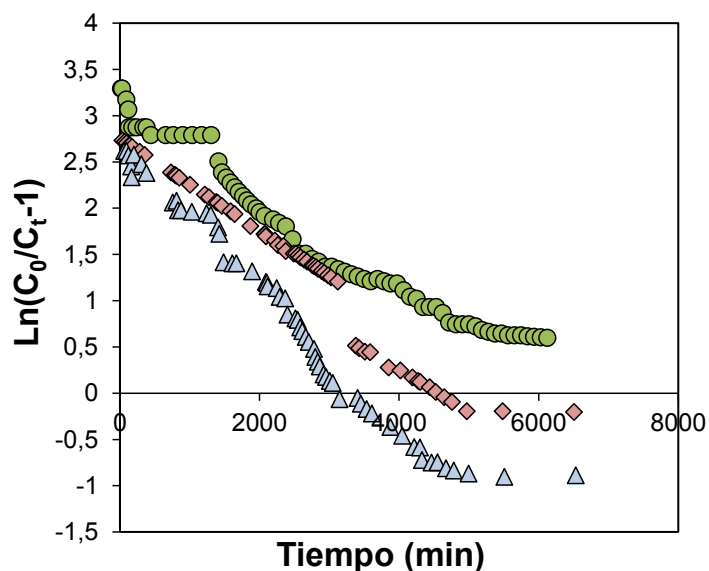


Figura 6-13. Relación de $\ln(C_0/C_t - 1)$ en función del tiempo para la variación de la concentración de alimentación

Como es sabido los ensayos tipo *batch* son capaces de proporcionar una visión aproximada de las propiedades de adsorción de un material; consisten en el primer

paso para caracterizar el *performance* de adsorción ya que son ensayos relativamente fáciles de realizar (Crini y Badot, 2008). La desventaja principal es que las condiciones experimentales de los ensayos *batch* son diferentes a las condiciones de flujo continuo en los lechos rellenos de las columnas de adsorción. Estos estudios no proporcionan información suficiente para permitir el diseño de escala completa (Søvik y Kløve, 2005).

Los ensayos dinámicos empleando pequeñas columnas que luego son adaptables a casos reales proporcionan una mejor visión del comportamiento de los sistemas de adsorción; por lo tanto es importante analizar la capacidad de adsorción de la matriz adsorbente (PQO) obtenida a partir de los ensayos en *batch* en comparación con los ensayos dinámicos empleando las columnas de lecho fijo. En los ensayos *batch* se obtuvo que la capacidad máxima (Q_m) calculada por el modelo de Langmuir de 345.3 mg.g⁻¹ (30 °C, pH=2, 17 h; Capítulo 5), siendo ligeramente mayor en comparación con la capacidad de adsorción de la columna obtenidos por los distintos modelos. Por ejemplo para alcanzar un %RM_C del 80.20 % en la columna de adsorción (similar a la remoción lograda en el ensayo *batch*) la capacidad de adsorción de la columna obtenida por el modelo de Thomas (q_{0T}) fue de 247 mg.g⁻¹ para las siguientes condiciones operativas: Z=5.0 cm; F=3 mL.min⁻¹; pH=2 ; 25°C.

6.5.7. Modelo de tiempo de servicio de una altura de lecho (BDST)

El Modelo de tiempo de servicio de una altura de lecho BDST fue propuesto por Hutchins (1973) y en esencia es una reorganización simplificada del modelo Bohart-Adams (Ayoob y Gupta, 2007). Debe considerarse en la ecuación original de Bohart-Adams (Ec.6-34):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{k \cdot N_0 \cdot Z}{u}\right) - 1\right) - k \cdot C_0 \cdot t \quad (6-34)$$

que el término $\exp\left(\frac{k \cdot N_0 \cdot Z}{u}\right) \gg 1$, por lo tanto $\ln\left(\exp\left(\frac{k \cdot N_0 \cdot Z}{u}\right) - 1\right) \approx \frac{k \cdot N_0 \cdot Z}{u}$ genera al reordenar la Ec. 6-34 una relación lineal entre la altura del lecho (Z) y el tiempo de ruptura (t_b), a esto se le conoce como la ecuación de Hutchins (1973) del modelo BDST (Ec. 6-35).

$$t_b = \frac{N_0}{C_0 u} Z - \frac{1}{k_{BDST} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (6-35)$$

En la Ec.6-35 t_b es el tiempo de ruptura (min) para una determinada relación de C_t/C_0 (min), N_0 es la capacidad dinámica del lecho (mg. L⁻¹), Z es la altura del lecho (cm), u es

la velocidad de flujo lineal ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$), C_0 y C_t la concentración de colorante en la alimentación y a un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y k_{BDST} es el coeficiente de adsorción del modelo ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$). La Ec. 6-35 es válida siempre y cuando los valores de Z no tiendan a cero.

El modelo BDST propone una relación lineal entre la altura del empaquetamiento de la columna de lecho fijo y el tiempo de servicio para una relación de concentración de ruptura (C_t/C_0) determinada. Por lo tanto, el tiempo de ruptura (t_b) para alcanzar dicha C_t/C_0 se obtiene a través de:

$$t_b = az - b \quad (6-36)$$

En la Ec.6-36 la pendiente (a) y la ordenada al origen (b) están dados por:

$$a = \frac{N_0}{C_0 u} \quad (6-37)$$

$$b = \frac{1}{k_{\text{BDST}} C_0} \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (6-38)$$

Sin embargo como no se puede usar la Ec. 6-35 cuando Z tiende a cero los valores de b (ordenada al origen) están sujetos a errores no aceptables (Callery y Healy, 2017). Esta consideración no ha sido tenido en cuenta por diversos autores que reportan valores de b a través de la ordenada a origen (López-Cervantes y col., 2018; Valencia Ríos y Castellar Ortega, 2013).

Para el caso donde la relación de $C_t/C_0=0.5$ o $C_0/C_t= 2$, la ordenada al origen (b) de la Ec.6-36 es igual a 0 resultando:

$$t_{b\ 0.5} = \frac{N_{0.5}}{C_0 u} Z = a Z \quad (6-39)$$

donde $N_{0.5}$ es la capacidad dinámica del lecho ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para $C_t/C_0=0.5$.

Usar la Ec.6-39 para determinar los $t_{b0.5}$ es una buena opción porque no requiere el uso de la ordenada al origen, que puede generar errores al momento de predecir y validar t_b . Se seleccionó calcular $t_{b0.5}$ para comparar los tiempos de ruptura experimentales y predichos.

El modelo matemático de BDST ofrece la posibilidad de predecir los t_b para diferentes condiciones de ensayo variando C_0 , u y Z . A partir de las curvas experimentales (Fig. 6-5) y utilizando la Ec. 6-39 se pudo calcular $N_{0.5}$. Por otra parte, con el modelo BDST se pueden hacer predicciones del comportamiento de los sistemas de adsorción bajo condiciones operativas diferentes a las testeadas. Esto es útil para el diseño de columnas que operan bajo distintas condiciones industriales.

Aplicación y Validación de modelo BDST

Para aplicar el modelo BDST se representaron a partir de los datos de la Fig 6-5 a, para cada una de las Z ensayadas (1.0; 2.5; 5.0 cm) los valores experimentales de los tiempos de ruptura correspondientes a $C_t/C_0 = 0.13; 0.22; 0.33$. Las condiciones de ensayo fueron: $pH=2; F=3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}; C_0= 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La Fig. 6-14 muestra los resultados en los cuales se observa el comportamiento lineal de los resultados experimentales de t_b en función de Z.

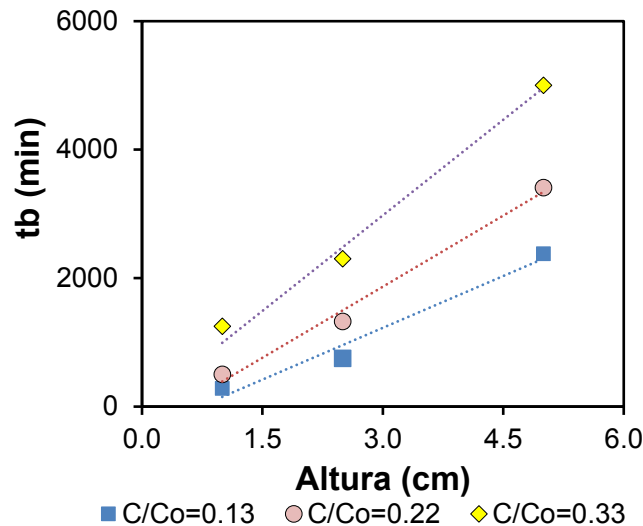


Figura 6-14. Tiempos de ruptura (t_b) para diferentes relaciones C_t/C_0 y distintas alturas de lecho. Los datos experimentales se obtuvieron de la Fig. 6-5 a. Regresión lineal de iso-remoción del colorante RR195 para diferentes relaciones C_t/C_0 a tres alturas de lecho. Condiciones de ensayo: $C_0= 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}; F=3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}; u= 0.83 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}; T=25 \text{ }^\circ\text{C}, pH=2.0$

En la Tabla 6-6 se presentan los resultados de N_0 calculados a partir de las pendientes de las regresiones lineales, obteniéndose valores de $R^2 \geq 0.94$, lo cual indica que el modelo BDST presenta un buen ajuste a los resultados experimentales evaluados.

Tabla 6-6. Resultados de la pendiente (a) y capacidad dinámica del lecho (N_0) determinados a partir de la Ec.6-36. Entre paréntesis se muestra la desviación estándar de los parámetros obtenidos. Condiciones de ensayo: $C_0= 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}; F=3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}; u= 0.83 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}; T=25 \text{ }^\circ\text{C}, pH=2.0$

C_t/C_0	a ($\text{min}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$N_0 \times 10^3$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2
0.13	537 (89)	6.47 (0.11)	0.946
0.28	738 (75)	8.89 (0.91)	0.979
0.33	952 (10)	11.5 (1.21)	0.978

A partir de los datos de la Tabla 6-6 se representaron los valores de a (pendientes reportadas en la Tabla 6-6) en función de C_t/C_0 , obteniéndose una regresión lineal lo que muestra la validez del modelo BDST. Esto se presenta en la Fig.6-15. Dicha regresión lineal permitió extrapolar el valor de a para $C_t/C_0=0.5$ resultando $a=1308.4 \text{ min}\cdot\text{cm}^{-1}$ (DE= 60.6). A partir de a extrapolada para $C_t/C_0=0.5$ se calculó $No_{0.5}$ la cual es igual a $15.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (DE=7.3).

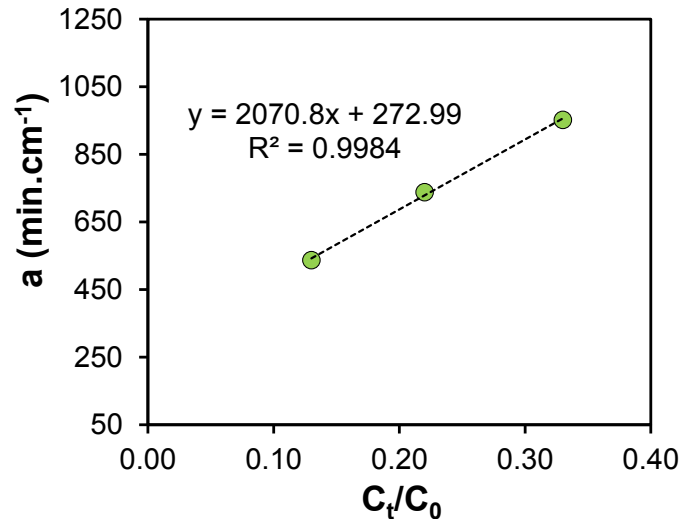


Figura 6-15. Representación gráfica del coeficiente a en función de C_t/C_0 a partir de los resultados experimentales

Con los resultados obtenidos de $No_{0.5}$ se obtuvieron los tiempos de ruptura predichos ($t_{b0.5P}$) para $Z=1.0$ y 2.5 cm y se compararon con los tiempos de ruptura experimentales ($t_{b0.5E}$) obtenidos en las curvas de ruptura (Fig.6-5a) con el propósito de validar el modelo; los resultados se presentan en la Tabla 6-7. Cabe señalar que la validación experimental se realizó para $Z=1.0$ y 2.5 cm porque no había datos experimentales de $t_{b0.5}$ para $Z=5.0 \text{ cm}$, dado que los valores de C_t/C_0 son menores a 0.5 en el rango de estudio para esta concentración inicial de colorante. Puede observarse que hay muy buena concordancia entre los valores experimentales y predichos.

Tabla 6-7. Resultados de los tiempos de ruptura predichos ($t_{b0.5P}$) y experimentales ($t_{b0.5E}$) para lograr la relación de $C_t/C_0=0.5$ con distintas alturas (Z) de relleno. Error porcentual (%e) de la validación. En paréntesis se muestra la desviación estándar. Condiciones: $C_0= 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $F=3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u= 0.83 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2.0$.

$Z \text{ (cm)}$	$t_{b0.5E} \text{ (min)}$	$t_{b0.5P} \text{ (min)}$	%e
1.0	1444.4	1308.4 (81.7)	9.42
2.5	3429.1	3270.9 (204.4)	4.61

Utilización y validación del modelo BDST a los efectos de predecir tiempos de ruptura para condiciones operativas distintas de las testeadas experimentalmente

• **Variación de C_0**

El modelo BDST es muy útil ya que permite realizar cambios de escala aplicables a nivel industrial. Con los valores de a y $No_{0.5}$ determinados para $C_t/C_0=0.5$ se pueden determinar los $t_{b0.5}$ para condiciones diferentes de velocidad lineal (u) y concentración de alimentación (C_0). Para una concentración de alimentación (C_0^*) distinta a la experimental, se pueden calcular los nuevos valores de la pendiente (a^*) con la Ec 6-40 teniendo en cuenta su definición original dada en la Ec.6-36.

$$a^* = a \left(\frac{C_0}{C_0^*} \right) \tag{6-40}$$

Como el modelo se validó con $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$ la predicción de los nuevos $t_{b0.5}$ se realizaron con $C_0^* = 25$ y 15 mg.L^{-1} . Los resultados se presentan en la Tabla 6-8 en la cual se puede observar una buena concordancia entre los valores predichos y experimentales.

Tabla 6-8. Comparación de los tiempos de ruptura predichos ($t_{b0.5P}$) y experimentales ($t_{b0.5E}$) para una relación de $C_t/C_0=0.5$ para dos concentraciones nuevas de alimentación (C_0^*). Error porcentual (%e) de la validación. En paréntesis se muestra desviación estándar. Condiciones de ensayo: $F=3 \text{ mL.mim}^{-1}$; $u= 0.83 \text{ cm.min}^{-1}$; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2.0$

Z (cm)	C_0^* (mg.L ⁻¹)	a^* (min.cm ⁻¹)	$t_{b0.5E}$ (min)	$t_{b0.5P}$ (min)	%e
5	25	523.4 (32.7)	3049.8	2616.8 (163.5)	14.20
	15	872.3 (54.5)	4527.0	4361.3 (272.5)	3.66

• **Variación de u**

La velocidad lineal (u) se determina a través del cociente entre el caudal volumétrico (F) y el área de la sección transversal (S). Para el caso de una nueva velocidad lineal (u^*) se recalculó la pendiente a usando la Ec.6-41 y teniendo en cuenta la Ec. 6-39:

$$a^* = a \left(\frac{u}{u^*} \right) \tag{6-41}$$

Se utilizó el valor de a reportado en la Tabla 6-6 ($a= 1308.4 \text{ min.cm}^{-1}$) para calcular el nuevo valor de la pendiente (a^*). Experimentalmente se usaron los resultados de las

curvas de ruptura obtenidos para distintos valores de F (caudal de alimentación) (Fig.6-5 c). El F considerado como base de cálculo fue 3mL.min⁻¹.

El cálculo del tiempo de ruptura se ejemplifica para el valor de u correspondiente al nuevo caudal F= 6 mL.min⁻¹. El diámetro de la sección transversal era de 2.15 cm, el área de la sección transversal de la columna era de 3.63 cm². De aquí surge que la u base de cálculo para F= 3mL.min⁻¹, fue u=0.83 cm.min⁻¹.

Se realizó la predicción del tiempo de ruptura t_{b0.5P} para u* = 1.65 cm.min⁻¹. El valor obtenido de t_{b0.5P} (predicho) se comparó con t_{b0.5E} (experimental) con el propósito de poder validar el ajuste de los parámetros calculados por el modelo BDST, El resultado obtenido se presenta en la Tabla 6-9.

Tabla 6-9. Tiempo de ruptura predicho (t_{b0.5P}) y tiempo de ruptura experimental (t_{b0.5E}.) a partir del modelo BDST para velocidad lineal (u*=1.65 cm.min⁻¹). En paréntesis se muestra desviación estándar. Error porcentual (%e) de la validación. Condiciones de ensayo: C₀=10mg.L⁻¹; Z=5.0 cm; T=25 °C, pH=2.0

u* (cm.min ⁻¹)	a* (min.cm ⁻¹)	t _{b0.5E} (min)	t _{b0.5P} (min)	%e
1.65	658.1 (41.1)	2810.0	3290.8 (205.6)	17.11

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la aplicación del modelo BDST permite predecir tiempos de ruptura para condiciones operativas diferentes de las ensayadas experimentalmente, esto constituye una ventaja a nivel industrial.

6.6. CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos en el presente capítulo se puede concluir:

- Se pudo diseñar una columna de adsorción de lecho fijo usando como material adsorbente las matrices bio-compuestas de quitosano reticulado con ácido oxálico/pellet cerámico de alúmina, demostrando que este material posee buenas propiedades mecánicas para el uso en columnas.
- Se realizaron experimentos variando condiciones operativas tales como: la altura del lecho, el caudal volumétrico y la concentración de colorante en la alimentación de la columna. Con los resultados obtenidos fue posible generar las correspondientes curvas de ruptura para conocer el comportamiento del sistema. Para el caso donde se ensayó la longitud máxima del lecho (5 cm) y caudal volumétrico de 3 mL.min⁻¹, se encontró un %RM_C del 80%; esto indica que el sistema es eficaz para la remoción del colorante Rojo Reactivo 195.
- Según los resultados obtenidos, la capacidad de adsorción experimental para la

remoción del colorante Rojo Reactivo 195 es alta ($q_e=344 \text{ mg.g}^{-1}$, para $Z=5\text{cm}$, $F=3 \text{ mL.min}^{-1}$ y $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$). Si se compara este valor con los reportados para otros materiales en la adsorción de algunos azo colorantes se puede concluir que el material desarrollado a base de pellets cerámicos y quitosano presenta muy buenas propiedades de adsorción.

- A partir de los modelos evaluados se encontró que los parámetros obtenidos por las ecuaciones de Thomas y Bohart – Adams son similares. Para el caso del modelo de Yan se presentó buena concordancia entre los valores experimentales y predichos a lo largo de toda la curva de ruptura. Por otro lado, para el caso de los modelos de Thomas y Bohart-Adams, se observó que los valores predichos se alejan a los experimentales tanto al inicio como al final de la curva de ruptura.
- Para aplicar el modelo BDST (Modelo de tiempo de servicio de una altura de lecho) se usó la relación de $C_0/C_t=0.5$ para poder predecir y validar los tiempos de ruptura $t_{b0.5}$ para varios casos (variación de altura del empaquetamiento, concentración de alimentación y velocidad lineal). Emplear esta relación ($C_0/C_t=0.5$) es una buena opción porque no requiere el uso de la ordenada al origen propuesta inicialmente por la ecuación del modelo BDST, por lo cual se reducen los errores al momento de calcular y validar $t_{b0.5}$.
- Se compararon los tiempos de ruptura determinados por el modelo BDST con mediciones experimentales comprobando que el modelo BDST es adecuado para ser utilizado cuando se quiere diseñar bajo condiciones operativas diferentes de las ensayadas experimentalmente, lo cual es importante a nivel industrial.

CONCLUSIONES GENERALES

Partiendo de los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis doctoral se puede concluir:

- A partir de la formulación de sistemas emulsionados de efluentes líquidos de la industria del petróleo (ELP) constituidos por agua, crudo (petróleo) y dodecil sulfato de sodio (SDS) fue posible comprobar que el quitosano (QS) es un excelente agente C/F que permite la separación del efluente en una fase acuosa clarificada y otra fase oleosa que sedimenta. En emulsiones estables donde se agrega un agente tensioactivo de carácter aniónico (SDS), el fenómeno de clarificación se ve favorecido debido a la neutralización de las cargas negativas del SDS que interaccionan con las positivas del QS, provocando la precipitación del flóculo oleoso.
- El proceso de coagulación y floculación con posterior sedimentación se monitoreó mediante la %TR, registros fotográficos, DQO, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y potencial zeta. Se optimizó el proceso de coagulación y floculación para distintas concentraciones de fase dispersa (petróleo) usando la metodología de superficie de respuesta y un diseño central compuesto rotatable.
- Se obtuvieron para las distintas respuestas analizadas la ecuación de ajuste del modelo permitiendo establecer las condiciones operativas óptimas de clarificación aplicando la metodología de deseabilidad global (D). En el caso donde la concentración inicial de crudo fue 1.47 g.L^{-1} la dosis óptima de QS y SDS predicha por el modelo fue 0.46 y 0.57 g.L^{-1} , respectivamente; dicho resultado fue validado experimentalmente obteniéndose una excelente concordancia.
- Por medio del análisis de la cinética de desestabilización se pudo determinar la presencia de dos etapas consecutivas en el proceso de clarificación, una primer etapa asociada a la neutralización de cargas generando el proceso de C/F y una segunda etapa que corresponde a la sedimentación del flóculo; para cada una de estas fue posible determinar la constante cinética (k_{CF} y k_S). Aplicando las distintas ecuaciones propuestas para analizar el proceso de C/F y sedimentación en una O/W de concentración de 1.47 g.L^{-1} la k_{CF} fue 1.28 h^{-1} (0.06) con un $R^2=0.98$ y la k_S fue 3.61 h^{-1} (0.32), con un $R^2=0.94$. Asimismo es importante destacar que el QS es un biopolímero compatible con el medio ambiente y proviene de subproductos residuales de la industria pesquera, por lo tanto su uso resulta en una alternativa sustentable.
- Con los resultados obtenidos de los ELP reales se pudo comprobar la acción de

C/F del QS, estos permitieron corroborar que la metodología desarrollada en base al proceso de optimización es adecuada.

- Fue posible obtener materiales bio-adsorbentes alternativos usando QS. Por medio de la técnica de coacervación en medio alcalino se pudo sintetizar hidrogeles, estos se definieron como esferas de quitosano (EQ); además se comprobó la acción reticulante del ácido oxálico, para este caso usando la misma técnica de coacervación en medio alcalino se obtuvo esferas de quitosano reticulado iónicamente (EqO) por la acción del ácido oxálico.
- Se logró caracterizar la morfología de los bio-adsorbentes formulado por medio de observaciones microscópicas (estereomicroscopía y microscopía electrónica de barrido con detector de Energía de Dispersión de Rayos-X (SEM-EDS)).
- Se determinaron las propiedades microestructurales (distribución de tamaño de poro, superficie específica y volumen del poro) por medio de porosimetría de adsorción/desorción de N_2 , en base a estos resultados se puede afirmar que los materiales posee un tamaño de poro comprendido en la región de mesoporo. Para este caso se colocó en manifiesto que las EqO son materiales más porosos que las EQ, por lo tanto existe un efecto en la modificación de la red polimérica producida por el entrecruzamiento.
- Por medio de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado un accesorio de reflexión total atenuada (FTIR-ATR) fue posible caracterizar las estructuras químicas de los bio-adsorbentes antes y después de la remoción, demostrando que el proceso de adsorción está gobernado por mecanismos de interacción electrostáticas y/o puentes de hidrógeno.
- La variación de parámetros como dosis, velocidad de agitación y pH del medio permitieron determinar las condiciones adecuadas de proceso para lograr la remoción del colorante azoico Rojo Reactivo 195. Para el caso de las EQ y EqO el pH de máxima adsorción del material (pH= 4) se debe a que en esta condición los grupos aminos se encuentran completamente protonados, condición fundamental para favorecer la interacción con el colorante aniónico. Para las EqO se observó que son estables a pH=2.5, lo que representa una ventaja frente a las EQ que se disuelven en estas condiciones.
- Por medio de la medición del potencial-Z se pudo caracterizar las cargas superficiales de las EQ antes y después del proceso de adsorción. Por medio de la variación del pH y el potencial Z se determinó que el punto isoeléctrico del material (pH_{IEP}) está comprendido en la región de pH de 7-9, y que este valor no cambió después de la adsorción, por lo cual el material no sufre modificaciones químicas

en la composición microestructural después de la adsorción. Esta información afirma que el proceso de adsorción se establece por interacciones de naturaleza electrostática.

- Se probaron diferentes modelos de isothermas de adsorción a través de regresiones no lineales; el modelo de Redlich-Peterson presentó el mejor ajuste para los hidrogeles. La capacidad máxima de adsorción (Q_m) fue de 82.1 mg.g⁻¹ para EQ y 110 mg.g⁻¹ para EqO. A partir de los análisis termodinámicos de adsorción, se puede concluir que el proceso de adsorción de RR195 usando EQ y EqP es espontáneo, favorable ($\Delta G < 0$), endotérmico ($\Delta H > 0$) y las moléculas de colorante muestran afinidad con el bio-adsorbente ($\Delta S > 0$).
- El modelo MSR-DCK fue el más apropiado para representar los datos cinéticos de adsorción para los dos tipo de hidrogeles evaluados.
- Se comprobó la facilidad que tiene el material en desorber el colorante y regenerarse, esto posibilita que se presenten ciclos consecutivos de adsorción/desorción. A partir de los resultados obtenidos se pudo modelar las cinéticas de los procesos, siendo el modelo de Pseudo segundo orden el que mejor ajustó para la desorción.
- Para el caso de EQ se estudió el efecto que tiene la presencia de iones competitivos como cloruro y nitrato en el performance de adsorción del colorante. Para el nitrato se evidenció que este ión en solución disminuye la adsorción de colorante por parte de las EQ. Se estableció que existe una la interacción entre el nitrato y los hidrogeles de quitosano generando un proceso de adsorción.
- Fue posible formular un pellet cerámico conteniendo alúmina para la inmovilización del quitosano, por lo tanto se generó una matriz bio-compuesta (PQO) con el fin de adsorber el colorante RR195.
- Al igual que los hidrogeles se caracterizó el materia obtenido a partir de diferentes técnicas (FTIR-ATR; DRX, TGA, SEM-EDX). Fue posible determinar el punto isoeléctrico del material (pH_{IEP}) por medio del potencial-Z.
- Se obtuvieron las diferentes isothermas para el equilibrio de adsorción de PQO a diferentes temperaturas, a partir del análisis estadístico se logró indicar que el modelo que mejor describe el fenómeno es Langmuir. A partir de esto se pudo calcular la capacidad máxima de adsorción (Q_m) siendo 367 mg.g⁻¹ a 318 K y pH=2; este resultado posiciona a la matriz bio-adsorbente desarrollada como el mayor material adsorbente para la remoción del RR195.
- Los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso de adsorción del colorante usando la matriz bio-compuesta es exotérmico ($\Delta H < 0$), espontaneo y

favorable ($\Delta G < 0$). Siendo $\Delta S < 0$ se puede afirmar que la aleatoriedad del proceso disminuye en la interfase sólido-solución de colorante durante la adsorción, hay un ordenamiento de las moléculas de colorante alrededor del adsorbente.

- A partir de la cinética de adsorción se puede afirmar que el material desarrollado tiene buenas propiedades de adsorción en condiciones ácidas (pH=2), por ejemplo para una concentración inicial de colorante de 200 mg.L⁻¹ el porcentaje de remoción (%RM) fue 87.32 % (DE=0.28) y la capacidad de adsorción fue 204 mg.g⁻¹ (DE=0.65) a las 17 h, además el modelo que mejor ajusto según el análisis estadístico fue el de Pseudo segundo orden.
- Se logró comprobar el efecto de diferentes iones competitivos observando que el ión que más afecta el proceso de adsorción es el sulfato usando PQO, con este ión se obtuvo un % RM entre 40-50 %. Por otro lado concentraciones bajas del ión cloruro no afectaron significativamente el %RM, resultado valores mayores al 80%.
- A partir de los ensayos de desorción y regeneración de PQO se puede indicar que el material puede ser sometido a múltiples etapas (2 desorciones, 3 adsorciones), conservando buena capacidad adsorbente ya que en el tercer proceso de adsorción la capacidad en el equilibrio fue de 122.64 mg.g⁻¹(DE=0.18) y el %RM fue de 52.36 % (DE=0.08).
- Se logró comparar la *performance* de adsorción de los tres bio-adsorbentes desarrollado reconociendo las diferentes condiciones donde se presenta el proceso de remoción del colorante RR195; dicha comparación se presenta en el **APÉNDICE**. Además se logró estimar el precio de los materiales para poder lograr adsorber 1 g del colorante, esta información es útil a nivel industrial.
- Se pudo diseñar una columna de adsorción de lecho fijo usando como material adsorbente las matrices bio-compuestas de quitosano reticulado con ácido oxálico/pellet cerámico de alúmina (PQO).
- Se realizaron experimentos variando condiciones operativas tales como: la altura del lecho, el caudal volumétrico y la concentración de colorante en la alimentación de la columna. Con los resultados obtenidos fue posible generar las correspondientes curvas de ruptura para conocer el comportamiento del sistema.
- Se modeló matemáticamente las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente, a partir de los modelos evaluados se encontró que los parámetros obtenidos por las ecuaciones de Thomas y Bohart – Adams son similares. Para el caso del modelo de Yan se presentó buena concordancia entre los valores experimentales y predichos a lo largo de toda la curva de ruptura.
- Según los resultados obtenidos, la capacidad de adsorción experimental para la

remoción del colorante Rojo Reactivo 195 es alta ($q_e=344 \text{ mg.g}^{-1}$, para $Z=5\text{cm}$, $F=3 \text{ mL.min}^{-1}$ y $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$). Si se compara este valor con los reportados para otros materiales en la adsorción de algunos azo colorantes.

- Se aplicó el modelo BDST usando la relación de $C_0/C_t=0.5$ para poder predecir y validar los tiempos de ruptura $t_{b0.5}$ para varios casos (variación de altura del empaquetamiento, concentración de alimentación y velocidad lineal).
- Se compararon los tiempos de ruptura determinados por el modelo BDST con mediciones experimentales comprobando que el modelo BDST es adecuado para ser utilizado cuando se quiere diseñar bajo condiciones operativas diferentes de las ensayadas experimentalmente, lo cual es importante a nivel industrial.

Basándose en los resultados obtenidos se puede concluir que el quitosano es un excelente bio-polímero para ser usado en el saneamiento hídrico siendo un compuesto biodegradable alternativo a los usados convencionalmente para el tratamiento de contaminantes.

REFERENTES DE INFORMACIÓN

- 2030 Water Resources Group, 2009. Charting our Water Future: Economic frameworks to inform decisionmaking. URL <http://www.2030wrg.org/wp-content/uploads/2014/07/Charting-Our-Water-Future-Final.pdf>. (Recuperado: Agosto.11.2019).
- Abd-Elmohdy, F.A., El Sayed, Z., Essam, S., Hebeish, A., 2010. Controlling chitosan molecular weight via bio-chitosanalysis. *Carbohydrate Polymers* 82, 539–542.
- Abdelwahab, O., Amin, N.K., El-Ashtouky, E.S.Z., 2009. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of hazardous materials* 163, 711–716.
- Academias Nacionales de Ingeniería, Ciencias Económicas y Ciencias Exactas, F. y N., 2011. *La cuestión del agua: consideraciones sobre el estado de situación de los recursos hídricos de la Argentina*, 1a ed. La Plata, Argentina.
- Acosta, N., Jiménez, C., Borau, V., Heras, A., 1993. Extraction and characterization of chitin from crustaceans. *Biomass and Bioenergy* 5, 145–153.
- Ahmad, A.L., Sumathi, S., Hameed, B.H., 2006. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal* 118, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.001>
- Aksakal, O., Uzun, H., 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials* 181, 666–672. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.064>
- Aksu, Z., Gonen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.* 39, 599–613.
- Al-Degs, Y. S., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. 2009. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 944-949.
- Ali, A., Ahmed, S., 2018. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. *International journal of biological macromolecules* 109, 273–286.
- Altaş, L., Büyükgüngör, H., 2008. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of hazardous materials* 153, 462–469.
- Atlas, R.M., 1991. Microbial hydrocarbon degradation—bioremediation of oil spills. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 52, 149–156.
- Alver, E., Metin, A.U., 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal* 200, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.038>
- API, 1990. *Design and Operation of Oil-Water Separators*, in: *Refining (Ed.) Monographs on Refinery Environmental Control-Management of Water Discharges*, American Petroleum Institute, Washington D.C., U.S.A.,
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource technology*, 99(8), 2766-2777.
- Araneda, C., Basualto, C., Sapag, J., Tapia, C., Cotorás, D., Valenzuela, F., 2011. Uptake of copper (II) ions from acidic aqueous solutions using a continuous column packed with microcapsules containing a β -hydroxyoximic compound. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 2761–2769.
- Attiogbe, F.K., Glover-Amengor, M., Nyadziehe, K.T., 2007. Correlating biochemical and chemical oxygen demand of effluents-A case study of selected industries in Kumasi, Ghana. *West African Journal of Applied Ecology* 11.
- Ayoob, S., Gupta, A.K., 2007. Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water. *Chemical Engineering Journal* 133, 273–281.
- Azlan, K., Wan Saime, W.N., Lai Ken, L., 2009. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. *Journal of Environmental Sciences* 21, 296–302. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62267-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62267-6)
- Badawy, M.E.I., Rabea, E.I., 2016. Chapter 7-Chitosan and its derivatives as active ingredients against plant pests and diseases, in: *Chitosan in the Preservation of*

- Agricultural Commodities. pp. 179–219. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802735-6.00007-0>
- Badawy, M.E.I., Rabea, E.I., 2017. Chitosan and its modifications as biologically active compounds in different applications. *Advances in Physicochemical Properties of Biopolymers, Part 2*, 1–108.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource technology* 58, 217–227.
- Barreiro-Iglesias, R., Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., 2005. Chitosan/sodium dodecylsulfate interactions: calorimetric titration and consequences on the behaviour of solutions and hydrogel beads. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 82, 499–505. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0923-z>
- Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., Trapalis, C., 2009. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 170, 836–844. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.045>
- Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S., 2008. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination* 228, 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.013>
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water research* 18, 1501–1507.
- Bohart, G. S., Adams, E. Q., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3), 523-544.
- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., 2003. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es021013a>
- Bolto, B.; Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water research*, 41(11), 2301-2324.
- Bondy, S.C., 2016. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. *NeuroToxicology* 52, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2015.12.002>
- Borba, C.E., Antonio da Silva, E., Fagundes-Klen, M., Kroumov, A., Guirardello, R., 2008. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. *Journal of Hazardous Materials* 152, 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.005>
- Borgogna, M., Bellich, B., Cesaro, A., 2011. Marine polysaccharides in microencapsulation and application to aquaculture: “from sea to sea.” *Marine drugs* 9, 2572–2604.
- Box, G.E.P., Draper, N.R., 1987. *Empirical model-building and response surfaces*, Wiley. <https://doi.org/10.1037/028110>
- Bozzano, H., Canaveri, T.B., 2018. Estrategias para la Gestión Integral del Territorio. Vulnerabilidades y procesos de intervención y transformación con inteligencia territorial. Métodos y técnicas científicas ambientales, sociales y espaciales: Dos casos en el Gran La Plata. La Plata, Argentina. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/68547>
- Bratskaya, S., Marinin, D., Nitschke, M., Pleul, D., Schwarz, S., Simon, S. 2004. Polypropylene surface functionalization with chitosan. *Journal of adhesion science and technology*, 18, 1173-1186.
- Bravo-Osuna, I., Vauthier, C., Farabollini, A., Palmieri, G.F., Ponchel, G., 2007. Mucoadhesion mechanism of chitosan and thiolated chitosan-poly (isobutyl cyanoacrylate) core-shell nanoparticles. *Biomaterials* 28, 2233–2243.
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M., 2001. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* 42, 3569–3580. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)
- Callery, O., Healy, M.G., 2017. Predicting the propagation of concentration and saturation fronts in fixed-bed filters. *Water Research* 123, 556–568. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.010>

- Carneiro, P.A., Osugi, M.E., Sene, J.J., Anderson, M.A., Zanoni, M.V.B., 2004. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Electrochimica Acta* 49, 3807–3820. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2003.12.057>
- Castellar Ortega, G., Arrieta Cardozo, B., Suarez Guerrero, J., Vega Taboada, J., 2013. Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Revista Prospectiva* 11, 66–75. <https://doi.org/10.15665/rp.v11i1.28>
- Çelik, L., Öztürk, A., Abdullah, M.I., 2012. Biodegradation of reactive red 195 azo dye by the bacterium *Rhodopseudomonas palustris* 51ATA. *African Journal of Microbiology Research* 6, 120–126. <https://doi.org/10.5897/AJMR11.1059>
- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Pinto, A.A., Lopes, E.C.N., 2005. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. *Journal of Colloid and Interface Science* 292, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.096>
- Chang, M.-Y., Juang, R.-S., 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 278, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.029>
- Chapman, H., Purnell, K., Law, R.J., Kirby, M.F., 2007. The use of chemical dispersants to combat oil spills at sea: A review of practice and research needs in Europe. *Marine Pollution Bulletin* 54, 827–838. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.03.012>
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Das, A.R., Guha, A.K., 2005. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *Journal of Colloid and Interface Science* 288, 30–35. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.02.055>
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Guha, A.K., 2004. Clarification of fruit juice with chitosan. *Process biochemistry* 39, 2229–2232.
- Chatterjee, S., Lee, D.S., Lee, M.W., Woo, S.H., 2009. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal of Hazardous Materials* 166, 508–513.
- Cheba, B.A., 2011. Chitin and chitosan: marine biopolymers with unique properties and versatile applications. *Global Journal of Biotechnology & Biochemistry* 6, 149–153.
- Chen, C.Y., Chang, J.C., Chen, A.H., 2011. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 185, 430–441. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.051>
- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials* 93, 233–248. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00030-4)
- Chiou, M.S., Li, H.Y., 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50, 1095–1105. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00636-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00636-7)
- Chu, K.H., 2010. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials* 177, 1006–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>
- Chung, Y.C., 2006. Improvement of aquaculture wastewater using chitosan of different degrees of deacetylation. *Environmental technology* 27, 1199–1208.
- Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A., 2007. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials* 146, 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.037>
- Coelho, A., Castro, A. V, Dezotti, M., Sant'Anna Jr, G.L., 2006. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials* 137, 178–184.
- Cooney, D. O., 1999. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres. INC., Boca Raton, Florida, USA.
- Contreras, E.M., Orozco, A.M.F., Zaritzky, N.E., 2011. Biological Cr (VI) removal coupled

- with biomass growth, biomass decay, and multiple substrate limitation. *Water research* 45, 3034–3046.
- Crini, G., 2015. Non-Conventional Adsorbents for Dye Removal, en: Sharma, S.K. (Ed.), *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*. John Wiley & Sons, Beverly, U.S.A, p. 359. <https://doi.org/10.1002/9781118721001.ch10>
- Crini, G., Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 33, 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
- Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., De Giorgi, F., Badot, P.M., 2008. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials* 153, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.025>
- Crini, G., Torri, G., Lichtfouse, E., Kyzas, G.Z., Wilson, L.D., Morin-crini, N., 2019. Cross-Linked Chitosan-Based Hydrogels for Dye Removal, in: Crini, G., Lichtfouse, E. (Eds.), *Sustainable Agriculture Reviews* 36. Springer, Cham, pp. 381–425. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16581-9>
- Dao, V.H., Cameron, N.R., Saito, K., Bendoraitiene, J., Zemaitaitis, A., Liu, G., Ye, J., Cheng, R., Cheng, R., Lan, N.T., 2016. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. *Polym. Chem.* 7, 11–25. <https://doi.org/10.1039/C5PY01572C>
- Darjito, D., Purwonugroho, D., Ningsih, R., 2014. The Adsorption of Cr (VI) Using Chitosan-Alumina Adsorbent. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research* 3, 53–61.
- Das, S.K., Biswas, M.N., 2003. Separation of oil-water mixture in tank. *Chemical Engineering Communications* 190, 116–127.
- Davis, S., 2011. Chitosan: Manufacture, properties, and usage. *Biotechnology in agriculture, industry and medicine*. Nova Science Publishers, Inc., New York.
- DECC, 2014. Methodology for the Sampling and Analysis of Produced Water and Other Hydrocarbon Discharges. URL www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/286015/Methodology_for_the_Sampling_and_Analysis_of_Produced_Water.docx (Recuperado: Diciembre.11.2017).
- Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.114>
- Demirci, Ş., ErdoĖan, B., Özcimder, R., 1998. Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids. *Water Research* 32, 3495–3499.
- Derringer, G., Suich, R., 1980. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology* 12, 214–219. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Dima, J.B., 2013. Procesamiento integral de las especies patagónicas de cangrejos marinos de valor comercial *Ovalipes trimaculatus* y *Platyxanthus patagonicus*. Universidad Nacional de la Plata.
- Diya'uddeen, B.H., Daud, W.M.A.W., Aziz, A.R.A., 2011. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process safety and environmental protection* 89, 95–105.
- Dobson, K.D., McQuillan, A.J., 1999. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 1395–1405. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00303-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00303-5)
- Doggett, T., Rascoe, A., 2009. Global energy demand seen up 44 percent by 2030. URL <https://www.reuters.com/article/us-eia-global-demand/global-energy-demand-seen-up-44-percent-by-2030-idUSN2719528620090527> (Recuperado: Julio.14.2019).

- Dotto, G.L., Moura, J.M., Cadaval, T.R.S., Pinto, L.A.A., 2013. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.027>
- Dubinín, M., Radushkevich, L., 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section* 55, 327–329. <https://doi.org/10.4236/ojs.2014.41001>
- Dursun, A.Y., Tepe, O., 2011. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. *Journal of Hazardous Materials* 194, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.105>
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., Makhlof, S., 2009. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of environmental management* 91, 180–185.
- El-Sayed, M.M., Al Bazedí, G.A., Abdel-Fatah, M.A., 2017. Development of a Novel Hydrogel Adsorbent for Removal of Reactive Dyes from Textile Effluents. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*. 8, 945–955.
- Emelko, M.; Brown, T., 2004. Chitosan coagulation at low, cost-effective doses: Impacts on filtration of particles and pathogens. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, 8, 183–189.
- Fadzallah, I.A., Majid, S.R., Careem, M.A., Arof, A.K., 2014. A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science* 463, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.044>
- FAO, 2011. El Estado de los Recursos de Tierras y Aguas del Mundo para la Alimentación y la Agricultura (SOLAW): Cómo gestionar los sistemas en peligro. URL <http://www.fao.org/docrep/017/i1688e/i1688e.pdf> (Recuperado: Julio.17.2019).
- Farias, S., Oliveira, D. de, Souza, A.A., Souza, S.M.A., Morgado, A.F., 2017. Removal of reactive blue 21 and reactive red 195 dyes using horseradish peroxidase as catalyst. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34, 701–707.
- Feret, F.R., Roy, D., Boulanger, C., 2000. Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction. *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy* 55, 1051–1061. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00225-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00225-1)
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry* 57, 387–471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.078>
- Futalan C.M, Kan C.C, Dalida ML, 2011. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers* 83(2): 697–704.
- Gan, H.E., Karim, R., Muhammad, S.K.S., Bakar, J.A., Hashim, D.M., Rahman, R.A., 2007. Optimization of the basic formulation of a traditional baked cassava cake using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology* 40, 611–618. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2006.05.005>
- García, E.R., Medina, R.L., Lozano, M.M., Hernández Pérez, I., Valero, M.J., Franco, A.M.M., 2014. Adsorption of azo-dye orange II from aqueous solutions using a metal-organic framework material: iron-benzenetricarboxylate. *Materials* 7, 8037–8057. <https://doi.org/10.3390/ma7128037>
- Ghodake, G.S., Talke, A.A., Jadhav, J.P., Govindwar, S.P., 2009. Potential of Brassica juncea in order to treat textile-effluent- contaminated sites. *International Journal of Phytoremediation* 11, 297–312. <https://doi.org/10.1080/15226510802429518>
- Ghosh, A., Ali, M.A., 2012. Studies on physicochemical characteristics of chitosan derivatives with dicarboxylic acids. *Journal of Materials Science* 47, 1196–1204. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5885-x>
- Gonçalves, J.O., Esquerdo, V.M., Roberto, T., Anna, S., Jr, C., Antonio, L., Pinto, D.A., 2019. Chitosan-Based Hydrogels, in: Crini, G., Lichtfouse, E. (Eds.), *Sustainable Agriculture Reviews* 36. Springer, Cham, pp. 147–173. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16581-9>
- Guibal, E., 2005. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Progress in Polymer Science* 30, 71–109.
- Gupta, K.C., Jabrail, F.H., 2006. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on

- physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers* 66, 43–54.
- Gupta, V.K., Suhas,. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Gutiérrez TJ (2017) Chapter 8: Chitosan applications in textile y food industry. In: Ahmed S, Ikram S (eds) *Chitosan – derivatives, composites y applications*. Scrivener Publishing LLC, Wiley, pp 185–232. <https://doi.org/10.1002/9781119364849.ch8>
- Hadi, M., Samarghandi, M.R., McKay, G., 2011. Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. *Water, Air, & Soil Pollution* 218, 197–212. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0635-2>
- Haerifar, M., Azizian, S., 2013. Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 8310–8317. <https://doi.org/10.1021/jp401571m>
- Hami, M.L., Al-Hashimi, M.A., Al-Doori, M.M., 2007. Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater. *Desalination* 216, 116–122.
- Han, J.W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J.-P., Yang, X., 2018. Food packaging: A comprehensive review and future trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 17, 860–877.
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., Zou, L., 2008. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology* 99, 2938–2946. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.027>
- Han R, Wang Y, Zhao X, 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. *Journal Desalination* 245(1–3): 284–297
- Harrington, E., 1965. The desirability function. *Industrial Quality Control* 21, 294–298.
- Harry, M.F., 1995. *Industrial Pollution Handbook*. McGraw Hill. Inc., New York.
- Hayashi, K., 1975. A rapid determination of sodium dodecyl sulfate with methylene blue. *Analytical Biochemistry* 67, 503–506. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(75\)90324-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(75)90324-3).
- Hydro-Flo-Technologies., 2002. *Oil/Water Separator Theory of Operation*, Hydro-FlomTechnologies, Inc., 2002.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hrdina, R., 1997. Reactive dyes for animal fibers and synthetic polyamides. *Chem. Listy* 91, 149–159.
- Hu, Z.G., Zhang, J., Chan, W.L., Szeto, Y.S., 2006. The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer* 47, 5838–5842. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.071>
- Huang, C., Chen, Y., 1996. Coagulation of colloidal particles in water by chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66, 227–232. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199607\)66:3<227::AID-JCTB499>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199607)66:3<227::AID-JCTB499>3.0.CO;2-M)
- Huggins, M.L., 1942. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. *Journal of the American Chemical Society* 64, 2716–2718.
- Hunger, K., 2003. *Dye Classes For Principal Applications*, in: *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, Frankfurt, pp. 113–132. <https://doi.org/10.1021/ja0335418>
- Hunter, R.J., 1981. *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic press.
- Hutchins, R.A., 1973. New method simplifies design of activated carbon systems. *American Journal of Chemical Engineering* 81, 133–138.
- IGRAC, 2014. Sistema de información. Aplicación Perspectiva global . URL <http://ggmn.e-id.nl/ggmn/GlobalOverview.html> (Recuperado: Junio.17.2019).

- Illum L, Davis SBS (2004) Chapter 27: Chitosan as delivery system for the transmucosal administration of drugs. En: Dumitriu S (ed) Polysaccharides. Structural diversity y functional versatility. Marcel Dekker, New York, pp 643–659
- INDEC, n.d. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2001 y 2010. https://www.indec.gov.ar/ftp/cuadros/poblacion/censo2010_tomo1.pdf. (Recuperado: Enero.4.2020).
- Ivanov, K., Gruber, E., Schempp, W., Kirov, D., 1996. Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper. *Papier* 50, 456.
- Jagtap, S., Yenkie, M.K.N., Labhsetwar, N., Rayalu, S., 2011. Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.028>
- Jain, A.K., Gupta, V.K., Jain, S., Suhas., 2004. Removal of Chlorophenols Using Industrial Wastes. *Environmental Science and Technology* 38, 1195–1200. <https://doi.org/10.1021/es034412u>
- Jiménez-Aparicio A. (Eds), Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities, Academic Press, pp 3-3.
- Jóźwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Rodziejewicz, J., Mielcarek, A., 2017. Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *Reactive and Functional Polymers* 114, 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007>
- Jóźwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Zadrożna, M.K., Mielcarek, A., 2015. Application of chitosan ionically crosslinked with sodium edetate for reactive dyes removal from aqueous solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives XX*, 82–96. <https://doi.org/10.15259/PCACD.20.08>
- Juang, R.-S., Tseng, R.-L., Wu, F.-C., Lee, S.-H., 1997. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 70, 391–399. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199712\)70:4<391::AID-JCTB792>3.0.CO;2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199712)70:4<391::AID-JCTB792>3.0.CO;2)
- Jurado, S., Bidegain, J., 2006. Metales pesados en los canales de Berisso y Ensenada. *Gaceta "Legado en Accion"*.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Orhon, D., 1999. Wastewater control and management in a leather tanning district. *Water science and technology* 40, 261–267.
- Kanik, M., Hauser, P.J., 2002. Printing of cationised cotton with reactive dyes. *Coloration Technology* 118, 300–306. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2002.tb00114.x>
- Kant, R., 2012. Adsorption of dye eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method. *Journal of Water Resource and Protection* 4, 93.
- Kasiri, M.B., 2019. Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater, in: Ul-Islam, S., Butola, B.S. (Eds.), *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. Elsevier Ltd., pp. 417–469. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00014-9>
- Kato, Y., Onishi, H., Machida, Y., 2003. Application of chitin and chitosan derivatives in the pharmaceutical field. *Current Pharmaceutical Biotechnology* 4, 303–309.
- Khan, A.M., Shah, S.S., 2008. Determination of critical micelle concentration (Cmc) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its Cmc using ORIGIN software. *Journal-Chemical Society of Pakistan* 30, 186.
- Khan, T.A., Peh, K.K., Ch'ng, H.S., 2000. Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. *J Pharm Pharm Sci* 3, 303–311.
- Khor E., 2011. Chapter 30: Medical applications of chitin y chitosan: Going forward. En: Kim SK (ed) *Chitin, chitosan, oligosaccharides y their derivatives: biological activities y applications*. CRC Press/Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, pp 405–413. eBook ISBN:9781439816042
- Kim, T.Y., Park, S.S., Cho, S.Y., 2012. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1458–1464. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.02.006>

- Kouba, J.F., Zhuang, P., 1994. Color removal for textile dyeing wastewater. *Fluid Particle Separation Journal* 7, 87–90.
- Krajewska, B., 2005. Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and purification technology* 41, 305–312.
- Kramer, E., 1938. Molecular weights of celluloses and cellulose derivatives. *Ind. Eng. Chem* 30, 1200–1203.
- Kumar, K.V., 2006. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 136, 197–202. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.09.018>
- Kumar, M.N.V.R., 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers* 46, 1–27.
- Kurita, K., 2006. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology* 8, 203.
- Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., Lazaridis, N.K., 2008. Low-swelling chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir* 24, 4791–4799. <https://doi.org/10.1021/la7039064>
- Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Kostoglou, M., 2014. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: experiments and phenomenological modeling. *Chemical Engineering Journal* 248, 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.063>
- Lagergren, S.K., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1917. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>
- Leung, H.-W., 2001. Ecotoxicology of glutaraldehyde: review of environmental fate and effects studies. *Ecotoxicology and environmental safety* 49, 26–39. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.2031>
- Li, D., Li, Q., Mao, D., Bai, N., Dong, H., 2017. A versatile bio-based material for efficiently removing toxic dyes, heavy metal ions and emulsified oil droplets from water simultaneously. *Bioresource Technology-Part A* 245, 649–655. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.09.016>
- Li, W.Y., Liu, J., Chen, H., Deng, Y., Zhang, B., Wang, Z., Zhang, X., Hong, S., 2013. Application of oxalic acid cross-linking activated alumina/chitosan biocomposites in defluoridation from aqueous solution. Investigation of adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal* 225, 865–872. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.03.105>
- Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., Huang, R., 2015. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.008>
- Liu, X., Zhang, L., 2015. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technology* 277, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.055>
- Liu, Y., Liu, X., Dong, W., Zhang, L., Kong, Q., Wang, W., 2017. Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism. *Nature: Scientific Reports* 7, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6>
- Lizardi-Mendoza, J., Argüelles-Monal, W., Goycoolea-Valencia, M., 2016. Chemical characteristics and functional properties of chitosan, in: Bautista-Baños, S., Romanazzi, G., Jiménez-Aparicio, A. (Eds.), *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*. Academic Press/Elsevier, USA, pp. 3–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802735-6.00001-X>
- Lobo, C.C., 2014. Tratamiento biológico de aguas residuales industriales. Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/35493>
- López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D.I., Sánchez-Duarte, R.G., Correa-Murrieta, M.A., 2018. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. *Adsorption Science &*

- Technology 36, 215–232. <https://doi.org/10.1177/0263617416688021>
- Lu, Y., Hao, L., Hiroyuki, Y., 2012. Mechanical Coating Technique for Composite Films and Composite Photocatalyst Films, in: Hu, N. (Ed.), *Composites and Their Applications*. IntechOpen, Rijeka, Croatia, pp. 301–332. <https://doi.org/10.5772/48794>
- Mahmoud, M.E., Nabil, G.M., El-Mallah, N.M., Bassiouny, H.I., Kumar, S., Abdel-Fattah, T.M., 2016. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 37, 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.020>
- Marcilly, C., 2003. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis* 216, 47–62.
- Margesin, R.; Schinner, F., 1998. Low-temperature bioremediation of a waste water contaminated with anionic surfactants and fuel oil. *Applied microbiology and biotechnology*, 49(4), 482-486.
- Marín-Silva, D.A., Rivero, S., Pinotti, A., 2019. Chitosan-based nanocomposite matrices: Development and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules* 123, 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.035>
- McLintock, I.S., 1967. The Elovich equation in chemisorption kinetics. *Nature* 216, 1204.
- Mengual, O., Meunier, G., Cayré, I., Puech, K., Snabre, P., 1999. Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 50 (2), 445-456.
- Meysami, B., Kasaeian, A.B., 2005. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology* 96, 303–307. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.04.014>
- Mi, F.-L., Wu, S.-J., Lin, F.-M., 2015. Adsorption of copper(II) ions by a chitosan–oxalate complex biosorbent. *International Journal of Biological Macromolecules* 72, 136–144. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2014.08.006>
- Miletto, M., Caretta, M. A., Burchi, F. M., Zanlucchi, G., 2017. Migration and its interdependencies with water scarcity, gender and youth employment. UNESCO Publishing.
- Mohamed, K.R., 2012. Biocomposite Materials, in: Hu, N. (Ed.), *Composites and Their Applications*. Rijeka, Croatia, pp. 113–146. <https://doi.org/10.5772/48302>
- Mondal, S., Wickramasinghe, S.R., 2008. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 322, 162–170.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., Crini, G., 2019. Fundamentals and Applications of Chitosan, in: Crini, G., Lichtfouse, E. (Eds.), *Sustainable Agriculture Reviews 35*. Springer, Cham, pp. 49–123. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16538-3>
- Mrayyan, B., Battikhi, M.N., 2005. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *Journal of hazardous materials* 120, 127–134.
- Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., 2005. Chitosan chemistry: relevance to the biomedical sciences, in: *Polysaccharides I*. Springer, pp. 151–209.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Vining, G.G., Borror, C.M., Kowalski, S.M., 2004. Response surface methodology: a retrospective and literature survey. *Journal of quality technology* 36, 53.
- Myers, R.H.; Montgomery, D. C., 2002. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments (2nd ed.) New York: Wiley (Chapter 3).
- Nausheen, S., Bhatti, H.N., Hanif, M.A., 2017. Enhanced Removal of Golden XGL Dye by Clay Composites: Batch and Column Studies. *Polish Journal of Environmental Studies* 26, 2113–2123. <https://doi.org/10.15244/pjoes/68535>
- No, H.K., Meyers, S.P., 2000. Application of Chitosan for Treatment of Wastewaters. *Reviews of environmental contamination and toxicology* 163, 1–27.
- Pan, L.G., Tomás, M.C., Añón, M.C., 2002. Effect of sunflower lecithins on the stability of water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Journal of Surfactants and Detergents* 5, 135–143. <https://doi.org/10.1007/s11743-002-0213-1>

- Patterson, J.W., 1985. *Industrial wastewater treatment technology*. Butterworth Publishers, Stoneham, MA, United States.
- Patel, H., 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science* 9, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Pedrosa Xavier, A.L., Herrera Adarme, O.F., Milagres, F.L., Dias Ferreira, G.M., Mendes da Silva, L.H., Frédéric Gil, L., Alves Guargel, L.V., 2018. Modeling adsorption of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse . Part II : Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 516, 431–445. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.068>
- Peniche, C., Argüelles-Monal, W., Peniche, H., Acosta, N., 2003. Chitosan: an attractive biocompatible polymer for microencapsulation. *Macromolecular Bioscience* 3, 511–520.
- Percot, A., Viton, C., Domard, A., 2003. Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules* 4, 12–18.
- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., Zaritzky, N., 2018. Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 6749–6760.
- Pérez-Calderón, J., Santos, M. V., Zaritzky, N., 2018. Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3808-3818.
- Perinelli, D.R., Fagioli, L., Campana, R., Lam, J.K.W., Baffone, W., Palmieri, G.F., Casettari, L., Bonacucina, G., 2018. Chitosan-based nanosystems and their exploited antimicrobial activity. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 117, 8–20.
- Petrović, L., Milinković, J., Fraj, J., Bučko, S., Katona, J. Petrović, L., 2016. An investigation of chitosan and sodium dodecyl sulfate interactions in acetic media. *Journal Serbian Chemistry Society*, 81, 575-587.
- Pfeifauf, J.J., 2018. La ex Papelera San Jorge y el misterio de la mancha violeta: una empresa recuperada con “permiso provisorio”. URL <http://infoblancosobrenegro.com/noticias/20507-la-ex-papelera-san-jorge-y-el-misterio-de-la-mancha-violeta-una-empresa-recuperada-con-permiso-provisorio> (Recuperado: Julio.10.19).
- Philibert, T., Lee, B.H., Fabien, N., 2017. Current status and new perspectives on chitin and chitosan as functional biopolymers. *Applied biochemistry and biotechnology* 181, 1314–1337.
- Pinotti, A., Bevilacqua, A., Zaritzky, N., 2001. Comparison of the performance of chitosan and a cationic polyacrylamide as flocculants of emulsion systems. *Journal of Surfactants and Detergents* 4, 57–63. <https://doi.org/10.1007/s11743-001-0160-x>
- Pintor, A.M.A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., 2016. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal* 297, 229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>
- Poulton, S.W., Krom, M.D., Van Rijn, J., Raiswell, R., 2002. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. *Water research* 36, 825–834.
- Orozco, A.M.F., Contreras, E.M., Zaritzky, N.E., 2008. Modelling Cr (VI) removal by a combined carbon-activated sludge system. *Journal of hazardous materials* 150, 46–52.
- Rego, T. V., Cadaval, T.R.S., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., 2013. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. *Journal of Colloid and Interface Science* 411, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051>
- Radovic, M.D., Mitrovic, J.Z., Bojc, D. V, Antonijevic, M.D., Kostic, M.M., Baošić, R.M., Bojic, A.L., 2014. Effects of system parameters and inorganic salts on the

- photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H₂O₂ process. *Water SA* 40, 571–578.
- Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology* 36, 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00387-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9)
- Randelovic, M.S., Zarubica, A.R., Purenovic, M.M., 2012. New Composite Materials in the Technology for Drinking Water Purification from Ionic and Colloidal Pollutants, in: Hu, N. (Ed.), *Composites and Their Applications*. IntechOpen, Rijeka, Croatia, pp. 273–300. <https://doi.org/10.5772/48390>
- Razali, M. A. A., Ahmad, Z., Ahmad, M. S. B., Ariffin, A., 2011. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 529-535.
- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry* 63, 1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Rekik, S.B., Gassara, S., Bouaziz, J., Deratani, A., Baklouti, S., 2017. Development and characterization of porous membranes based on kaolin/chitosan composite. *Applied Clay Science* 143, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.008>
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P., Crini, G., 2009. Chitosan for coagulation / flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* 45, 1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
- Rhee, C.H., Martyn, P.C., Kremer, J.G., 1989. Removal of oil and grease in oil processing wastewaters. Sanitation District of Los Angeles County, USA.
- Rodríguez, M. S.; Albertengo, L. A.; Agulló, E., 2002. Emulsification capacity of chitosan. *Carbohydrate polymers*, 48(3), 271-276.
- Roginsky, S., Zeldovich, Y.B., 1934. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Physicochim URSS* 1, 554.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2013. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, in: Academic Press. London, pp. 11–14. <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50000-2>
- Salsburg, D., 1986. *Statistics for Toxicologists*. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R., Velan, M., 2006. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions. *Journal of Hazardous Materials* 136, 791–799.
- Saha, P., Chowdhury, S., 2011. Insight Into Adsorption Thermodynamics, in: Tadashi, M. (Ed.), *Thermodynamics*. InTech, pp. 351–364. <https://doi.org/10.5772/13474>
- Saien, J., Nejati, H., 2007. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of hazardous materials* 148, 491–495.
- Saini, R., Raghunath, C.V., Pandey, P., Kumar, P., 2016. Optimization of Fenton oxidation for the removal of methyl parathion in aqueous solution. *Perspectives in Science* 8, 670–672. <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.054>
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* 9, 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- Schmuhl, R., Krieg, H.M., Keizer, K., 2001. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa* 27, 1–8.
- Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2011. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water, Air, & Soil Pollution* 218, 499–515.
- Shah, S.S., Jamroz, N.U., Sharif, Q.M., 2001. Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) at different temperatures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 178, 199–206.
- Shahidi, F., Arachchi, J.K.V., Jeon, Y.-J., 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food science & technology* 10, 37–51.
- Shiklomanov, I.A., 2000. Appraisal and assessment of world water resources. *Water*

- international 25, 11–32.
- Singer, M.M., Tjeerdema, R.S., 1993. Fate and effects of the surfactant sodium dodecyl sulfate, in: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, pp. 95–149.
- Sokolowska-Gajda, J., Freeman, H.S., Reife, A., 1996. Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 2: Iron complexes formazan dyes. *Dyes and pigments* 30, 1–20.
- Søvik, A.K., Kløve, B., 2005. Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater. *Ecological engineering* 25, 168–182.
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 91, 1915–1929. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003>
- Stenstrom, M.K., Silverman, G.S., Bursztynsky, T.A., 1984. Oil and grease in urban stormwaters. *Journal of Environmental Engineering* 110, 58–72.
- Struszczyk, M.H., 2002. Chitin y chitosan. Part II. Applications of chitosan. *Polimery* 47:396–403
- Su, Y., Zhao, B., Xiao, W., Han, R., 2013. Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 5558–5568.
- Synowiecki, J., Al-Khateeb, N.A., 2003. Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 43, 145–171. <https://doi.org/10.1080/10408690390826473>
- Tahir, Z., Malik, S.R., Mehmood, M., 2016. Adsorption studies of reactive red 195 dye using modified rice husk. *Science International (LAHORE)* 28, 951–954.
- Takayama, K., Hirata, M., Machida, Y., Masada, T., Sannan, T., Nagai, T., 1990. Effect of interpolymer complex formation on bioadhesive property and drug release phenomenon of compressed tablet consisting of chitosan and sodium hyaluronate. *Chemical & pharmaceutical bulletin* 38, 1993–1997. <https://doi.org/10.1248/cpb.38.1993>
- Tan, K.B., Vakili, M., Horri, B.A., Poh, P.E., Abdullah, A.Z., Salamatinia, B., 2015. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology* 150, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim U.R.S.S* 12, 217–222.
- Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A., 2012. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 197, 379–386. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.05.059>
- Thomas, H. C, 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, 66(10), 1664-1666.
- Tran, H.N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.-P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research* 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Treyball, R. 1988. *Operaciones de Transferencia de Masa* (2a ed.). México: Mc Graw-Hill.
- Truong, T.O., Hausler, R., Monette, F., Niquette, P., 2007. Valorisation des résidus industriels de pêches pour la transformation de chitosane par technique hydrothermo-chimique. *Revue des sciences de l'eau/journal of Water Science* 20, 253–262.
- UNEP, 2008. *Vital Water Graphics – An Overview of the State of the World’s Fresh and Marine Waters*, 2nd ed. Nairobi, Kenya.
- UNESCO, 2015. *Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015*. <http://www.unesco.org/water/wwap> . (Recuperado: Junio.17-2019)
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z., Amouzgar, P., 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for

- dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers* 113, 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>
- Valencia Ríos, J.S., Castellar Ortega, G.C., 2013. Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto activated carbon in a packed column. *Revista Facultad de Ingeniería* 66, 141–158.
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.12.024>
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2004. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of hazardous materials*, 113(1-3), 223-230.
- Volesky, B., Holan, Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress* 11, 235–250.
- Volkerling, F., Quist, J. J., Van Velsen, A. F. M., Thomassen, P. H. G., Olijve, M., 1998. A rapid method for predicting the residual concentration after biological treatment of oil-polluted soil. In *Contaminated Soil 1998* (pp. 1-251). Thomas Telford Ltd.
- Wake, H., 2005. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 62, 131–140.
- Wan Ngah, W.S., Ariff, N.F.M., Hanafiah, M.A.K.M., 2010. Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. *Water, air, and soil pollution*, 206(1–4), 225–236. doi:10.1007/s11270-009-0098-5
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Hanafiah, M.A.K.M., 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83, 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Wang, H., Qian, J., Ding, F., 2018. Emerging chitosan-based films for food packaging applications. *Journal of agricultural and food chemistry* 66, 395–413.
- Wang, L., Wang, A., 2007. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 147, 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.145>
- Wang, W., Tian, G., Wang, D., Zhang, Z., Kang, Y., Zong, L., Wang, A., 2016. All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high-efficient adsorbents. *Nature:Scientific Reports* 6. <https://doi.org/10.1038/srep39599>
- Wang, X., Chen, C., 2009. Nanotechnology application in metal ion adsorption, in: Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammas, N.K. (Eds.), *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 166.
- Water Science School, 2018. How Much Water is There on Earth?. https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/how-much-water-there-earth?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects. (Recuperado: Julio.14.2019),
- Weber, T., Chakravort, R., 1974. Pore and Solid Diffusion Models for. *AIChE Journal* 20, Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore an. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89, 31–60.
- Wen, Y., Liu, W., Fang, Z., Liu, W., 2005. Effects of adsorption interferences on removal of Reactive Red 195 dye in wastewater by chitosan. *Journal of environmental sciences (China)* 17, 755–769.
- WHO, 2018. WHO WATER, SANITATION AND HYGIENE. Suiza. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/274273/WHO-CED-PHE-WSH-18.03-eng.pdf?ua=1> (Recuperado: Agosto,22.2019)
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan - Equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* 39, 693–702.

[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3)

- Worch, E., 2012. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter, Berlin.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2000. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials* 73, 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00168-5)
- WWAP, 2016. Afrontar los retos: estudios de casos y indicadores; contribución de la UNESCO a la edición 2015 del Informe de las Naciones Unidas para el desarrollo hídrico mundial. Paris.
- WWAP, 2019. Los derechos humanos al agua y el saneamiento. Agenda2030 para el desarrollo sostenible. In *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás* (p. 39). Paris: UNESCO.
- Xu, Z., Cai, J.G., Pan, B.C., 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University: Science A* 14, 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>
- Xu, X., Zhu, X., 2004. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere* 56, 889–894.
- Xue, A., Zhou, S., Zhao, Y., Lu, X., Han, P., 2010. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Applied Clay Science* 48, 638–640. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.011>
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science* 209, 172–184.
- Yaman, C., Gündüz, G. 2015) A parametric study on the decolorization and mineralization of CI Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 7.
- Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M., 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science and Technology* 19, 25–43. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>
- Yang, C.-L., 2007. Electrochemical coagulation for oily water demulsification. *Separation and purification technology* 54, 388–395.
- Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M. 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1), 25-43.
- Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., Li, A., 2016. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research* 95, 59–89. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
- Yi, S., Dong, Y., Li, B., Ding, Z., Huang, X., Xue, L., 2012. Adsorption and fixation behaviour of CI Reactive Red 195 on cotton woven fabric in a nonionic surfactant Triton X-100 reverse micelle. *Coloration Technology* 126, 306–314. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2012.00381.x>
- Yin H, Du Y., 2011. Chapter 41: Mechanism y application of chitin/chitosan y their derivatives in plant protection. In: Kim SK (ed) *Chitin, chitosan, oligosaccharides y their derivatives: biological activities y applications*. CRC Press/Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, pp 605–618. ISBN 9781439816035
- Yoon, Y. H., Nelson, J. H., 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(8), 509-516.
- Yu, L., Han, M., He, F., 2017. A review of treating oily wastewater. *Arabian journal of chemistry* 10, S1913–S1922.
- Zaharia, C., Suteu, D., 2012. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, in: Puzyn, T., Mostrag, A. (Eds.), *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. InTech, pp. 55–86. <https://doi.org/10.5772/32373>
- Zahir, A., Aslam, Z., Kamal, M.S., Ahmad, W., Abbas, A., Shawabkeh, R.A., 2017.

- Development of novel cross-linked chitosan for the removal of anionic Congo red dye. *Journal of Molecular Liquids* 244, 211–218. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.09.006>
- Zhang, J., Zhou, Q., Ou, L., 2012. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite. *Journal of Chemical and Engineering Data* 57, 412–419. <https://doi.org/10.1021/je2009945>
- Zhang, L., Cheng, Z., Guo, X., Jiang, X., Liu, R., 2014. Process optimization, kinetics and equilibrium of orange G and acid orange 7 adsorptions onto chitosan/surfactant. *Journal of Molecular Liquids* 197, 353–367. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2014.06.007>
- Zhang, S., Lü, T., Qi, D., Zhao, H., 2017. Flocculation performance and mechanism of chitosan-based flocculants in the treatment of emulsified oily wastewater. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(7), 1049-1054.
- Zhang, W., Xiao, P., Wang, D., 2014. Central treatment of different emulsion wastewaters by an integrated process of physicochemically enhanced ultrafiltration and anaerobic–aerobic biofilm reactor. *Bioresource technology* 159, 150–156.
- Zhou, T., Lu, W., Liu, L., Zhu, H., Jiao, Y., Zhang, S., Han, R., 2015. Effective adsorption of light green anionic dye from solution by CPB modified peanut in column mode. *Journal of Molecular Liquids* 211, 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.018>
- Zhu, H.-Y., Jiang, R., Xiao, L., 2010. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites. *Applied Clay Science* 48, 522–526. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2010.02.003>
- Zhu, Z., Zhang, M., Liu, F., Shuang, C., Zhu, C., Zhang, Y., Li, A., 2016. Effect of polymeric matrix on the adsorption of reactive dye by anion-exchange resins. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 62, 98–103. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2016.01.017>
- Zouboulis, A.I., Avranas, A., 2000. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 172, 153–161.

APÉNDICE



Tabla Apéndice. Capacidades máximas de adsorción (Q_m) de los materiales desarrollados y costo para remoción de 1 g de colorante Rojo Reactivo 195 usando cada uno de los bio-adsorbentes

Adsorbente	Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Condiciones óptimas de adsorción	%RM	U\$ PARA REMOVER 1 g DE COLORANTE (U\$/g colorante)
Matriz bio-compuesta Quitosano reticulado/pellet cerámico de alúmina (PQO)	345.3	30°C, pH=2	93.8	Para toda la matriz bio-adsorbente: 2.29
				En términos del material activo en la adsorción: 0.03
Hidrogeles de quitosano retículos con ácido oxálico (EqO)	110.7	45 °C, pH=4	92.1	Para toda la matriz bio-adsorbente: 3.08
				En términos del material activo en la adsorción: 0.03
Hidrogeles de quitosano sin modificar (EQ)	82.1	45°C, pH=4	87.6	3.49
				4.94