

**ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE UN
COLORANTE ORGÁNICO EN SOLUCIÓN
ACUOSA, USANDO COMPUESTOS
DE HIDROGELES DE QUITOSANO CON
ZEOLITA COMO ADSORBENTE**

**ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE UN
COLORANTE ORGÁNICO EN SOLUCIÓN
ACUOSA, USANDO COMPUESTOS
DE HIDROGELES DE QUITOSANO CON
ZEOLITA COMO ADSORBENTE**

PRIMERA EDICIÓN

ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE UN
COLORANTE ORGÁNICO EN SOLUCIÓN
ACUOSA, USANDO COMPUESTOS
DE HIDROGELES DE QUITOSANO CON
ZEOLITA COMO ADSORBENTE.

Autor
ING. FRANKLIN WILFRIDO VILLAMAR BAJAÑA, MSc
ING. ANDRÉS MARCEL VILLAMAR CÁRDENAS, MSc
ING. JANETH KATHERINE ZALAMEA CEDEÑO, MSc

PRIMERA EDICIÓN

Julio 2017

Libro sometido a revisión de pares académicos.



Edición
Diagramación
Diseño
Publicación

Maquetación.

Grupo Compás

Cámara Ecuatoriana del Libro - ISBN-E: 978-9942-760-38-8

Guayaquil - Ecuador

Prólogo

Los autores en este texto muestran resultados de investigación donde indica que en la actualidad no se conoce con exactitud la cantidad de colorantes sintéticos producidos pero se estima la existencia de alrededor de 100.000 colorantes orgánicos, cuya producción anual sería mayor a 7×10^5 toneladas. Cuando estos compuestos orgánicos están presentes en los efluentes industriales generan una elevada contaminación en los cursos de agua donde son vertidos, debido a que, sin un adecuado tratamiento pueden permanecer por largos períodos de tiempo en el medio ambiente.

El presente trabajo analizó la factibilidad de utilizar un material compuesto preparado con un biopolímero denominado quitosano y zeolita en polvo para la adsorción de azul de metileno disuelto en solución acuosa, utilizado como colorante modelo.

Se seleccionó al quitosano porque es un aminopolisacárido natural biodegradable con numerosos grupos amino e hidroxilo responsables de la capacidad de adsorción que posee.

Se realizaron ensayos discontinuos o batch para determinar experimentalmente el pH óptimo para la adsorción, se estudió la cinética de adsorción correspondiente al quitosano solo y a tres composiciones del adsorbente preparado con una mezcla de una dispersión de quitosano y zeolita. Asimismo se construyó y modeló la isoterma de adsorción para el material que presentó la mayor capacidad de adsorción. Los datos de las isotermas de adsorción se analizaron utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich y se encontró que el modelo de Langmuir es el que se ajusta mejor a los

datos experimentales. Se modeló la cinética de adsorción utilizando ecuaciones de pseudo primer-orden y pseudo-segundo orden. Se constató que la ecuación cinética de pseudo segundo orden ajusta los datos de adsorción del colorante.

La utilización de biopolímeros naturales como adsorbentes es promisorio para obtener un proceso sustentable económicamente y amigable con el medio ambiente.

INTRODUCCIÓN.

La presencia de colorantes en los efluentes líquidos industriales, aún en muy pequeñas concentraciones, causan un gran impacto adverso a los cuerpos hídricos receptores, ya que por sus características, aportan alta concentración de DBO₅, DQO, color (visibles aun en bajas concentraciones), sales disueltas, sólidos suspendidos, lignina, metales pesados y derivados de compuestos órgano-clorados, provenientes de la descomposición de algunos colorantes, estos últimos son potencialmente tóxicos para los organismos acuáticos; muchos de ellos son de naturaleza recalcitrantes, lo cual dificulta su remoción. Estos contaminantes se encuentran presentes en los efluentes de las industrias textiles, papelera, cosmética, curtiembres, farmacéuticas, fermentación, blanqueo de papel kraft, pinturas entre otras. Dentro de las industrias que los utilizan, las textiles son las que más los consumen, encontrándose en los efluentes líquidos entre 10 y 50% del colorante total utilizado en el proceso (Zaharia et al 2011)

La mayoría de los colorantes contaminantes son muy difíciles de remover debido a sus estructuras aromáticas complejas, que les confieren una elevada estabilidad fisicoquímica, térmica, óptica y además son muy solubles en agua y resistentes a la biodegradación.

Existen diversos tratamientos de los efluentes contaminados con colorantes, entre los que podemos mencionar algunos como la oxidación química, la coagulación electroquímica, la nanofiltración, la biodegradación y la adsorción (Verna et al 2012).

El adsorbente más utilizado es el carbón activado pero su costo lo hace restrictivo, a más de su dificultad para su disposición final, ya que en esa forma (saturado con colorantes), es considerado como Residuo Peligroso, por lo que exige el cumplimiento de una legislación especial.

La búsqueda de alternativas (económicas, técnicas, ambientales y legales) más convenientes, para la decoloración por adsorción en las aguas residuales industriales, ha llevado a investigar el uso de materiales adsorbentes no convencionales como el Quitosano. Es un biopolímero biodegradable, biocompatible y no tóxico. Comparado con los adsorbentes tradicionales, el uso de quitosano resulta ventajoso debido a su bajo costo, su elevada capacidad como agente quelante y la versatilidad de prepararlo como membranas, fibras, esponjas, geles y nanopartículas o soportarlo sobre materiales inertes de manera de utilizarlo en numerosos procesos además de su capacidad de ser reutilizable luego de un adecuado proceso de desorción.

En este trabajo se seleccionó como material para formar el compuesto o mezcla con quitosano, a la zeolita, porque es un material natural muy adsorbente y de bajo costo. Es un alúmino-silicato que posee una estructura tridimensional con una gran superficie específica que lo hace apto para ser utilizado como material adsorbente. Las zeolitas son económicamente atractivas debido a que son abundantes y altamente porosas, con propiedades fisicoquímicas valiosas tales como, capacidad de intercambio iónico, pueden actuar como tamiz molecular, catálisis y adsorción.

El uso de zeolitas naturales para aplicaciones ambientales está adquiriendo un gran interés debido a sus propiedades y a su fácil preparación y regeneración. Debido a estas características son adsorbentes prometedores para propósitos de purificación del ambiente (Wang y Peng, 2010).

El agregado de zeolita al hidrogel de quitosano incrementa el tamaño de poro y la resistencia mecánica de la red polimérica ampliando la aplicabilidad de este material compuesto. (Wan-Nghah et al., 2012).

LISTA DE ABREVIATURAS

a	Parámetro de ajuste de la ecuación
a_R	Constante de la ecuación del modelo de Redlich-Peterson
a_T	Parámetro específico de la ecuación del modelo de Toth
b	Constante de la ecuación de Langmuir
BET	Ecuación de Brunauer-Emmet-Teller
BASF	Empresa química (<i>Badische Anilin- und Soda-Fabrik</i>)
β	Parámetro de la ecuación de Elovich
CAS	Chemical Abstract Service
CA	Carbón activado
CI	Color Index the Society of Dyers and Colourists
C_{BET}	Parámetro característico de la ecuación de BET
C_o	Concentración inicial de contaminante en disolución
C_S	Concentración de saturación de la monocapa en la ecuación de BET
C_e	Concentración de contaminante en equilibrio con la disolución
ϵ	Porosidad del adsorbente
EC	European Community
EDAX	Espectro de análisis de dispersión de Rayos X
EPA	Environmental Protection Agency
ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry
g	Gramo
GLU	Glutaraldehído
K	Constante de la isoterma de Dubinin–Radushkevich (mol^2/kJ^2)
K_R	Constante de la ecuación del modelo de Redlich-Peterson
K_F	Constante de la ecuación de Freundlich
K_T	Parámetro específico de la ecuación del modelo de Toth
K_1	Parámetro específico de la ecuación del modelo doble de Langmuir
K_2	Parámetro específico de la ecuación del modelo doble de Langmuir
k_1	Constante de velocidad de la ecuación del modelo cinético de Pseudoprimer orden (ecuación de Lagergreen)

k_2	Constante de velocidad de la ecuación del modelo cinético de pseudo Segundo orden.
K_0	Modelo de Bangham
L	Litro
LD_{50}	Dosis letal media
λ_{max}	longitud máxima de absorción
MB	Azul de metileno
m	Masa seca del adsorbente
mg	Miligramo
mL	Mililitro
n_F	Factor de heterogeneidad en la ecuación de Freundlich
pH	Potencial de hidrogeno
ppm	Partes por millón
pKa	Constante de disociación
POAs	Procesos de oxidacion avanzada
Q_v	Caudal volumétrico
q	Capacidad de adsorción
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
q_{sat}	Capacidad de adsorción a tiempo de saturación
q_{max}	Capacidad de adsorción máxima
q_s	Capacidad de adsorción teórica según la ecuación de BET
Q	Quitosano
Q-Z	Material compuesto de quitosano con zeolita
R_L	Factor de separación
SDT	Sólidos disueltos totales
SEM	Microscopía electrónica de barrido
T	Temperatura
t	Tiempo de operación
TPFS	Tripolifosfato de sodio
V	Volumen de disolución
θ_0	Parámetro de la ecuación de Elovich



PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO

La presencia de colorantes en efluentes líquidos industriales, aún en muy pequeñas concentraciones, causan efecto adverso en los cuerpos hídricos receptores donde son vertidos, no solo a la flora y fauna acuática sino también a la vida humana.

La mayoría de los colorantes contaminantes son muy difíciles de remover debido a sus estructuras aromáticas complejas, que les confieren una elevada estabilidad fisicoquímica, térmica, óptica y además son muy solubles en agua y resistentes a la biodegradación.

Los tratamientos existentes de los efluentes contaminados con colorantes, no aseguran la remoción eficiente a más de sus altos costos operativos. Entre los más utilizados podemos mencionar: la oxidación química, la coagulación/floculación/sedimentación, métodos electroquímicos, la nanofiltración, la biodegradación y la adsorción. El adsorbente convencional más utilizado es el carbón activado, pero su costo lo hace restrictivo, a más de su dificultad para su disposición final, ya que en esa forma (saturado con colorantes), es considerado como Residuo Peligroso, por lo que exige el cumplimiento de una legislación especial.

El tratamiento de aguas residuales industriales en presencia de colorantes, ha sido y sigue siendo motivo de muchas investigaciones debido al impacto adverso causado a la calidad del cuerpo hídrico receptor, a más de todo el medio ambiente en general. Por esta razón es necesario desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento asequibles desde el punto de vista de sus costos de inversión, de operación y mantenimiento.

Los tratamientos convencionales conocidos, presentan altos consumos de reactivos y de energía. Por lo tanto, la adsorción es una alternativa que muestra ventajas económicas y operativas cuando se la compara frente a los otros métodos para el tratamiento de residuos líquidos contaminados por colorantes, mas aun debemos investigar nuevos adsorbentes biodegradable y de bajo costos frente a los conocidos, como el carbón activado y similares, a

más de buscar reducir dosis de adsorbente, que minimicen los problemas de disposición final, cuando sean considerados residuos.

Aunque las técnicas de tratamiento más utilizadas para la remoción de colorantes son: coagulación, precipitación química, filtración por membrana, extracción con solvente, osmosis inversa, adsorción, entre otras ya descritas anteriormente; sobresale la adsorción, reconocida como una técnica promisorio debido a su fácil operación, sencillo diseño, alta eficiencia, bajo costo de operación y manteniendo (Meshko et al, 2001).

Las ventajas de la adsorción en el tratamiento de aguas residuales son numerosas y entre ellas se puede destacar que es una tecnología que permite tratar altos caudales de contaminantes y con pequeños requerimientos de espacio. Además se puede incorporar fácilmente a líneas de tratamiento ya existente. Un cuidado a tener en cuenta en los sistemas de adsorción, es que requieren que el efluente (agua residual) tenga una baja concentración de sólidos en suspensión y variaciones extremos en el pH, la temperatura y el flujo pueden afectar a la efectividad del tratamiento (Mestanza M, 2012).

Sobre la base de los antecedentes descritos, hemos realizado el presente trabajo, para lo cual investigamos estudios anteriores y similares al nuestro. Hemos encontrado que en los últimos años se han realizado también, mezclas de bajo costos y de alto poder de adsorción de colorantes, como por ejemplo: composite de hidrogeles con arcillas y otros minerales (Wang L, et al, 2008).

GENERALIDADES DEL ESTUDIO

Las razones más importantes que hacen atractivo el quitosano como adsorbente es el bajo costo, siendo esta la primera razón, ya que es obtenido por deacetilación de un biopolímero natural llamado quitina, el polisacárido más abundante (barato) en la naturaleza después de la celulosa. La segunda razón, su gran capacidad de quelación, o sea, un secuestrante de metales pesados, consiguiendo que se obtengan complejos con iones metálicos, evitando la toxicidad, para los seres vivos por la disposición final de este subproducto de la adsorción.

Podemos indicar también su gran versatilidad para prepararlo como membranas, fibras, esponjas, geles y nano partículas o soportarlo sobre materiales inertes de manera de utilizarlo en numerosos procesos. (Bhatnagar and Sillanpää, 2009).

La adsorción de un colorante sobre quitosano se produce por intercambio iónico, aunque el fundamento principal se debe a que el grupo amino se protona fácilmente para formar -NH_3^+ en soluciones ácidas, podemos decir entonces, que la fuerte interacción electrostática entre los grupos -NH_3^+ y aniones del colorante explica este mecanismo (Chiou, et al., 2004).

El hidrogel es una red polimérica tridimensional porosa y su estructura especial permite la difusión del soluto al interior de la red, también algunos grupos funcionales iónicos o no-iónicos, estos hidrogeles atrapan los colorantes contenidos en aguas residuales (Paulino, et al, 2006).

Los Hidrogeles se forman de una red tridimensional de polímeros reticulados de cadenas flexibles, capaces de absorber y retener moléculas de agua y de soluto. El mayor contenido de agua y la estructura de la red porosa permiten difundir el soluto a través de la estructura del hidrogel (Bell & Peppas, 1995).

Como los hidrogeles poseen grupos funcionales iónicos tales como grupos ácido carboxílico, amina, hidroxilo y ácido sulfónico, pueden absorber y atrapar iones metálicos o tintes catiónicos como MB de las aguas residuales (Paulino, et al, 2006).

Por lo tanto, los hidrogeles pueden usarse solo o combinados con arcillas, como un adsorbente alternativo para la eliminación de colorantes catiónicos desde soluciones acuosas.

COMPUESTOS: HIDROGELES DE QUITOSANO-G-POLY (ACRYLIC ACID)/VERMICULITE.

En el estudio que describimos a continuación, se ha utilizado la *vermiculita* (VMT), un mineral de la familia de la mica, compuesto básicamente por silicatos de aluminio,

magnesio y de hierro; su forma natural es la de una mica de color pardo y estructura laminar; en la superficie laminada, contiene cationes intercambiables y grupos OH^- , lo que permite utilizarlo sintetizando composites con hidrogeles poliméricos de quitosano-g-poly (acrylic acid) /Vermiculite, (CTS-g-PAA/VMT) como adsorbente para la adsorción de azul de metileno desde soluciones acuosas. Los resultados obtenidos nos muestran que la capacidad de adsorción aumentan con el incremento de pH, tiempo de contacto, concentración inicial del colorante, pero decrece con incremento de la temperatura y de la fuerza iónica. En esa investigación, también se indica que la cinética de la adsorción de azul de metileno sobre composite de hidrogel sigue una de pseudo segunda-orden y el equilibrio de adsorción obedece las isothermas de Langmuir. Añadiendo un 10 wt. % vermiculita en la red polimérica del QUITOSANO-g-poly (acrylic acid), el composite de hidrogel muestran una alta capacidad de adsorción para el azul de metileno (Liu, et al, 2010).

El contenido VMT en el composite, juega un papel importante en la capacidad de adsorción del adsorbente, se incrementó de 1571,26 para CTS-g-PAA solo, a 1612,32 mg/g para CTSg-PAA/VMT como 10 % en peso de VMT, en el composite. Sin embargo, la capacidad de adsorción del MB disminuyó con el aumento de VMT en el composite, hasta un valor de 16,75 mg/g usando VMT solo, como adsorbente. Esto indica que la proporción de VMT en el composite debe ser cuidadosamente determinada mejorar la capacidad de adsorción del MB. Todo esto puede atribuirse a que a bajo contenido de VMT (10% en peso) en el composite, este es fácilmente ionizado y dispersado en el gel de CTS-g-PAA, aumentando así la hidrofiliidad del hidrogel, lo que favorece la adsorción de MB (Li & Wang, 2004).

A mayor contenido de VMT, por encima de 10% en peso, las partículas del mineral actúan como puntos adicionales en la red polimérica, luego reaccionan los grupos -OH con los grupos $-\text{COO}-$, en la superficie del VMT, ocasionando que la reticulación del hidrogel sea más densa, por lo que los grupos $-\text{COO}-$ disminuyen y la capacidad de adsorción también disminuye (Liu, et al, 2010).

COMPUESTOS: HIDROGELES DE QUITOSANO-G-POLY (ACRYLIC ACID)/VERMICULITE.

Se han realizado también experimentos de adsorción para remover azul de metileno desde soluciones acuosas usando nanocomposites de *quitosano-g-poly (acrylic acid)/montmorillonita (CTS-g-PAA/MMT)* como adsorbente. Lo investigado, según esta consulta bibliográfica, mostró que la cinética de adsorción estuvo muy próxima con una de pseudo-segundo-orden y la adsorción de equilibrio obedece a la ecuación de Langmuir. La máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 1859 mg/g para CTS-g-PAA/MMT en una proporción del 30% w/w (Wang, L., et al, 2008).

La bibliografía consultada indica que la montmorillonita (MMT) se ha utilizado a menudo en la eliminación de pigmentos y colorantes orgánicos por su bajo costo, alta superficie específica y alta capacidad de intercambio catiónico. En los últimos 20 años, muchos informes indican que la MMT muestra una alta capacidad de adsorción del azul de metileno (MB). Sin embargo, la capacidad de expansión y dispersión de la suspensión acuosa de MMT debería mejorarse para una operación práctica. Por lo que se han hecho varios intentos para desarrollar adsorbentes más eficaces.

Estos superadsorbentes son redes poliméricas tridimensionales cuya característica principal es la capacidad de absorber y retener el agua. Los poros permiten la difusión de las moléculas de colorante como regla general, poseen grupos funcionales aniónicos, por lo que pueden absorber y atrapar colorantes catiónicos, tales como el azul de etileno (MB), en aguas residuales.

Generalmente, la capacidad de adsorción de este adsorbente es altamente dependiente del pH de la solución. La concentración inicial del MB fue de 2000 mg/l, el tiempo de equilibrio fue de 120 minutos, se trabajó a una temperatura de 30°C, la composición del composite CTS-g-PAA / MMT fue de 30 % en peso de MMT en la mezcla. En este experimento se encontró que con el cambio del valor del pH de 2.0 a 5.0 en la solución, aumentó la adsorción significativamente de 1035 mg/g a 1849 mg/g y luego aumentó

continuamente desde 1849mg /g a 1890 mg/g con el aumento del pH de 5.0 a 9.0. Esto puede atribuirse a los siguientes hechos: 1).- a pH más alto, la mayoría de los grupos carboxílicos en el composite, son ionizados e interaccionan con las moléculas de colorantes, lo que resulta en un aumento de la absorción de MB, 2).- Además, a pH más alto, los grupos -COOH presentes en acrilato se disocian para formar COO-, aumentando el número de grupos ionizados fijos, lo cual genera efectos electrostáticos, fuerzas de repulsión entre los grupos ionizados adyacentes del polímero, induciendo una expansión de las cadenas poliméricas dentro de la estructura adsorbente, que también resulta en un aumento de la absorción de azul de metileno (MB).

Se determinó que los grupos -OH del MMT participaron en la polimerización del composite y la formación de la nanoestructura en toda la mezcla de CTS-g-PAA / MMT; lo cual mejora la red polimérica y por ende la capacidad de adsorción. El quitosano CTS-g-PAA solo, tiene una superficie apretada, mientras que la Introducción de la MMT genera una superficie suelta y porosa. Esto es conveniente para la penetración de las moléculas de la red polimérica, y luego beneficiar la capacidad de adsorción. Sin embargo, la capacidad de adsorción del adsorbente disminuye con el aumento del porcentaje del MMT en el composite; puede atribuirse a los siguientes hechos: 1).- la interacción entre el MMT, el quitosano y el ácido acrílico se intensificó gradualmente con el aumento de este porcentaje, en consecuencia, más reticulaciones químicas y físicas se formaron en la red polimérica, y luego se reducen la elasticidad de las cadenas del polímero, lo que disminuye la capacidad de adsorción del composite. No obstante, la capacidad de adsorción con el 30% (1857 mg/g) disminuyó poco, respecto al de 2% (1910 mg/g). Además, el costo de MMT es menor que el CTS y AA, por lo tanto, se debe considerar la ventaja económica, por lo que esta investigación se centró en el composite CTS-g-PAA / MMT con un porcentaje en peso del 30%.

COMPOSITE: HIDROGELES DE QUITOSANO-G-POLY (ACRYLIC ACID)/ATTAPULGITE.

También se han desarrollados experimentos tipos batch para la remoción, por adsorción, de azul de metileno desde soluciones acuosas, usando como adsorbente a

composites de quitosano con Atapulgita, quitosano-g-poly (acrylic acid)/attapulgita (CTS-g-PAA/APT), en la fuente consultada se describe un aporte importante a este tema (Wang., et al, 2011).

Los efectos del contenido de Atapulgita, (APT, también llamada Palygorskita, mineral filosilicato), el valor inicial del pH de la solución de MB (azul de metileno) y la temperatura en la adsorción fueron investigados. Los resultados mostraron que el contenido de APT de los composites tuvo cierta influencia en la adsorción, y la introducción de una pequeña cantidad de APT podría mejorar la capacidad de adsorción de QUITOSANO-g-poli (Ácido acrílico) (CTS-g-PAA), solo hasta cierto valor.

La cinética muestra que la tasa de adsorción del MB, con 30% de APT en el composite, fue rápida con más del 90% de la capacidad máxima de adsorción, durante los 15 minutos iniciales. También se muestra que la cinética de la adsorción es de pseudo-segundo orden y la isoterma de adsorción obedece a la ecuación de Langmuir y que la máxima capacidad de adsorción encontrada fue de 1873 y 1848 mg/g para CTS-g-PAA (quitosano solo) y CTS-g-PAA/APT (composite), respectivamente.

La influencia del contenido de APT en las capacidades de adsorción del composite CTS-g-PAA / APT, fue estudiada, así por ejemplo la capacidad de adsorción del composite fue un poco mayor que el de CTS-g-PAA (quitosano solo) cuando el contenido de APT fue inferior al 20%.

La capacidad de adsorción de los composites CTS-g-PAA / APT, con un contenido de APT del 2%, 5% y 10% son 1896, 1884 y 1870 mg / g, respectivamente. Según estos autores, el OH⁻ en la superficie de APT podría reaccionar con ácido acrílico, lo que mejoraría la estructura de la red polimérica, y por ende la capacidad de adsorción en cierta medida. El CTS-g-PAA (quitosano solo) muestra una superficie apretada, pero al mezclarlo con APT forma una superficie relativamente floja o más porosa, la cual puede ser conveniente para la penetración de moléculas de colorantes en la red polimérica del composite, aumentando la capacidad de adsorción del MB hasta cierto punto. Sin embargo, el aumento del contenido de APT del 20% al 30% resultó en una disminución de la capacidad de adsorción. La tendencia

de la disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de APT en el composite, puede atribuirse a los siguientes hechos: 1).- el APT podría reaccionar con AA (ácido acrílico) y existen muchos grupos OH^- en la superficie de APT, por lo tanto las partículas de la APT, pueden actuar como puntos de reticulación en la red. Por consiguiente, mayor contenido de APT resulta en la generación de más puntos de reticulación y la disminución de la elasticidad de las cadenas poliméricas, lo cual hace disminuir la capacidad de adsorción del composite. 2).- además, el contenido de Hidrofílicas es menor, a un mayor contenido de APT en el composite, lo que también hace disminuir su capacidad de adsorción. Sin embargo, la capacidad de adsorción del composite con APT del 30% (1843 mg / g) disminuyó con respecto al composite con contenido de APT del 2% (1896 mg / g). Además, el coste de APT es mucho menor que los de AA y CTS. Por lo tanto, considerando la ventaja económica, esta investigación se centró en el composite CTS-g-PAA / APT con un contenido de APT del 30%. Luego de esta revisión bibliográfica nos damos cuenta que los superadsorbentes a base de polisacáridos y arcillas son utilizados como adsorbentes alternativos para la eliminación de colorantes catiónicos desde una solución acuosa.



COLORANTES: GENERALIDADES, CLASIFICACION Y USOS.

El uso de colorantes sintéticos tiene ventajas importantes con respecto a los colorantes naturales relacionadas por sus bajos costos de producción, colores brillantes, mejor resistencia a los factores ambientales y mejora de los tiempos de aplicación, debido a ello se ha incrementado su consumo (Wang et al 2011).

Los efluentes líquidos de las industrias que utilizan esos colorantes merecen mucha atención por los impactos adversos causados al medio ambiente, situación que demanda métodos efectivos de remoción y de disposición final. (Nassar & Magdy 1997)

La anilina fue el primer colorante sintético obtenido en 1856 en el Reino Unido por W.H. Perkin, en 1884 se sintetizó el rojo congo y algunos de los colorantes azoicos más importantes fueron sintetizados por reacción de diazotación en Alemania por P. Gries, en 1958 (Welham, 2000).

Las moléculas de los colorantes poseen tres grupos funcionales, el cromóforo (del griego, chroma: color; phoros: portador), que es el grupo responsable de la absorción de luz en la región visible del espectro, otorgándole un determinado color; los auxocromos (del griego auxo: aumentar), que le dan afinidad por la fibra e intensifican el color; y por último el solubilizador que le da la afinidad a solventes diversos y está relacionado con la presencia de iones.

Existen dos tipos de cromóforos: fuertes (quinooides, azo, nitroso) y débiles (doble enlace C=C, nitro, aldehídos, cetonas, ésteres). Como consecuencia de la estructura química de los grupos presentes en los colorantes, muchos de estos compuestos son estables a la luz, la temperatura, y los microorganismos, como consecuencia de esto la velocidad de descomposición es lenta.

Debido a que los grupos cromóforos en general son compuestos tóxicos de alto peso molecular, provocan una disminución en la luminosidad de aguas (interferencia en la penetración de la luz) y en consecuencia inciden en la disminución del contenido de oxígeno disuelto disponible, favoreciendo procesos de eutrofización por el aumento de la carga orgánica nitrogenada, además de disminuir la actividad fotosintética (Robison et al, 2001).

Los grupos llamados auxocromos por sí solos no producen color, pero cuando se encuentran en combinación con grupos cromóforos cambian de color o la tonalidad del colorante. Entre ellos podemos mencionar: hidroxilo (OH⁻), amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NHR), amina terciaria (-NR₂), grupo sulfónico (-SO₃H), grupo carboxilo (-COOH). Los grupos auxocromos son ionizables, lo cual les confiere la capacidad de adherencia al material a colorear (Suteu et al, 2011).

El color se debe a la interacción de los grupos cromógenos-cromóforos (aceptor de electrones) y la capacidad de tinción a los grupos auxocromos (dador de electrones). Los cromógenos (incolores por si mismos) están constituidos, normalmente por una estructura de anillos bencénicos, naftalenos o antracenos los cuales están unidos a los cromóforos que contienen el doble anillo conjugado con electrones desapareados; su potencialidad de coloración esta conferido por el radical **cromóforo**. **La combinación de cromóforos y la estructura no saturada es llamada un cromógeno**; Un ejemplo típico donde se observan los grupos mencionados, lo tenemos en el Aminoazobenceno (ver Figura 1).

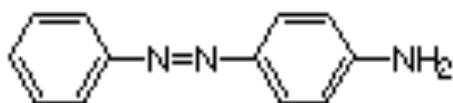


FIGURA: 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL COLORANTE AMINOAZOBENCENO

En este caso el grupo cromóforo es el -N=N- conocido como grupo azo, el auxocromo es el NH₂.

Casi dos tercios de los colorantes usados en la industria textil, fotográfica farmacéutica y cosmética son del tipo azo ($R_1-N=N-R_2$), estos a su vez son materia prima o intermediarios para la obtención de anilina, cloroanilinas, naftilaminas, metilaminas, bencidinas, feniletildiaminas, entre otros (Robinson et al, 2001).

La clasificación de los colorantes puede ser de acuerdo a la estructura o composición química y en función del método de aplicación. La primera clasificación la adoptan los químicos prácticos, los cuales utilizan términos como colorantes azo, antraquinona y ftalocianina.

En cuanto a la segunda clasificación, la Agencia de Protección Ambiental EPA (Environmental Protection Agency) ha agrupado los colorantes en catorce categorías o clases: 1) colorantes ácidos, 2) colorantes directos, 3) colorantes azoicos, 4) colorantes dispersos: se aplican a alta temperatura y presión, 5) colorantes sulfuro, 6) colorantes de fibra reactante, 7) colorantes básicos, 8) colorantes de oxidación: se utilizan en cabello, piel y algodón, 9) colorantes con mordiente: se aplica en conjunción con quelante de sales de cromo, 10) colorantes desarrollados, 11) colorantes de cuba o tina, 12) pigmentos: se usan para pinturas, tintas, plásticos y textiles, 13) abrillantadores óptico/fluorescentes y 14) colorantes solventes, (EPA 1985).

En función de la amplia variedad de colorantes y por ende de sus estructuras químicas, los colorantes también se pueden agrupar en: aniónicos, no iónicos, y catiónicos. La mayoría de los aniónicos son directos, ácidos y reactivos, brillantemente coloreados y solubles en agua. Debido a sus características son difícilmente removidos del agua residual por métodos biológicos aerobios convencionales (Robinson et al, 2001).

La mayoría de los colorantes no iónicos, están dispersos en ambientes acuosos, son bioacumulativos y en particular algunos azo y nitrocompuestos pueden transformarse en aminas tóxicas que pueden afectar ciertas especies bioacuáticas además de que se les atribuye

propiedades cancerígenas. Algunos colorantes se preparan a partir de benzidina y otros compuestos aromáticos por lo que también se les atribuyen estas características.

La presencia de diferentes grupos funcionales en el colorante, puede provocar que éste absorba la luz a distintas longitudes de onda y por tanto se obtengan distintos compuestos con distintos colores. También pueden provocar que el compuesto absorba la luz con mayor o menor intensidad.

Entre las características de los colorantes más usados industrialmente (Color Index the Society of Dyers and Colourists), podemos mencionar que son sintéticos, solubles en agua, estables químicamente y pocos son biodegradables. Entre los colorantes más utilizados podemos mencionar a,(Reza et al, 2007):

1-tipo diazo: Naranja S, Azul supra, Azul ácido 113, negro B

2- tipo azo: amarillo ND y naranja brillante

3-tipo antraquinona: azul disperso 3, verde G y azul PR

4-Otros: índigo, verde de malaquita, entre otros

La “Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry” (ETAD), fundada en 1974, ha establecidos objetivos mínimos para disminuir o evitar daños ambientales y así proteger a los usuarios, operadores y la salud pública en general de la toxicidad de los colorantes. De los 4000 colorantes chequeados más del 90 % tienen valores de dosis letal media (LD_{50}) menores a 2×10^3 mg/Kg, principalmente en colorantes directos, básicos y diazo (Shore, 1996).

AZUL DE METILENO.

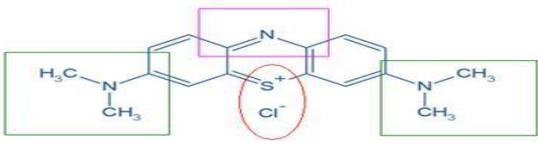
Para esta investigación se usó Azul de Metileno (MB), sintetizado por Heinrich Caro y producido por BASF desde 1876. Este colorante fue seleccionado para evaluar la capacidad

de adsorción de los composites de quitosano con zeolita porque es estable en el rango de pH y temperatura seleccionada para este trabajo y es de fácil detección espectrofotométrica. Este colorante catiónico es una fenothiazina (aromático heterocíclico), comúnmente usado en medicina, en la industria del papel, y como colorante de fibras de algodón y lana.

El Azul de Metileno (MB) puede ser peligroso para los seres vivos de los cuerpos receptores, cuando se descomponen los grupos aminos (Bhattacharyya & Sharma, 2005). Si bien no es uno de los colorantes de mayor toxicidad puede causar lesiones permanentes en los ojos de humanos y animales, la inhalación puede dar lugar a cortos períodos de respiración rápida o dificultosa, mientras que la ingestión produce una sensación de ardor y puede causar náuseas, vómitos, sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia (Ghosh & Bhattacharyya 2002).

El Azul de Metileno generalmente se presenta en forma de cristales o como polvo cristalino, de color verde oscuro con brillo bronce. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en agua y en cloroformo y moderadamente soluble en alcohol. En la tabla 1, se describen algunas características del MB.

TABLA: 1. PROPIEDADES Y ESTRUCTURA DEL AZUL DE METILENO.

	
	
Nombre químico	3,7-bisdimetilamino cloruro de fenazationio Cloruro de tetrametiltionina
Formula química	$C_{16}H_{18}N_3ClS$

mínima	
C.I. (Índice de color)	52015
Masa molecular	319,85 g/mol
Numero CAS (Chemical Abstract Service)	[61-73-4]
Numero EC (European Community)	200-515-2
Densidad	1.757g/cm ³
Punto de fusión	100 °C
λ_{\max} (longitud máxima de absorción)	664nm

IMPACTO AMBIENTAL DE LOS EFLUENTES INDUSTRIALES CON RESIDUOS DE COLORANTES

La presencia de colorantes en las aguas residuales viene generando un gran impacto ambiental adverso al entorno, no sólo por sus efectos tóxicos sino también estéticos, ya que en las plantas de tratamiento no siempre disponen de la tecnología apropiada para su remoción hasta niveles exigidos por la ley. Concentraciones de algunos colorantes, incluso menores a 1 mg/L, son altamente visibles y no deseables (fuera de norma de descarga), y es el primer parámetro de contaminación organoléptica detectada (Robinson et al 2001).

Los colorantes son contaminantes muy difíciles de remover debido a sus estructuras aromáticas complejas que les confieren una elevada estabilidad fisicoquímica, térmica, óptica. Un problema adicional está relacionado con que muchos de ellos son muy solubles en agua y resistentes a la biodegradación. Los efectos tóxicos se encuentran relacionados con el tiempo de permanencia en el curso de agua ya que los datos cinéticos de descomposición indican que el tiempo de vida media es de varios años.

En la Figura 2 se puede observar la capacidad de contaminar cursos de aguas como consecuencia de vertidos de colorantes.



FIGURA: 2. EJEMPLOS DE CONTAMINACIÓN DE CUERPOS HÍDRICOS POR EFLUENTES INDUSTRIALES COLOREADOS

Los efluentes industriales llegan a los cursos de agua por las descargas de aguas residuales con o sin tratamiento convirtiéndose en contaminantes que impactan directa y adversamente al entorno. De los colorantes utilizados en la industria textil un 2% es descartado directamente a los efluentes, y un 10% es perdido durante el proceso (Parce et al, 2003).

Entre los mayores problemas al medio ambiente está la disminución de la actividad fotosintética que también inhibe la reacción de los agentes oxidantes, debido a la reducción de oxígeno disuelto (Ramakrishna, & Viraraghavan, 1997). Es importante señalar, además, que algunos colorantes tienen efecto tóxico cancerígeno como los derivados de la bencidina y otros compuestos aromáticos (Wang et al, 2006) y mutagénico, por la tendencia a formar quelatos con los iones metálicos que producen microtoxocidad, tanto para la vida acuática como humana (Suhast et al, 2007). Los metales pesados de ciertos colorantes pueden producir bioacumulación en los tejidos de los organismos acuáticos, que a largo plazo resultan ser tóxicos. Por lo tanto, antes de verterlos a los cuerpos de agua se hace necesario removerlos hasta los valores que son indicados en la normativa ambiental.

Es de vital importancia que los vertidos de las industrias sean tratados adecuadamente antes de ser volcados al cuerpo hídrico. Respecto a los vertidos o efluentes industriales, la

legislación cada vez más se hace más restrictiva en cuanto a fijar normas de concentraciones máximas permisibles en descargas a cuerpos de agua (Robinson, 2001).

Los colorantes, por lo general, son muy persistente en el ambiente y los métodos de tratamientos convencionales no son tan convenientes por ejemplo pueden ocasionar oxidaciones o reducciones parciales que pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Mancilla, 2001). En la actualidad existen diversos métodos para el tratamiento de efluentes con colorantes estos pueden utilizar procesos físicos, químicos y/o biológicos pero ya sean por sus costos de operación o por los subproductos tóxicos obtenidos, muchos han sido descartados.

Los impactos adversos descritos, además de las grandes producciones de colorantes, hacen necesaria mayor investigación de nuevos sistemas de tratamiento de los efluentes que contienen colorantes.

TECNOLOGIAS DISPONIBLES PARA LA REMOCION DE COLORANTES EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

Entre los métodos convencionales aplicados comúnmente al tratamiento de efluentes industriales podemos nombrar a la coagulación/floculación, la precipitación/floculación, la electrocoagulación/electroflotación, la biodegradación, la adsorción, la oxidación química, el tratamiento electroquímico, la separación con membranas, el intercambio iónico, la incineración. En la práctica se usan combinaciones de métodos para disminuir los costos de tratamiento. Las técnicas nombradas se pueden dividir en tres importantes categorías: químicas, biológicas y físicas.

El tratamiento químico utiliza agentes coagulantes o floculantes para eliminar el color, pero no es efectivo en el caso de colorantes que son muy solubles (Shi et al, 2007).

Por otro lado, el tratamiento biológico tiene dificultades para eliminar colorantes de efluentes de manera continua debido a que requiere de tiempos de contacto prolongados (Robinson et al, 2001).

La mayoría de estos procesos son costosos y conducen a la generación de lodos o la formación de subproductos (Hameed & El-Khaiary, 2008); sin embargo, se conoce que la adsorción es el método más eficaz si el adsorbente seleccionado posee una capacidad de adsorción adecuada y el costo estará directamente asociado a la elección del adsorbente (Ahmad & Alrosi, 2010).

Los tratamientos físicos, entre los que se encuentra la adsorción, se usan ampliamente para el tratamiento de colorantes en aguas residuales. Uno de los adsorbentes más utilizado es el carbón activado debido a su elevada porosidad, su gran área superficial ($500-2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y la presencia de grupos funcionales superficiales, en especial los grupos oxidrilos, lo que permite que sea ampliamente utilizado como adsorbente en las operaciones industriales de purificación y de recuperación química (Bansal, Donnet & Stoeckli, 1988).

El grado de dificultad que representa remover colorantes de las agua residuales industriales es debido a sus características recalcitrantes. Muchos de ellos son resistentes a la digestión biológica aerobia y son estables a los agentes químicos oxidantes. El tratamiento de los efluentes que presentan concentraciones muy bajas, inclusive menores que lo que fijan las normas, necesitan tratamientos específicos que implican desarrollos tecnológicos complicados y de elevado costo (Crini & Badot, 2007).

En el caso del tratamiento de efluentes contaminados con colorantes, se trata de desarrollar nuevos métodos de tratamiento que disminuyan los costos asociados al tratamiento y a la disposición final de lodos, que por sus características, resultan ser residuos tóxicos y peligrosos de acuerdo a sus características y a la legislación ambiental internacional.

Podemos dividir los tratamientos de efluentes contaminados con colorantes en tres grandes grupos: métodos convencionales, remoción específica y tecnologías emergentes (ver Tabla 2).

TABLA 2. PRINCIPALES TECNOLOGÍAS Y PROCESOS EXISTENTES PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES EN AGUAS RESIDUALES (ADAPTADA DE CRINI & BADOT, 2007).

MÉTODOS CONVENCIONALES	<ul style="list-style-type: none"> • Coagulación/floculación • Precipitación/floculación • Electrocoagulación/electroflotación • Biodegradación • Adsorción con carbón activado
TRATAMIENTO ÚNICOS DE REMOCIÓN	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación • Tratamiento electroquímico • Separación con membranas • Intercambio iónico • Incineración
TRATAMIENTOS EMERGENTES	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación avanzada • Adsorción selectiva • Biomasa

En el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes se pueden aplicar dos estrategias:

- 1) remoción física de los contaminantes: consiste en la aplicación inicial de métodos relacionados a procesos físicos como la sedimentación, centrifugación, filtración, flotación, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, etc. En una etapa siguiente se remueven las sustancias disueltas y coloidales con procesos físico-químicos como la adsorción, la precipitación química, el proceso de coagulación-floculación o el intercambio iónico (Zaharia et al, 2012).
- 2) mineralización o estabilización, completa o parcial, de los contaminantes. pueden utilizarse procesos biológicos como los lodos activados, los bioreactores anaerobios, los bioreactores con membranas, los humedales artificiales. De acuerdo a las características del efluente también pueden utilizarse tratamientos avanzados como la oxidación avanzada (POAs) y la ozonización utilizando O_3/H_2O_2 , radiación UV (Álvarez, 2014).

En la tabla 3 se muestran las diferentes tecnologías de aplicación de acuerdo a las fases del tratamiento, como también sus ventajas y desventajas.

TABLA: 3.APLICACIÓN, VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES CONTAMINADOS CON COLORANTES [ANJANEYULU ET AL, 2005].

TRATAMIENTO	FASE DE TRATAMIENTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
TRATAMIENTOS FISICO-QUIMICOS			
Coagulación/floculación y sedimentación	Pre/principal	Buena eficiencia de remoción. Corto tiempo de retención hidráulica.	Separación y tratamiento de flóculos y lodos. Condiciones operativas exigentes
Electrocoagulación	Pre/principal	Económicamente factible	Alta producción de lodos
Proceso Fenton	Pre/principal	Efectiva decoloración para colorantes soluble e insolubles	Alto costo de tratamiento de lodos, residuos peligrosos
Ozonización	Principal	Efectivo para remover colorantes tipo azo. Aplicación en fase gaseosa: no altera el volumen	Ineficiente para la remoción de colorantes insolubles (dispersos). Corto tiempo de vida media del ozono (20 min).
Oxidación con NaOCl	Post	Requiere bajas temperaturas. Acelera el rompimiento de los enlaces azo	
Irradiación	Post	Efectiva oxidación escala de laboratorio	Requiere alta dosis de oxígeno disuelto
Procesos fotoquímicas	Post	No produce lodos	Formación de subproductos
Oxidación electroquímica	Pre	No requiere adición de químicos. Los productos finales no son peligrosos	Alto costo de electricidad
Intercambio Iónico	Principal	Regeneración con baja pérdida de adsorbente	No es aplicable para todos los colorantes. Muy específico

ADSORCIÓN CON DISTINTOS ADSORBENTES			
Carbón activado	Pre/post	Buena remoción de una amplia variedad de colorantes	Alto costo del carbón activado y de su regeneración
Turba	Pre	No requiere activación. Buena adsorción por su estructura.	Menor área específica que el carbón activado
Cenizas de carbón	Pre	Buena adsorción. Económicamente atractivo	Alta dosis y mayor tiempo de contacto. Menor área específica que el carbón activado
Astillas y aserrín de madera	Pre	Buena adsorción para colorantes ácidos. Económicamente atractivo. Buena adsorción	Alta dosis y mayor tiempo de contacto
Silica gel	Pre	Efectivo para remoción de colorantes básicos	Existen reacciones secundarias que impiden la aplicación comercial
TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS			
Procesos aerobios	Post	Decoloración total o parcial de todos los colorantes	Tratamientos costosos
Procesos anaerobios	Pre	Aplicable para una amplia variedad de complejos coloreados. Biogás aprovechable	Largos tiempos de aclimatación
TRATAMIENTOS EMERGENTES			
Oxidación avanzada	Principal	Mineralización completa. Aplicación comercial. Pre tratamiento integrado y mejora la biodegradabilidad	Altos costos operativos
Filtración de membrana	Principal	Remueve todo tipo de colorantes. Reutiliza químicos y agua	Genera muchos lodos. Alto costo de operación. Los sólidos disueltos no son removidos
Fotocatálisis	Post	Mineralización completa	Aplicable con bajo caudal y baja concentración
Sonicación	Pre	Operación sencilla. Efectivo en sistemas integrados	Método nuevo no aplicado a gran escala
Humedales artificiales	Pre/post	Operan con grandes caudales	Alto costo de inversión inicial. Requiere experiencia en el manejo u operación

Para seleccionar el método de tratamiento más adecuado, es necesario tener en cuenta el consumo de reactivos y de energía. La adsorción es una alternativa que muestra ventajas económicas y operativas cuando se la compara frente a los otros métodos para el tratamiento de residuos líquidos contaminados por colorantes porque el material adsorbente se puede regenerar y reutilizar y los equipos necesarios permiten diseños y operación sencillos (Tobar et al 2015).

ADSORCIÓN. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

GENERALIDADES.- La adsorción es un proceso de transferencia de materia que implica la concentración de uno o más compuestos en la superficie de un sólido poroso. Si la interacción entre la superficie sólida (adsorbente) y las moléculas adsorbidas corresponde a fuerzas de atracción secundarias como las interacciones dipolo-dipolo (Van der Waals) es de naturaleza física y el proceso se conoce como adsorción física. Si entre el sólido y las sustancias adsorbidas se forman uniones de naturaleza química mediante la transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato, el proceso se denomina quimisorción. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente pero generalmente es mucho mayor que la observada en la adsorción física (Tunon, 2007). En la Tabla 4 se resumen las características fundamentales de ambos procesos.

TABLA: 4. CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE FISISORCIÓN Y QUIMISORCIÓN.

Adsorción física (fisisorción)	Quimisorción
Proceso exotérmico	Valores positivos y altos de entalpía similares a los liberados en la formación de enlaces químicos.
Interacción no específica.	Interacción altamente específica.
Monocapa o multicapa.	Solo monocapa
La molécula fisisorbida mantiene su identidad.	Disociación de las moléculas adsorbidas.
Solo significativa a temperaturas bajas.	Posible en un amplio intervalo de temperaturas.
Rápida, reversible.	Puede ser lenta e irreversible.
No hay transferencia de electrones.	Hay transferencia de electrones, se forma enlace entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN.- Existen varios factores que pueden afectar a la extensión y velocidad del proceso de adsorción, éstos se resumen en la Tabla 5.

TABLA: 5. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Propiedades del adsorbente	Características fisicoquímicas del adsorbato	Condiciones del medio	Presencia de otros compuestos
<p>Área superficial: En general, la capacidad de adsorción es proporcional a la superficie específica.</p>	<p>Peso molecular y tamaño: La afinidad del compuesto por ser adsorbido aumenta con su peso molecular. El tamaño del adsorbato va a condicionar la velocidad del proceso de adsorción.</p>	<p>pH: La influencia del pH sobre el proceso de adsorción está relacionada con la naturaleza de la superficie del adsorbente y su punto isoeléctrico. El grado de ionización del adsorbato también depende del pH (Yoon et al 2003)</p>	<p>Otros compuestos pueden favorecer la adsorción o interferir, afectando la cinética o incluso bloqueando el proceso. En general, la materia orgánica natural, presente en las aguas residuales disminuye la efectividad de la adsorción deseada (Onal et al, 2007) .</p>
<p>Porosidad: El volumen de poros y la distribución de tamaño de poro determinan la capacidad de adsorción y la velocidad del proceso (Suzuki, 1990).</p>	<p>Presencia de grupos funcionales: Como dobles enlaces, anillos aromáticos o grupos Halogenados (Ahnert et al, 2003).</p>		

<p>Naturaleza química de la superficie: Los grupos oxigenados afectan a las propiedades superficiales del adsorbente. Estos grupos, en fase líquida, perjudican la adsorción de compuestos orgánicos (Naeem 2007).</p>	<p>Solubilidad: Existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción del soluto y su solubilidad en el medio (Cheremisinoff, 2002).</p>	<p>Temperatura: El efecto depende del sistema adsorbato/adsorbente estudiado. En general, la capacidad de adsorción aumenta al disminuir la temperatura, pero en bibliografía se encuentran ejemplos de lo contrario (Saravia & Frimmel, 2008).</p>	
--	---	--	--

EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.- Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida de equilibrio (q_e) y la presión (en el caso de gases o vapores) o la concentración de equilibrio del adsorbato en fase líquida (C_e) a una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

La capacidad de adsorción del adsorbente depende de la temperatura y de la concentración de adsorbato en la solución. Puede calcularse utilizando la ecuación (1):

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Donde, q es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 y C son la concentración inicial y la concentración de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a un determinado tiempo respectivamente, V es el volumen de solución (L) y m es la masa de adsorbente seco (g).

En general, el estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción puede realizarse mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y su descripción matemática.

La clasificación más aceptada de las isothermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y Smith 1960; que de acuerdo a su forma y curvatura se divide en cuatro tipos: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos. La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Figura 3. Este tipo de clasificación según la forma y curvatura de las isothermas de adsorción es de carácter fenomenológico, basado en la observación pura, que no indica cuales son los procesos que conducen a los distintos tipos de isothermas y carece de fundamento matemático, (Álvarez. S, 2014). Esta clasificación indica la influencia de la masa de adsorbente utilizado y la concentración de adsorbente en la fase líquida.

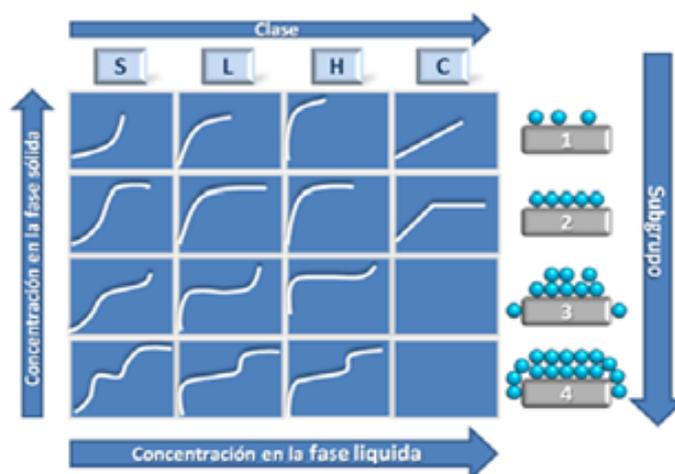


FIGURA: 3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE ACUERDO A LA CLASIFICACIÓN DE GILES Y COLABORADORES. 1960.

Los tipos de isothermas que se distinguen, en la figura son los siguientes (García, 2014):

Isothermas tipo S: son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida. Este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas, lo que se conoce con el nombre de “*adsorción cooperativa*”. Este tipo de isothermas en la práctica se da cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos. A modo de ejemplo se puede citar la adsorción de fenoles sobre alúminas.

Isotermas tipo L (o tipo Langmuir): son las más habituales en la práctica, especialmente las del *subgrupo 1*. Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Esto implica que la molécula de adsorbato no se dispone verticalmente sobre la superficie del adsorbente y que no existe competencia por parte del disolvente. Este tipo de isotermas se presentan cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato. La adsorción de muchos derivados fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo presenta este tipo de isotermas.

Isotermas tipo H (o de alta afinidad): son un caso especial de las de tipo L; el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución. La parte inicial de la isoterma es vertical, y se presenta en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se trata de iones simples que intercambian con otros de mucha menor afinidad por el adsorbente. Un ejemplo lo constituye la retención de pigmentos sulfonados sobre alúminas.

Isotermas tipo C (o de partición constante): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto penetra en zonas inaccesibles al disolvente. Un ejemplo lo constituye la adsorción de fenoles en disolución acuosa sobre polipéptidos sintéticos.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del *subgrupo 1* representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales. En el *subgrupo 2* y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción, que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el *subgrupo 4*. El llenado de la segunda capa puede ser tratado

como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa.

Se han desarrollado multitud de modelos matemáticos que permiten describir el equilibrio del sistema de adsorción, siendo los más utilizados los modelos de Langmuir (1918), Freundlich (1926), Dubinin-Radushkevich y Brunauer-Emmet-Teller (BET). En la Tabla.6 se describen varios modelos de isotermas de adsorción empleados en el modelado de sistemas de adsorción en fase acuosa.

TABLA: 6 MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

MODELO DE ISOTERMA	DEFINICIÓN, ECUACIÓN Y PARÁMETROS
Modelo de Langmuir	<p>Asume las siguientes condiciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> (i) el proceso de adsorción tiene lugar en monocapa. (ii) la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea. (iii) las moléculas se adsorben en sitios bien definidos, separados uno de otro la distancia suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (Shukla & Pai, 2005). $q_e = \frac{q_{sat} \cdot b \cdot C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$ <p>Donde, q_{sat} es la máxima capacidad de adsorción en la monocapa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), b es una constante relacionada con la afinidad entre adsorbato y adsorbente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).</p>
Modelo de Freundlich	<p>Se trata de un modelo empírico que puede aplicarse a procesos de adsorción en multicapa, en los que existe una distribución no uniforme de los calores de adsorción y en los que la superficie del material se considera energéticamente heterogénea:</p>

	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (3)$ <p>Siendo, k_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción y n_F es la intensidad de la adsorción. (Haghsresht & Lu, 1998).</p>
Modelo de Dubinin-Radushkevich	<p>Este modelo expresa el mecanismo de adsorción mediante una distribución gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas (Dabrowski, 2001).</p> $q_e = (Q_m) \cdot e^{(-K \cdot \varepsilon^2)} \quad (4)$ <p>Donde el parámetro ε depende de la temperatura y de la concentración de adsorbato en el equilibrio. K es la constante de la isoterma de Dubinin–Radushkevich (mol^2/kJ^2)</p>
Modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	<p>Se aplica en la adsorción multimolecular, considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato. La ecuación de BET se puede expresar mediante la siguiente ecuación:</p> $q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) (C_e / C_s)]} \quad (5)$ <p>Donde, C_{BET} es el parámetro característico de la ecuación de BET ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), C_s es la concentración de saturación de la monocapa ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y q_s es la capacidad de adsorción teórica según la ecuación de BET ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).</p>
Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)	<p>El modelo de GAB es una modificación de la ecuación de BET. Postula:</p> <ul style="list-style-type: none"> (i) el estado de las moléculas de adsorbato en la segunda capa y superiores son iguales entre sí, pero diferentes a aquellas del estado líquido (ii) introduce una segunda etapa de adsorción de moléculas de adsorbato bien diferenciada que está limitada a una cierta cantidad de capas de adsorción (iii) existe una tercera etapa, como las postuladas por el modelo original de BET (Cotoruelo et al, 2011). <p>En la siguiente expresión se asume que en el proceso se forman únicamente dos capas:</p> $q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e) [1 + (K_1 - K_2) C_e]} \quad (6)$ <p>Donde, q_m es la capacidad de adsorción máxima en la primera capa</p>

	(mg.g ⁻¹), K ₁ y K ₂ son las constantes de equilibrio para la primera y segunda capas, respectivamente (L.mg ⁻¹).
Modelo de Redlich-Peterson	<p>Es un modelo más versátil que los modelos de Langmuir y Freundlich combinando las propiedades de ambos modelos. El mecanismo de adsorción en el que se basa es híbrido, no siguiendo una base de adsorción ideal en monocapa. Puede ser utilizada en sistemas homogéneos y heterogéneos.</p> $q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (7)$ <p>Donde, K_R y a_R son constantes (L.mg⁻¹) y g es un exponente adimensional cuyo valor puede variar entre 0 y 1.</p>
Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich)	<p>Este modelo surge con la intención de dotar al modelo de Freundlich de un límite finito a concentraciones elevadas. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n. Al igual que la ecuación de Freundlich, no cumple la ley de Henry a bajas concentraciones.</p> $q_e = \frac{q_{sat}(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1+(bC_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (8)$ <p>Donde b (L.mg⁻¹) y 1/n son dependientes de la temperatura. Cuando n = 1 se simplifica a la isoterma de Langmuir. n es una medida de la heterogeneidad de la superficie que puede deberse a la superficie del adsorbente, al adsorbato o a ambos. Este parámetro n suele ser mayor que la unidad y cuanto mayor sea su valor, mayor es la heterogeneidad del sistema.</p>
Modelo de Toth	<p>Deriva de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad máxima de adsorción de la monocapa.</p> $q_e = \frac{K_T \cdot C_e}{(a_T + C_e^t)^{\frac{1}{t}}} \quad (9)$ <p>Los parámetros t y a_T (mg.L⁻¹) son específicos de cada par adsorbente-adsorbato y ambos son dependientes de la temperatura. El parámetro t suele ser menor que la unidad y caracteriza la heterogeneidad del sistema. La ecuación se reduce al modelo de Langmuir para t = 1.</p>

<p>Modelo doble de Langmuir</p>	<p>Es una modificación de la ecuación de Langmuir. Propone que la isoterma de adsorción puede dividirse en dos regiones: la primera está asociada a la formación de la monocapa y la segunda a la formación de una segunda capa, atribuible a la formación de agregados (adsorción cooperativa) (Gomez et al, 2012).</p> $q_e = \frac{q_{sat1}K_1C_e}{1+K_1C_e} + \frac{q_{sat2}K_2C_e}{1+K_2C_e} \quad (10)$ <p>Los términos q_{sat1} y q_{sat2} ($mg \cdot g^{-1}$) representan la capacidad máxima de adsorción en la primera y segunda capa respectivamente. El parámetro K_1 ($L \cdot mg^{-1}$) indica la afinidad del adsorbato por la superficie del adsorbente, mientras que K_2 ($L \cdot mg^{-1}$) depende de la concentración de adsorbato en disolución y de las interacciones que esté presente con las moléculas adsorbidas, pudiéndose ajustar empleando un modelo potencial (Snoeyink & Summers, 1999)</p> $K_2 = \alpha C_e^\beta \quad (11)$
--	--

En esta investigación los modelos seleccionados para realizar el ajuste de los datos experimentales son los modelos de Langmuir y Freundlich.

El modelo de Langmuir se basa en la hipótesis de que las fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas son despreciables y que cada sitio puede ser ocupado por una sola molécula, o que toda la superficie de adsorción es equivalente, formándose una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. No contempla ninguna interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor asociado a la adsorción es igual en todos los sitios (Oliveira et al, 2008). La constante de Langmuir permite calcular el parámetro R_L que indica cuán favorecida se encuentra la adsorción, lo cual se muestra en la Tabla 8, (Hall et al, 1996). El parámetro se calcula con la siguiente ecuación:

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (12)$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial en mg/L

TABLA: 7. TIPO DE ADSORCIÓN SEGÚN EL VALOR DEL PARÁMETRO R_L

R_L	ADSORCIÓN
$R_L > 1$	Desfavorable
$0 > R_L > 1$	Favorable
$R_L=1$	Irreversible
0	Lineal

Por otro lado, el modelo de Freundlich (Freundlich, 1957) es una ecuación empírica que supone una adsorción heterogénea, debido a la diversidad de sitios adsorción, implica un tipo de adsorción multicapa. Dentro de las limitaciones del modelo, supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose primero las de mayor afinidad y luego el resto (la energía de adsorción disminuye exponencialmente a medida que se ocupan los sitios activos que posee el adsorbente). Este modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis: no hay quimisorción y no hay interacción entre moléculas (Oliveira et al, 2008).

CINÉTICA DE ADSORCIÓN.- Se define como cinética de un proceso de adsorción a la velocidad del sistema adsorbato-adsorbente en alcanzar el equilibrio de adsorción. La velocidad de adsorción está limitada por mecanismos de transferencia de materia, dependiendo además de las propiedades de adsorbato y adsorbente.

En la Figura 4, se muestra un esquema en el que se observan los principales mecanismos de transferencia de materia que tienen lugar en el proceso de adsorción. Estas etapas consisten en:

- 1- Difusión en película: asociada al transporte del adsorbato desde el seno de la solución hasta la película líquida que rodea la partícula de adsorbente.

- 2- difusión externa: asociada al transporte del adsorbato desde la solución a través de la capa estacionaria que rodea la partícula.
- 3- Difusión interna o difusión intraparticular: es la transferencia del adsorbato desde la superficie de la partícula a los sitios activos en el interior de la misma.
- 4- Adsorción: entendido como la interacción o el enlace formado tras el acceso del adsorbato a un sitio de adsorción disponible (Álvarez S, 2014).

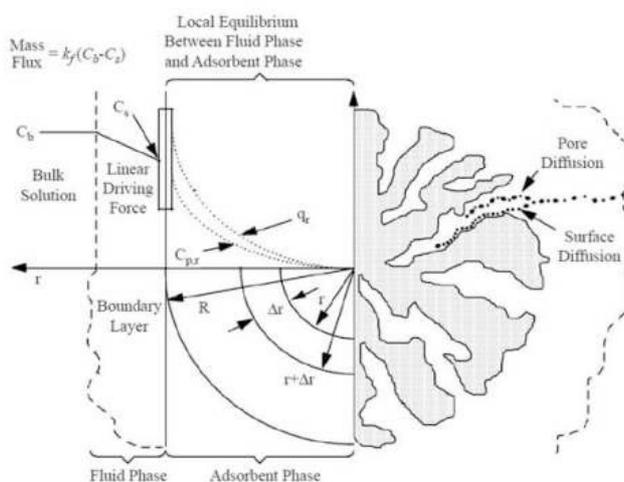


FIGURA: 4. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN UN PROCESO DE ADSORCIÓN.

En la Tabla 8 se resumen los modelos más utilizados en el tratamiento de los datos cinéticos de adsorción.

TABLA: 8. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

MODELO CINÉTICO	DEFINICIÓN, ECUACIÓN Y PARÁMETROS
Modelo de pseudoprimer orden	<p>Identifica la adsorción con un proceso de primer orden. Asume que la etapa controlante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa.</p> $\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1.t \quad (13)$

(ecuación de Lagergreen)	k_1 (h^{-1}) es la constante de velocidad independiente de la concentración (Yuh-San, 2004)
Modelo de pseudo segundo orden (McKay & Ho, 1999)	<p>Este modelo asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa.</p> $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$ <p>Donde k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$) es la constante cinética (Nadeem et al, 2006).</p>
Ecuación de Elovich	<p>Es válida para procesos en los que tiene lugar la quimisorción y que tienen una baja velocidad de desorción o incluso la adsorción es irreversible. La velocidad de retención disminuye con el tiempo de operación debido a un incremento en la cobertura de la monocapa (Aharoni & Tompkins, 2011).</p> $q = \frac{1}{\beta} \ln(\vartheta_o \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (15)$ <p>Se puede escribir en función de la velocidad inicial de retención, ϑ ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) y la constante de desorción β ($g \cdot mg^{-1}$).</p>
Modelo de Bangham	<p>La linealidad de la representación de los datos cinéticos aplicando el modelo de Bangham indica la aplicabilidad de una cinética de orden 1/m:</p> $\log \left(\frac{c_o}{c_o - qm} \right) = \log \left(\frac{K_o \cdot m}{2.303V} \right) + \alpha \cdot \log t \quad (16)$ <p>Siendo, α y K_o las constantes del modelo (Aharoni et al, 1979).</p>

De todos los modelos presentados en esta investigación, se analizarán los modelos de pseudo primer y segundo orden. La cinética de pseudo primer orden asume que la etapa controlante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa, o sea, que la variación de velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración del MB en la solución y la concentración del adsorbato sobre la superficie de adsorbente (Wan-Ngah et al, 2012). En cambio el modelo de pseudo-segundo orden asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de

masa (Kamari et al, 2009). En este último caso se asume que la velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles.

ADSORBENTES.- El adsorbente tradicional más utilizado es el carbón activado pero su costo y la dificultad para su disposición final, ya que saturado con colorantes se considera como residuo peligroso, restringen su uso. En la actualidad existen crecientes trabajos de investigación que evalúan la capacidad de adsorción de materiales con capacidades de adsorción similares pero derivados de residuos de distintas industrias (Kaizar & Norli 2015).

Frente a la demanda de adsorbentes eficientes y de bajo costo, ha dado lugar al desarrollo de alternativas no convencionales como la utilización de desechos naturales o industriales (Gupta & Shujas 2009). Los materiales de desechos agrícolas son altamente eficientes y de bajo costo por lo que también pueden ser utilizados en los procesos de remediación (Othman et al, 2010).

Las investigaciones están centradas también en los biopolímeros ya que estos pueden ser obtenidos en grandes cantidades sin impactar adversamente en el medio ambiente. El quitosano es uno de los materiales promisorios para utilizarlo como adsorbente debido a que es un polímero natural de bajo costo y muy abundante.

QUITOSANO.- Es un aminopolisacárido multifuncional natural compuesto por unidades de glucosamina y acetilglucosamina (ver Figura 5) que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos, pero su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino a altas temperaturas (Kyzas et al., 2013).

Este biopolímero natural es obtenido por la deacetilación de la quitina (β -(1-4)-N-acetyl-D-glucosamina) que es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa. La quitina y el quitosano son de interés comercial debido a su alto contenido de nitrógeno, comparado con la celulosa y sus derivados.

La quitina es el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Se encuentra en los exoesqueletos de los crustáceos y de los invertebrados terrestres, pero a diferencia del quitosano es insoluble en solución acuosa. La quitina es un polisacárido constituido por moléculas de N-acetil-D-glucosamina con enlaces (3 (1—>4). Se obtiene industrialmente a partir de desechos de la industria pesquera. En la Figura 5 se puede apreciar las diferencias entre las estructuras del quitosano, quitina y celulosa (Crini., G. Badot., PM, 2007).

El porcentaje de grupos amino que quedan libres en la molécula de quitosano es lo que se denomina grado de desacetilación (DD) el cual está estrechamente vinculado con la solubilidad e hidrofiliidad del polímero.

El quitosano es un polímero catiónico lineal con excelentes propiedades adsorbentes debido a que su estructura, posee un elevado número de grupos activos amino e hidroxilo (Struszczyk, 2002). La protonación de los grupos amino permite disolverlo en soluciones acuosas ácidas.

El quitosano es uno de los biopolímeros más estudiado en las últimas décadas para el tratamiento de efluentes; por su capacidad de adsorción y por la posibilidad de formar quelatos con ciertos metales pesados (Crini, G. Badot, P.M, 2007). El uso del quitosano también ofrece una gran ventaja frente a otros productos similares como los polímeros comerciales obtenidos a partir de la industria petroquímica cuyos procesos de obtención no siempre son amigables con el medio ambiente, razón por la cual, existe un creciente interés para su obtención y uso. Debido a que es un polímero biocompatible, biodegradable, bioadhesivo y con propiedades antibacterianas y antifúngicas resulta un material no contaminante (No & Meyers, 2000).

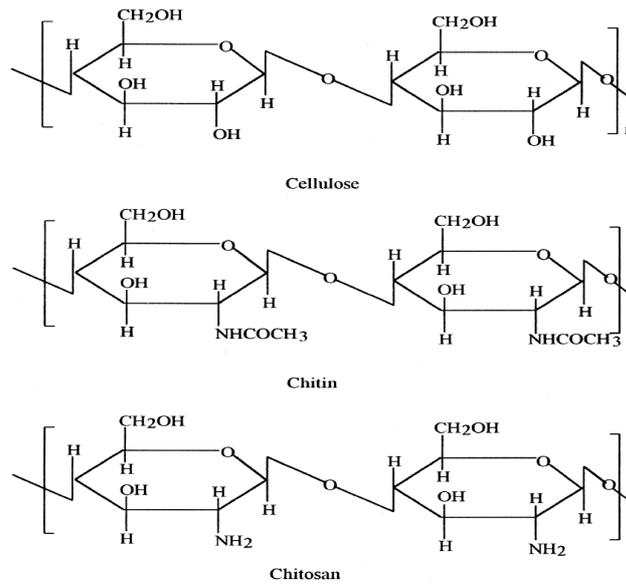


FIGURA: 5. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA CELULOSA, QUITINA Y QUITOSANO

El quitosano a diferencia de la quitina que es insoluble, es soluble en soluciones ácidas. Esta característica le brinda una amplia versatilidad de aplicaciones. Las propiedades se presentan en la tabla 9, siendo su capacidad adsorbente la característica que permite utilizarlo en el tratamiento de aguas (Crini G. y Badot PM., 2007).

TABLA 9: PROPIEDADES DEL QUITOSANO (Crini G. y Badot PM., 2007)

Propiedades físicas y químicas	<ul style="list-style-type: none"> • Estructura rígida de la D-glucosamina; alta cristalinidad e hidrofiliidad. • capacidad para formar enlaces puente hidrógeno intermolecular • Las soluciones acuosas tienen alta viscosidad. • Es una base débil; el grupo amino desprotonado actúa como un potente nucleófilo ($pK_a=6,3$). • Insoluble en agua y solventes orgánicos pero soluble en soluciones ácidas diluidas.
--------------------------------	--

	<ul style="list-style-type: none"> • Numerosos grupos reactivos para la activación química y la posibilidad de reticulación. • Forma sales con ácidos orgánicos e inorgánicos. • Posee propiedades quelantes. • Posee conductividad iónica
Quitosano disuelto como gel	<ul style="list-style-type: none"> • Biopolímero catiónico, con alta densidad de carga (una carga positiva por cada grupo glucosamino residual). • Agente floculante; interactúa con las moléculas cargadas negativamente. • Propiedades filmogénicas y tiene alta adhesividad.
Propiedades biológicas	<ul style="list-style-type: none"> • Biocompatible • No tóxico • Biodegradable • Absorbible • Bioactivo • Bioadhesivo • Presenta actividad antimicrobiana (Bacteria, hongos y virus) • Posee propiedades antiácidas, antiulcerinas y antitumorales • Propiedades anticoagulante de la sangre • Actividad hipolipidémica

El quitosano tiene tres grupos funcionales reactivos, un grupo amino, un hidroxilo primario y un hidroxilo secundario, en las posiciones C-2, C-3 y C-6 respectivamente. Su ventaja sobre otros polisacáridos es que su estructura química permite modificaciones sin demasiadas dificultades, especialmente, en la posición C-2. Estas funciones permiten reacciones de sustitución directa y modificaciones químicas, dando la posibilidad de obtener numerosos materiales distintos, para diferentes campos de aplicación. Las modificaciones

químicas más utilizadas son la carboximetilación y la acetilación; la variedad de grupos que se pueden unir al polímero es casi ilimitado, pueden utilizarse varias técnicas, generalmente adaptadas del mundo de la celulosa. Estas modificaciones permiten manejar las propiedades físicas, mecánicas y químicas (Crini G. & Badot PM., 2007).

Los materiales poliméricos entrecruzados tienen una estructura de red tridimensional que le permite aumentar su estabilidad mecánica y mejorar la estabilidad química en soluciones ácidas. Como consecuencia del entrecruzamiento, se modifica la capacidad de hinchamiento por solvente, disminuye la accesibilidad a los sitios internos del material y se produce una pérdida en la flexibilidad del polímero.

El quitosano puede entrecruzarse química o físicamente para preparar matrices con diversas geometrías como macro o micro esferas (beads), micro y nano partículas, o películas. Las matrices entrecruzadas presentan mayor estabilidad en medio ácido.

Berger et al (2004), sugirió otra una clasificación para los geles de quitosano: geles físicos están formados por varios enlaces reversibles y geles químicos formados por enlaces covalentes (Crini, G. y Badot PM., 2007).

Como consecuencia del entrecruzamiento químico, disminuye el número de grupos aminos libres que son más reactivos al entrecruzamiento que los grupos hidroxilo por lo que el entrecruzamiento químico podría causar una disminución en la eficiencia de adsorción del adsorbente (Crini G. y Badot PM., 2007).

Los agentes de entrecruzamiento químico utilizados, son moléculas que poseen al menos dos grupos reactivos o grupos funcionales que permiten la formación de uniones entre las cadenas del polímero. El más común de los agentes entrecruzantes utilizados con quitosano es la molécula de un dialdehído tal como el etanodial (Glyoxal) o el butanodial o glutaraldehído (GLU) que es ampliamente utilizado Otros agentes entrecruzantes químicos

utilizados son la genipina y la epiclorhidrina. Excepto la genipina, los otros entrecruzantes son muy tóxicos y requieren de un lavado exhaustivo de la matriz polimérica antes de utilizarla.

La densidad de reticulación o entrecruzamiento está influenciada fundamentalmente por el tipo y concentración del agente entrecruzante utilizado. El entrecruzamiento requiere principalmente de unidades reactivas desacetiladas, por lo que el entrecruzamiento se ve favorecido por un alto grado de deacetilación DD, (Crini G. y Badot PM., 2007).

Debido a la naturaleza catiónica del quitosano también puede entrecruzarse con aniones generando matrices por gelificación ionotrópica. Uno de los entrecruzantes iónicos más utilizados es el tripolifosfato de sodio (TPFS) que genera matrices más o menos porosas según sea el pH de la solución donde ocurre la reacción de entrecruzamiento. Además este entrecruzante posee la ventaja de ser no tóxico.

En esta investigación se seleccionó el método de gelificación usando una solución acuosa de hidróxido de sodio para formar las macroesferas de quitosano. Este proceso implica la coagulación del quitosano protonado en contacto con una solución acuosa de una base fuerte. (Crini G. y Badot PM., 2007)

Es necesario realizar un estudio de las condiciones óptimas de entrecruzamiento para obtener un material que reúna las características adecuadas para beneficiar el proceso de adsorción.

El quitosano obtenido por tratamiento de la quitina se encuentra en forma de escamas o en polvo. En este estado posee una baja superficie específica, por lo que no es adecuado para ser utilizado como adsorbente. Por ese motivo es que el quitosano se solubiliza en una solución ácida y se lo somete a un proceso de entrecruzamiento o coagulación que permita utilizar el material seco como material adsorbente.

ZEOLITAS.- Las arcillas representan una interesante alternativa como materiales adsorbentes. Se trata de materiales baratos, de fácil disponibilidad y no tóxicos, que presentan gran potencial de adsorción e intercambio iónico.

La mayoría de las arcillas naturales son aluminosilicatos con una estructura laminar y amplia distribución de tamaño de poro, que incluye micro (< 2 nm) y meso poros (2-50 nm). La incorporación de diferentes moléculas y nanopartículas a estos espacios interlaminares permite que las arcillas puedan ser utilizadas como materiales adsorbentes. Si además, estos materiales inorgánicos se funcionalizan, presentan interesantes aplicaciones en catálisis y fenómenos de adsorción entre otras (Alvarez. S, 2014). En la Figura 6 se puede observar la estructura de la zeolita.

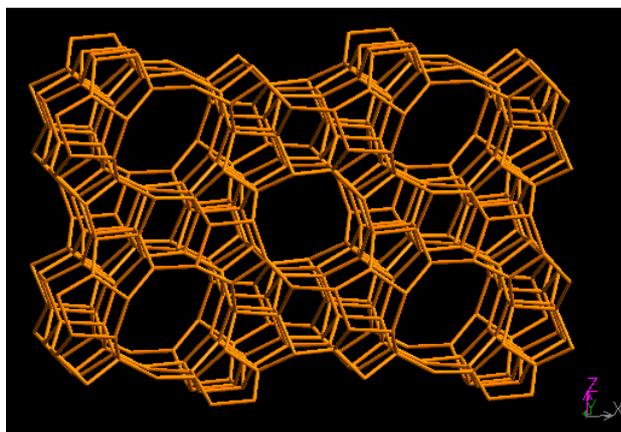


FIGURA: 6. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA

Se ha investigado el empleo de varios materiales arcillosos como adsorbentes alternativos para tratamiento de aguas residuales, incluyendo la sepiolita, la caolinita, la bentonita, la montmorillonita, la attapulgita, la vermiculita, la esmectita, las perlas de sílice y las zeolitas. Estos materiales presentan gran interés debido a la variedad de sus propiedades estructurales y superficiales, alta estabilidad química, elevada superficie específica (40-800 m².g⁻¹) y capacidades de adsorción relativamente elevadas, (Álvarez S. 2014).

La mayoría de las arcillas de yacimientos naturales presentan estructura laminar o de filosilicato (zeolitas, cuarzo, óxidos minerales); desde un punto de vista mineralógico, se

conoce con el nombre de arcillas a las rocas sedimentarias, constituidas en su mayor parte por una matriz detrítica (de composición mineralógica variable), en la cual están dispersos en forma de pequeñas láminas o fibrillas, uno o más minerales cristalinos o amorfos (Haghseresht & Lu, 1998).

Las zeolitas son aluminosilicatos altamente porosos, las elevadas capacidades de intercambio iónico y superficies específicas sumadas a sus precios relativamente baratos, hacen que las zeolitas sean atractivos adsorbentes. Otra ventaja de las zeolitas sobre las resinas es su alta selectividad de adsorber iones, por su estructura porosa y rígida.



MATERIALES Y METODOS.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y REACTIVOS.

SOLUCIÓN DE QUITOSANO.

Se utilizó quitosano proporcionado por Sigma- Aldrich de peso molecular medio y un grado de desacetilación de 83% (definido en grupos aminos primarios de la cadena polimérica).

La solución de quitosano se preparó con una concentración 3,2% m/m de polímero. Para ello se pesó la masa necesaria del polímero en una balanza analítica digital Acculab y luego se disolvió completamente en una solución acuosa de ácido acético al 5 % m/m mediante agitación magnética.

ZEOLITA

Se utilizó una zeolita natural previamente molida y tamizada llamada clinoptilolita, el tamaño de partícula corresponde a 0.3-0.5 nm y una superficie específica de $11.854 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los parámetros estructurales de la clinoptilolita fueron determinados por el método adsorción-desorción de N_2 . En la tabla 10 se muestra la composición química (% m/m) determinadas por EDAX, de la zeolita usada en el presente trabajo.

TABLA: 10 .COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ZEOLITA

ELEMENTOS	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
%	42.37	3.2	108	8.6	38.33	0.62	1.46	2.79	1.5

PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE

Con la solución de quitosano sola o con las mezclas de quitosano y zeolita se obtuvieron macroesferas esféricas. En el caso de la preparación del material compuesto se utilizaron tres porcentajes de zeolita: 5, 10, 15 y 20 % de zeolita, respecto al total de mezcla. En todos los casos la concentración final del material adsorbente es 3,2 % m/m.

El método empleado consiste en gotear el material preparado (quitosano solo o la mezcla de quitosano y zeolita) sobre una solución de hidróxido de sodio (Anedra p.a) 2M bajo agitación magnética constante para evitar que las macroesferas se peguen entre sí.

Para eliminar el exceso de álcali, las macroesferas se lavaron sucesivas veces con agua desionizada obtenida en un equipo “Millipore Simplicity” hasta verificar que el agua de lavado tuviera el mismo pH que el agua desionizada utilizada.

El tamaño de las macroesferas es función del diámetro de la gota que se pone en contacto con la solución de hidróxido de sodio. Se obtuvieron esferas hidratadas de aproximadamente 5 mm de diámetro tal como se puede observar en la Figura 7.



FIGURA: 7. MACROESFERAS PREPARADAS CON LA SOLUCIÓN DE QUITOSANO

DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD DEL ADSORBENTE

El porcentaje de humedad de las esferas de todos los materiales adsorbentes preparados, se determinó experimentalmente por triplicado mediante ensayos gravimétricos de secado en estufa a 100°C hasta peso constante.

En la Figura 8 se puede apreciar la diferencia de tamaño existente entre el material hidratado y seco.



FIGURA: 8. ESFERAS PREPARADAS CON QUITOSANO HÚMEDAS (IMAGEN DE LA IZQUIERDA) Y SECAS (IMAGEN DE LA DERECHA)

PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE COLORANTE

El azul de metileno (MB) fue seleccionado porque es estable en el rango de pH estudiado y a la temperatura seleccionada para este trabajo. Además, es de fácil detección espectrofotométrica (Elwakeel, 2009).

Para preparar las soluciones se utilizó agua desionizada (equipo Millipore Simplicity). Todas las soluciones se prepararon por dilución de una solución de concentración 20 mg/L. Se prepararon soluciones con las siguientes concentraciones: $5\pm 0,20$; $10\pm 0,24$; $15\pm 0,25$ y $20\pm 0,3$ mg/L.

La Ley de Lambert y Beer permite calcular la concentración de la solución acuosa de MB porque establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional al camino óptico recorrido por la radiación electromagnética (paso óptico de la celda de cuarzo utilizada=1cm) y a la concentración de la solución. La constante de proporcionalidad es el coeficiente absorción que en este trabajo se determinó experimentalmente teniendo un valor de $\epsilon = 70806 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ medido en agua a 664 nm. La ley de Lambert-Beer es representada por la siguiente ecuación:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (17)$$

Donde: A es la absorbancia medida en un espectrofotómetro UV (Shimadzu Brand UV-3000), C es la concentración de azul de metileno en ppm y l es el paso óptico de la celda de cuarzo en cm.

A tiempos predeterminados se extrae una alícuota de la solución de MB del frasco donde se lleva a cabo el ensayo de adsorción y luego se coloca en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico y se mide su absorbancia a 664 nm en un espectrofotómetro UV-visible doble haz.

Después de cada toma de muestra se repone el volumen contenido en la celda de cuarzo en el recipiente original para asegurar que el volumen de solución en contacto con el adsorbente permanezca constante.

ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Para evaluar el comportamiento de la adsorción en función del tiempo, se llevaron a cabo varios experimentos de cinética de adsorción, mediante ensayos discontinuos. Los experimentos consistieron en colocar en frascos de vidrio color ámbar un volumen de 40 mL de solución de colorante y 20 mg de adsorbente seco.

El volumen de muestra, se mantuvo constante a través del tiempo. Todos los experimentos se efectuaron a 25°C y sin agitación.

Se llevaron a cabo los ensayos de adsorción con macroesferas preparadas con quitosano y con los composites preparados con diferentes porcentajes de zeolita. La capacidad de adsorción del adsorbente utilizado (q) se determinó usando la ecuación (1):

$$q = V (C_0 - C_e) / m \quad (1)$$

Donde: q : representa la cantidad de MB adsorbida sobre adsorbente (mg / g), C_0 es la concentración inicial de la solución de MB (mg / L), C_e es la concentración de MB, a un dado tiempo después del inicio del proceso de adsorción (mg /L), V es el volumen de solución de MB utilizado (L) y m es la masa del adsorbente seco (g).

INFLUENCIA DEL PH EN LA ADSORCIÓN DE MB

El efecto del pH en la adsorción del colorante sobre macroesferas de quitosano, se estudió en un intervalo de pH de 2 a 9. El pH se ajustó con una solución acuosa diluida de NaOH 0,1M o HCl 0,1M según la necesidad.

Se procedió según la metodología descrita en el ítem 2.1.3 usando una solución de MB de concentración 10 mg/L.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL COMPOSITE

El efecto de la composición del composite preparado con quitosano y zeolita se realizó con una solución de MB de concentración 10 mg/L a pH=8 siguiendo la metodología ya descrita en el ítem 2.1.3

DATOS CINÉTICOS

Una vez determinado el pH óptimo de adsorción y el composite de mejor capacidad de adsorción se realizaron los ensayos cinéticos con cuatro concentraciones iniciales de MB.

Para el procesamiento de los datos de la capacidad de adsorción (q) en función del tiempo (t) se utilizaron los modelos de pseudo primer (Langergén, 1898) y pseudo segundo orden (McKay & Ho, 1999).

La cinética de adsorción se analizó graficando la capacidad de adsorción (q) en función del tiempo para las diferentes concentraciones del MB.

La cinética de pseudo primer orden obedece a la ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (18)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio (mg/g), k es la constante de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}) y t es el tiempo (min).

La ecuación correspondiente al modelo de pseudo segundo orden se presenta en la ecuación 19:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (19)$$

Donde q_t es la capacidad de adsorción (mg/g) al tiempo t (min), K_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min) y q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Se obtienen graficando q_e (mg de adsorbato/ g adsorbente) que es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio, en función de la concentración de equilibrio del colorante en la solución (mg/L).

Debido a que el equilibrio suele alcanzarse luego de varios días, para conocer el valor de la concentración de colorante en el equilibrio (C_e) se realiza un ajuste de los datos cinéticos obtenidos con la siguiente ecuación empírica (Podzus et al, 2012).

$$C = (C_o - C_e)e^{(-at)} + C_e \quad (20)$$

Donde C es la concentración del colorante al tiempo t , C_o es la concentración inicial del MB y “ a ” es el parámetro de ajuste.

Los modelos seleccionados para realizar el ajuste de los datos experimentales son los de Langmuir y Freundlich. El modelo Langmuir corresponde a la ecuación (2) de la tabla 7:

$$q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g), Q_{max} es la máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio del MB (mg/l) y “ b ” es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción (l/mg).

Matemáticamente el modelo de Freundlich responde a la ecuación (3) mostrada en la tabla 7:

$$q_e = k_F * C_e^{1/n} \quad (3)$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio del MB [mg/L], K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción $[(\text{mg/g}) (\text{mg/L})^{-1/n}]$ y n es el factor de heterogeneidad. El factor n debe encontrarse en el rango de 1 a 10 para que el proceso de adsorción resulte favorable (Wan-Nghah et al, 2012).

PROCESAMIENTO DE DATOS

El ajuste de los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción se realizó utilizando la regresión no lineal de mínimos cuadrados con el método de Levenberg-Marquardt en el modo no robusto (Matlab versión 6.5, MathWorks, Inc., 2002).

Los métodos robustos son aquellos que no excluyen ningún resultado, aunque parezca sospechoso, asignando distintos pesos a los datos. En nuestro caso no existe la posibilidad de obtener datos con estas características y es por eso que se usa un modo no robusto. Cada parámetro se expresa con límites de confianza del 95%.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos de adsorción realizados por duplicado utilizando como material adsorbente perlas de quitosano o perlas del material compuesto obtenido por mezclas de la solución de quitosano y la zeolita de la zeolita natural.

HUMEDAD DEL MATERIAL ADSORBENTE

Tal como se describió en el Capítulo 2, ítem 2.1.4, se pudieron cuantificar los porcentajes de humedad de los cuatro materiales usados como adsorbentes. Este parámetro es necesario para calcular la capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11.

TABLA 11. PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

MATERIAL ADSORBENTE	% HUMEDAD
Quitosano (3,2 %m/m)	95,41
Q-Z (5% m/m)	95,04
Q-Z (10% m/m)	95,00
Q-Z (15% m/m)	94,73
Q-Z (20% m/m)	94,66

INFLUENCIA DEL pH

En la Figura: 9, se puede observar la influencia del pH del medio acuoso sobre la cinética de adsorción de MB. El objetivo es encontrar el pH óptimo de adsorción MB. Las condiciones experimentales para realizar los ensayos son:

- Concentración inicial de la solución de colorante: 10ppm
- Volumen de solución: 40mL
- Masa de adsorbente: 0.02g
- Temperatura: 25°C

El pH es determinante en el proceso de adsorción porque puede cambiar la carga superficial del adsorbente y el grado de ionización del colorante, lo que puede modificar la capacidad de adsorción del adsorbente utilizado (Qada et al, 2006).

Los resultados experimentales indican que la capacidad de adsorción del quitosano se incrementa con el aumento del pH de la solución acuosa. A pH mayor que 8 no se encuentra un significativo aumento de la capacidad de adsorción del colorante

El comportamiento observado se puede justificar si se considera que a pH ácido el quitosano se encuentra protonado, lo que produce una carga neta positiva y, en consecuencia, los sitios activos del adsorbente generarían una repulsión sobre los cationes del colorante favoreciendo la protonación de los grupos amino del quitosano. (Kavitha & Namasivayam, 2007)

Los resultados obtenidos en este trabajo son consistentes con los que se encuentran en la bibliografía para la adsorción de azul de metileno (Wang et al, 2011; Gobi et al, 2010)

Como consecuencia de este ensayo, el pH seleccionado para todos los ensayos de adsorción es pH 8.

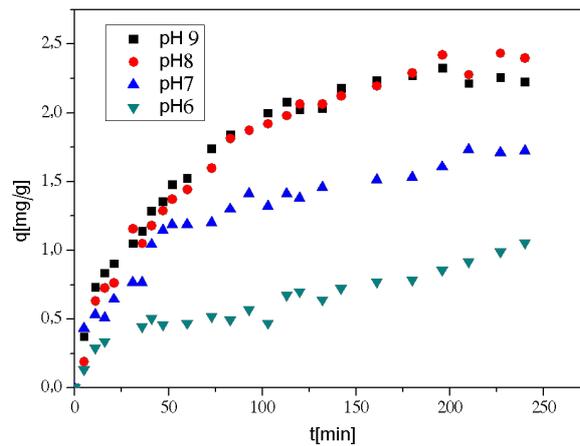


FIGURA: 9. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PERLAS DE QUITOSANO EN FUNCIÓN DEL pH A 25°C UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE COLORANTE 10ppm

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ZEOLITA EN EL ADSORBENTE

Para seleccionar el contenido de zeolita que genere la máxima capacidad de adsorción se varió el porcentaje de zeolita de 5 a 20 %. Las zeolitas son alúmino-silicatos altamente porosos que pueden ser utilizadas en la adsorción de colorantes como el MB. La ventaja de su uso radica en su bajo costo y alta disponibilidad. Debido a su elevada superficie específica y estabilidad mecánica, es óptima para generar materiales compuestos con el quitosano. El agregado de zeolita al quitosano incrementaría el tamaño de poro y la resistencia mecánica de la red polimérica ampliando la aplicabilidad de este material compuesto como relleno de columnas de adsorción de lecho fijo, además que contribuye con la capacidad de adsorción total del material (Wan-Ngah et al., 2012).

Las condiciones experimentales para realizar los ensayos son:

- Concentración inicial de la solución de colorante: 10 ppm
- Volumen de solución: 40mL
- Masa de adsorbente: 0.02g
- Temperatura: 25°C
- pH : 8

En la Figura: 10, se observa que a medida que se incrementa el contenido de zeolita, la capacidad de adsorción aumenta monótonamente hasta un agregado del 15 % de zeolita y a partir del 20 % de zeolita el parámetro “q” disminuye significativamente.

La red tridimensional de la zeolita está cargada negativamente. La electroneutralidad se mantiene debido a la presencia de contraiones intercambiables que permiten disminuir la concentración de MB en la solución acuosa (Mohd et al, 2010). Este hecho explicaría el aumento de la capacidad de adsorción a medida que se incrementa su porcentaje.

El decrecimiento registrado a partir del agregado del 20 % podría estar relacionado con la obstrucción de los poros de la matriz polimérica como consecuencia de la aglomeración de las partículas de zeolita. Si bien el mezclado se realiza mecánicamente durante un tiempo fijo, es probable que las partículas de zeolita tiendan a aglomerarse con el aumento de masa de la misma. De esta manera, disminuiría el número de sitios activos existentes en las cadenas poliméricas disponibles para la adsorción del quitosano. Esta hipótesis de investigación se podría comprobar con una microscopía electrónica de barrido en la variedad ambiental pero no fue posible realizarla debido a fallas en el equipo de CONAE para operar en el modo ambiental.

El composite que presenta la mejor adsorción es el correspondiente al material preparado con un 10 % m/m de zeolita (Q-Z: 10%) y por lo tanto es el seleccionado para realizar los ensayos cinéticos.

Al cabo de 240 minutos, para el material compuesto preparado con un 10 % de zeolita la capacidad de adsorción se incrementó un 67 % respecto al adsorbente preparado exclusivamente con quitosano. Este aumento en el rendimiento de la adsorción y el aumento de la estabilidad mecánica del material compuesto preparado fue informado por Wan Ngah et al. (Wan-Ngah et al, 2012).

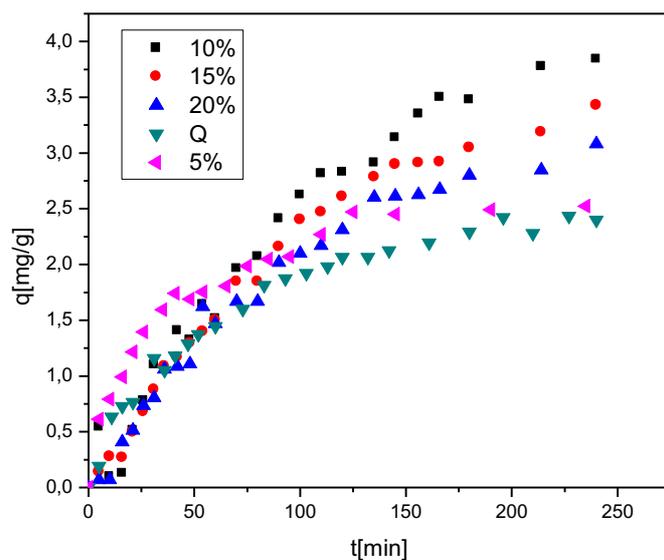


FIGURA: 10. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE ZEOLITA EN EL COMPOSITE EN LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO A 25°C, pH=8 USANDO UNA MASA DE ADSORBENTE SECA= 0,02g

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE COLORANTE

Diversos investigadores han estudiado la influencia de la concentración inicial en la adsorción (Park et al, 1995)

La Figura: 11, muestra la disminución de la concentración de MB en función del tiempo partiendo de diferentes concentraciones iniciales ubicadas en el rango de 5-20 ppm, manteniendo las siguientes condiciones experimentales:

- Volumen de solución: 40mL
- Masa de adsorbente: 0.02g
- Temperatura: 25°C
- pH : 8
- Adsorbente utilizado: Q-Z (10%)

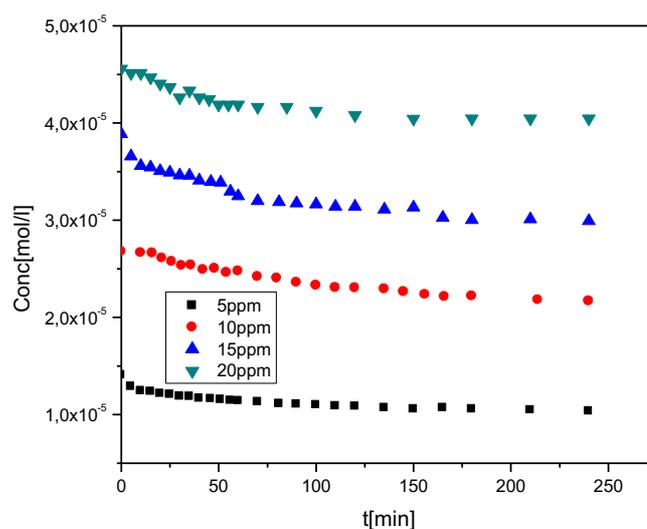


FIGURA: 11. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MB A pH=8, T=25°C, Q-Z (10%).

De la Figura 11 se puede concluir que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio no es afectado significativamente por la concentración inicial de la solución de MB tal como ha sido reportado previamente en la adsorción de MB con otro adsorbente no convencional (Oliveira et al, 2008).

El aumento de la concentración inicial del colorante afecta al gradiente de concentración de colorante que se establece entre la superficie del adsorbente y el seno de la solución, lo que favorece el transporte de masa entre la fase líquida y la fase sólida. (Wang et al, 2010). Con el incremento de la concentración de MB, es probable que la adsorción ocurra en dos etapas, la primera ocurriría sobre la superficie del adsorbente y la segunda se verificaría en los poros del adsorbente. Cuanto mayor sea la concentración del MB, la segunda etapa sería la controlante; este comportamiento se ha reportado previamente en la bibliografía (Banat et al, 2003). Es necesario remarcar que debido a la naturaleza catiónica del colorante utilizado, las capacidades de adsorción medidas son bajas tal como ya se ha informado en la bibliografía para perlas de quitosano (Crini & Badot, 2008).

DATOS CINÉTICOS

Los resultados experimentales correspondientes a los ensayos de adsorción del composite utilizando diferentes concentraciones iniciales de MB permitieron calcular la capacidad de adsorción en función del tiempo utilizando la ecuación (1) para calcular q .

Los procesos de adsorción se pueden caracterizar por la cinética y por la isoterma de adsorción. Tanto la isoterma como los datos cinéticos son herramientas importantes para comprender los mecanismos involucrados y son necesarios para el diseño del proceso que involucra el fenómeno de adsorción.

A continuación se presentan los resultados del ajuste de los datos cinéticos para poder obtener los parámetros de equilibrio (q_e y C_e) necesarios para graficar la isoterma de adsorción a 25°C.

OBTENCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE EQUILIBRIO

Para obtener este parámetro se ajustaron los datos de concentración en función del tiempo, presentados en la Figura 10 con la ecuación (20).

$$C = (C_o - C_e)e^{(-at)} + C_e \quad (20)$$

Los valores obtenidos utilizando el ajuste no lineal se presentan en la Tabla 12. En todos los casos el valor de la concentración de equilibrio resultó ser aproximadamente un 20 % menor que la concentración inicial de MB.

MODELOS CINETICOS

Para obtener las capacidades de adsorción de equilibrio se van a utilizar las ecuaciones correspondientes a la cinética de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden, explicadas en el Capítulo 2.

Las constantes de velocidad de cada ecuación cinética, las capacidades de adsorción de equilibrio y el coeficiente de regresión entre los valores experimentales y los predichos por el modelo cinético se presentan en la Tabla 12

TABLA 12: PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS CINÉTICOS CORRESPONDIENTES A Q-Z (10%), pH =8 Y T=25°C.

Co ppm	Ce ppm	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		qe (mg/g)	K_1 [min^{-1}]	R^2	qe (mg/g)	K_2 [$(\text{g}/\text{mg})^{-1}\text{min}^{-1}$]	R^2
5	3.95	2.41±0.14	3.49*10 ⁻²	0.9038	2.76 ±0.14	1.71*10 ⁻²	0.9629
10	7.58	4.77±0.56	7.42*10 ⁻³	0.9838	7.36± 1.25	6.88*10 ⁻⁴	0.982
15	11.40	6.25±0.41	2.31*10 ⁻²	0.9297	7.55± 0.15	3.48*10 ⁻³	0.9557
20	15.09	4.09±0.25	1.97*10 ⁻²	0.9557	5.19±0.54	3.62*10 ⁻³	0.9662

Analizando los valores de los coeficientes de correlación se puede concluir que el modelo que mejor ajusta los resultados cinéticos es el modelo de pseudo segundo orden (Wang et al, 2010).

A modo de ejemplo se presenta la Figura 12 para comparar el ajuste de los datos cinéticos utilizando ambos modelos para una concentración inicial igual a 5 ppm y 15 ppm.

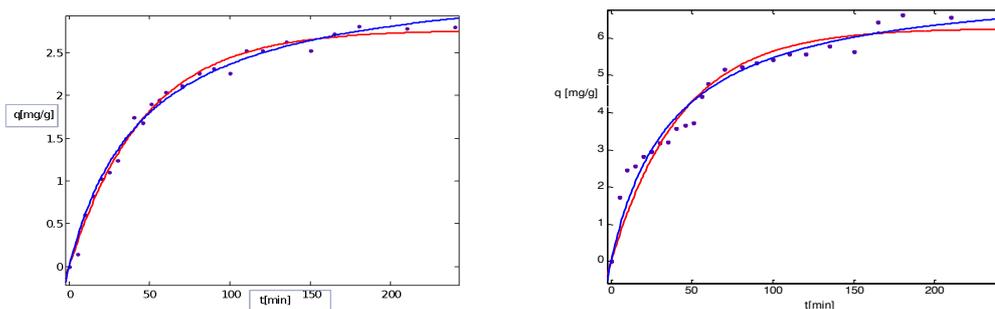


FIGURA 12: COMPARACIÓN DEL AJUSTE DE DATOS CINÉTICOS CON MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN (LÍNEA AZUL) Y PSEUDO SEGUNDO ORDEN (LÍNEA ROJA)

Debido a que las constantes obtenidas del ajuste de los datos experimentales varían sin tendencia alguna con respecto a la concentración inicial del colorante, la posibilidad de predecir la velocidad de adsorción del colorante en función de la variable analizada se ve limitada.

Dependiendo del colorante y adsorbente utilizados se encuentran numerosos trabajos que pueden ajustar los datos cinéticos con ambos modelos (Crini & Badot, 2008).

EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Una vez obtenidos los datos experimentales del equilibrio de adsorción del colorante a 25°C (ver Tabla 13), se procedió a ajustarlos utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich.

TABLA 13 PARÁMETROS DEL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Langmuir			Freundlich		
Q _{max} [mg/g]	b [L/mg]	R ²	K _F [mg/g(L/mg) ^{1/n}]	n	R ²
8,86	0,23	0,7759	2,754	2,97	0,7309

Teniendo en cuenta el parámetro de correlación (R^2) se considera que las isothermas de adsorción responden al modelo de Langmuir (Shashikala et al, 2013). El valor del parámetro R_L que corresponde al modelo de Langmuir, calculado con la ecuación 12 y con los datos de la Tabla 13 resulta: 0,46 ($C_0=5,24$ mg/l), 0,31 ($C_0=10,01$ mg/l), 0,23 ($C_0=14,53$ mg/l) y 0,21 ($C_0=17,04$ mg/l), lo cual sugiere que la adsorción es favorable en todo el rango de concentraciones del colorante utilizado (ver Tabla 8).

En la Figura 13, se presentan las gráficas correspondientes a las isothermas de adsorción para el composite Q-Z (10%) y los resultados del ajuste de acuerdo con los parámetros de la tabla 12.

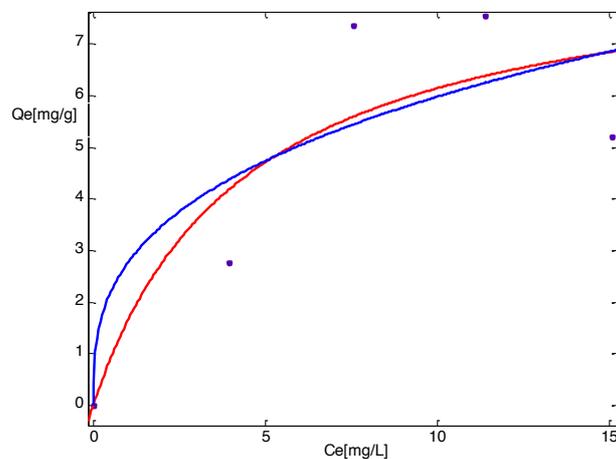


FIGURA. 13. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL ADSORBENTE Q-Z (10%) A 25°C: LANGMUIR (LÍNEA ROJA) Y LA ISOTERMA DE FREUNDLICH (LÍNEA AZUL).

De acuerdo al ajuste realizado con las ecuaciones desarrolladas por Langmuir y Freundlich, se puede concluir que los modelos seleccionados resultaron inadecuados en el rango de concentraciones utilizadas. Se están realizando ensayos en un rango más amplio de concentraciones para verificar esta hipótesis de investigación.



CONCLUSIONES

La cinética y los mecanismos de adsorción del azul de metileno con material compuesto de quitosano con zeolita (Q-Z) como adsorbente, se estudiaron en el presente trabajo. Los datos experimentales obtenidos mostraron también, el efecto que tiene el pH, la composición del Q-Z y la concentración inicial del MB en la capacidad de adsorción.

Para el caso del pH, se muestra en la figura 9, que la capacidad de adsorción del quitosano del azul de metileno en solución (10 ppm), se incrementa con el aumento del pH (2-9), aunque el incremento no es significativo a valores superiores a 8. Por esta razón el pH seleccionado para todos los ensayos de adsorción fue 8, en definitiva concluimos que este valor es el óptimo para este tipo de operaciones.

La concentración inicial del colorante, es evaluada en esta experiencia para determinar el efecto que tiene en la cinética de adsorción. Los datos graficados (figura: 11) muestran la disminución de la concentración del MB en función del tiempo, por la adsorción del Q-Z (10 %) para cada una de las diferentes concentraciones iniciales del MB: 5, 10, 15 y 20 ppm. Por los resultados obtenidos, mostrados en las respectivas curvas, se puede concluir que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (alrededor de 100 minutos) no es afectado significativamente por la concentración inicial de la solución del colorante

En lo respecta al comportamiento cinético de la variación de la composición del composite, en la figura 10 se muestran los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción del MB (10 ppm a 25°C) con quitosano solo y de 4 mezclas del material compuesto de quitosano con zeolita, (Q-Z): 0.0, 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 %. Se observa que la capacidad de adsorción aumenta desde 0 a 5 y luego hasta el 10%; pero con el 15% disminuye con respecto al 10% (aunque queda por encima de 0 y 5%) y luego con 20%, también disminuye por debajo de 15 y obviamente por debajo de 10% también. Esto puede atribuirse a que a bajo contenido de zeolita (10%) en el material compuesto de Q-Z, ésta es fácilmente ionizada y dispersada en el gel de quitosano, aumentando así la hidrofiliidad del hidrogel, lo que

favorece la adsorción de MB (Li et al, 2004). Por lo descrito concluimos que esta es la composición óptima para lograr la máxima capacidad de adsorción; también porque se observó que el material preparado con el 10 % de zeolita, incrementó 67 % la capacidad de adsorción respecto al adsorbente preparado solo con quitosano.

De los datos procesados de cada ecuación cinética, como las constantes de velocidad, las capacidades de adsorción de equilibrio y el coeficiente de regresión ($>0,96$) y comparándola entre los valores experimentales y los predichos por el modelo cinético se concluye que el modelo que mejor ajusta con el comportamiento dinámico de la adsorción del azul de metileno sobre quitosano, bajo diferentes pHs, diferentes concentraciones iniciales de colorantes y diferentes dosis de adsorbente, es el modelo de pseudo segundo orden. Para el caso de la concentración inicial de 10 ppm del MB se obtuvieron valores de $C_e=7,58$ ppm y una $q_e=7.36$ mg/g, lo cual representa una modesta eficiencia de remoción de 24%

Luego de ajustar los datos experimentales del equilibrio de adsorción utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich, obtuvimos los parámetros de ajustes correspondientes. La ecuación de Langmuir es la mejor opción de Isoterma de equilibrio para la adsorción del azul de metileno en quitosano basado en un coeficiente de correlación linealizado. Las Isotermas de adsorción experimental también son perfectamente reproducidas en los datos simulados en Langmuir.

Partiendo de datos de “b” Langmuir, calculamos el parámetro R_L ($b=0.227$) para cada una de las 4 concentraciones, se obtuvieron valores de R_L entre 0,46 a 0,21, lo cual indica que la adsorción es favorable por encontrarse dentro del rango: $0 > R_L > 1$ (ver tabla 8) para las 4 concentraciones del MB utilizado. La q_{max} fue de 8.857 mg/g valor aceptable en función de valores similares obtenidos en otros estudios.

Se concluye que el quitosano puede ser utilizado como fuente natural y abundante para la eliminación de colorantes del agua, como un material alternativo frente a los convencionales tales como el carbón activado.

Otra conclusión del presente trabajo es que la capacidad de adsorción del material compuesto Q-Z, es más significativa que la del quitosano.

RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta Tesis es recomendable expandir el uso de las perlas de quitosano y zeolita como relleno de columnas de lecho fijo para estudiar la adsorción de colorantes en soluciones acuosa en métodos continuos de aplicación industrial.

Aunque la aplicación del quitosano en el tratamiento de agua residual a escala de laboratorio se está dando a un ritmo acelerado, todavía hay varias investigaciones que se deben realizar, recomendamos las siguientes:

- Seleccionar la forma de quitosano más conveniente, para lograr una adsorción del contaminante.
- Optimizar la producción de quitosano cargado con grupos amino en su superficie, para aumentar su capacidad de adsorción.
- Realizar estudios de tratabilidad con el adsorbente de quitosano saturado de contaminantes, a efecto de su disposición final.
- Investigar el uso potencial del quitosano con mezclas de múltiples componentes de colorantes, para hacerlo atractivo a escala industrial.
- Estudiar en plantas piloto la bondad del tratamiento mostrado en esta tesis.

También podemos concluir que la adsorción de metales pesados y colorantes sobre composites con hidrogeles de Quitosano con arcillas y/o similares, ofrece una buena perspectiva de uso en tratamiento de aguas residuales, aunque los estudios desarrollados, incluido el descrito en esta investigación, solo ofrece una pauta para seguir con el desarrollo de nuevas investigaciones sobre este tema y ayudar a desarrollar nuevos adsorbentes similares.

Los costos deben tomarse en cuenta, a la hora de seleccionar el adsorbente, a más de las eficiencias de remoción y cantidad y tipos de subproductos generados. La investigación futura no sólo debe limitarse a los estudios tipos batch a escala de laboratorio de un solo tipo de colorantes, ya que existe una gran diferencia respecto a los efluentes industriales que contienen diversos contaminantes.

Se puede notar que en la actualidad existe una gran necesidad de investigar la eliminación simultánea de contaminantes coexistentes. Es más preferible desarrollar un adsorbente que pueda eliminar diferentes tipos de contaminantes, aunque el adsorbente multiuso tiende a hacer la caracterización del adsorbente más complicado, pero eso si representa un enfoque realista del diseño. Además, se requieren más investigaciones sobre la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los colorantes y su capacidad de adsorción sobre los composites de quitosano a más de los fenómenos de adsorción implicados para ese colorante.

La revisión bibliográfica nos muestra que la adsorción de colorantes, usando composite de quitosano se está convirtiendo en una alternativa prometedora para reemplazar los adsorbentes tradicionales, aunque el quitosano mismo puede disolverse en medio ácido, el uso de agentes de reticulación o entrecruzamiento, tal como glutaraldehído o con algún proceso de modificación como recubrimiento, pueden mejorar las propiedades de disolución del quitosano, permitiendo que estos composites funcionen a varios valores de pH. Los mecanismos de adsorción también dependen la naturaleza iónica del contaminante, aunque podemos decir que los grupos aminos protonados pueden adsorber moléculas de colorantes a través de diversos tipos de mecanismos de interacción, tales como atracciones electrostáticas y quelación. Este campo de investigación debe continuar para que el uso de este adsorbente sea a gran escala y pueda ser aplicado comercialmente en lugar de sólo a nivel de laboratorio.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

Aharoni, C., Tompkins, F.: Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation in *Advances in Catalysis*”, Ed. D.D. Eley and B.W. Paul, Academic Press, 1970, 1-49.

Ahnert, F.; Arafat, H.; Pinto, N.: “A study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media”, *Adsorption*, 9 (2003) 311-319.

Aharoni, C., Sideman, S., Hoffer, E.: “Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina”, *J. Chem. Technol. Biot.* 29 (1979) 404-412

Ahmad, M.; Alrozi, R.: Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 165(3):883-890, 2010.

Álvarez, S.: Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo. Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Químicas Departamento de Ingeniería Química. investigación doctoral. 2014

Anjaneyulu Y., Sreedhara Chary, N. & Suman Raj, D.S.: Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol.4, pp. 245-273, DOI 10.1007/s11157- 005-1246-z, 2005.

Banat. F., Al-Asheh. S., Al-Makhadmeh. L.: Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, *Process Biochem.* 39 (2003) 193–202.

Bansal, R.; Donnet, J.; Stoeckli, F.: *Activated Carbon*, Ed. Marcel Dekker (New York). 482p, 1988.

Bell, C; Peppas, N.: Biomedical membranes from hydrogels and interpolymer complexes, *Adv. Polym. Sci.* 122 (1995) 125–175.

Bhatnagar A, and Sillanpää M. Applications of chitin- and QUITOSANO-derivatives for the detoxification of water and wastewater: A short review Laboratory of Applied Environmental Chemistry, Department of Environmental Sciences, University of Kuopio, FI-50100 Mikkeli, Finland. 1 de October 2009.

Bhattacharyya, K. and Sharma, A: Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes Pigments*, 65(1), 51-59 (2005)

Cheremisinoff, N.: “Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies”, Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, USA, 2002.

Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y., 2004. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked QUITOSANO beads. *Dyes Pigments* 60, 69–84.

Cotoruelo, L., M.D. Marques, M., J. Rodriguez J., Cordero, T.: “Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin”, *J. Porous Mater.* 18 (2011) 693-702.

Crini., G. Badot., PM. Application of QUITOSANO, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer Science.* 2008

Dabrowski, A.: “Adsorption-from theory to practice”, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135-224.

Elwakeel K., 2009.: Removal of reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic QUITOSANO resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167 pp. 383-392.

EPA/600/S2-85/010: Textile Dyes and Dyeing Equipment: Classification, properties, and environmental aspects. Abril. 1985

García, N.: Una nueva generación de carbones activados de alta prestaciones para aplicaciones medioambientales. investigación doctoral, Universidad de Oviedo, 2014

Ghosh, D. Bhattacharyya, K.: Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20, 295–300, 2002.

Gobi, K.; Mashitah, M.; Vadivelu, V.: 2011. Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chem. Eng. J.* 171(3):1246-1252. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80

Giles, C., Macewan, T., Nakhwa, S., Smith, D.: Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* (1960) 3973-3993.

Gomez, J., Romero, M., Fernandez, T., Diez, E.: “Immobilization of glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity”, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 35 (2012) 1399-1405.

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

Haghseresht, F., Lu, G.: Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy Fuels*, 12 (1998) 1100-1107.

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Porous and solid diffusion kinetics in fixed adsorption constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Funda*, 5 pp. 212 – 223.

Hameed, B.; El-Khaiary, M.: Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 . *J. Haz. Mat.* 157(2-3):344-351, 2008.

Kaizar, Hossain and Norli Ismail: A Review, Bioremediation and Detoxification of Pulp and Paper Mill Effluent. *Research Journal of Environmental Toxicology* 9 (3): 113-134, 2015.

Kamari A., Wan Ngah W.S., Chong M.Y., Cheah M.L., 2009. Sorption of acid dyes onto GLA and H_2SO_4 cross-linked QUITOSANO beads. *Desalination*, 249 pp. 1180–1189.

Kavitha, D., Namasivayam. C.: Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 14–21.

Kyzas, G., Gie, F., Kosta, A.: The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewater. *Materials*, 6 pp. 5131-5138, 2013.

Li A, Wang A Q, Chen J M, 2004. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3): 1596–1603.

Liu, Y., Zheng Y., Wang, A.: Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by QUITOSANO-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *Journal of Environmental Sciences* 2010, 22(4) 486–493.

Mancilla, H., Lizama, C., Gutarra, A., Rodriguez, J.: *Tratamientos de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil*, 2001.

Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rodrigues A E, 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*, 35(14): 3357–3366.

Mestanza., M.: *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Memoria para optar al grado de Doctor. Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química. Madrid 2012*

- Mohd. R., Othman. S., Rokiah. H., Anees. A.: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review.. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S., Shah, S., Khalid, A., McKay, G.: “Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents”, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 604-613.
- Naeem, A.; Westerhoff, P.; ustafa, S.: “Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents”, *Water Res.* 41 (2007) 1596-1602.
- Nassar, M. and Magdy, Y.: Removal of different basic dyes from aqueous solution by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Eng. J.*, 66(3), 223-226 (1997).
- No HK, Meyers SP. Application of QUITOSANO for treatment of wastewaters. *Rev Environ Contam Toxicol* 2000; 163: 1–28.
- Oliveira. L, Franca, A., Alves. T., Rocha. S.: Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters.. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 507–512
- Onal, S.; Baysal, H.; Ozdemir, G.: “Studies on the applicability of alginate-entrapped *Chryseomonas luteola* TEM 05 for heavy metal adsorption”, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 417-420.
- Othman., S. Hashima., R. Ahmadb., A., Rafatullaha., M.: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,. *Journal of Hazardous Materials* 177: 70–80, 2010.
- Parce, C., Lloyd, J., Guthriea, J.: The Removal of Colorur from Textile Wastewater using whole bacterial cells. *Dyes and pignets.* 58:179-196, 2003

Paulino A T, Guilherme M R, Reis A V, Campese G M, Muniz EC, Nozaki J, 2006. Removal of Methylene Blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1): 55–62.

Park. R., Cho. Y., Kim. K., Bom. H., Oh. C., Lee H.: Adsorption of toluidine Blue O onto QUITOSANO. *Agric Chem Biotechnol* 1995;38:447–52.

Podzus P., Debandi M. y Daraio M. E., 2012 Copper adsorption on magnetite-loaded QUITOSANO microspheres: a kinetic and equilibrium study. *Physica B*. 407 pp. 3131-3133.

Qada. E., Allen. S., Walker G.: 2006. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3):103-110

Reza, H., Sakutai, A., Sakakibara, M.: Decolorization of Synthetic Dyes by a new Manganese Peroxidase-Producing White Rot Fungus. *Dyes And Pigments*. 72: 157-162. 2007.

Ramakrishna, K., Viraraghavan, T.: Use of slag for dye removal. *Waste Manag.* 17(8):483-488, 1997.

Robison, T. McMullan, G. Marchant, R. Nigman, P.: Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technology with a propose alterative. *Bioresource thechnology*. 77. 245-247. 2001

Robinson. T., McMullan. G., Marchant. R., Nigman. R.: Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol*. 77, 247–255, 2001.

Saravia, F.; Frimmel, F.: “Role of NOM in the performance of adsorption membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals”, *Desalination* 224 (2008) 168-171.

Shashikala, M., Nagapadma, M., Lolita Pinto and Sarath Narayanan Nambiar.:Studies on the removal of methylene blue dye from water using QUITOSANO. International Journal of Development Research, Vol. 3, Issue, 8, pp.040-044, August, 2013

Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., Tang, H. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of performance polymeric aluminum species. J. Haz. Mat. 143: 567-574, 2007.

Shore, J. Advances in direct dyes. Indian J. Fib. Text. Res. 21, 1±29. 1996

Suhas, A., Carrott, P., Ribeiro, M. 2007. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. Biores. Techn. 98(12):2301-2312, 2007.

Shukla, S., Pai, R.: “Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust”, Sep. Purif. Technol. 43 (2005) 1-8

Snoeyink. V., Summers, R.: “Adsorption of organic compounds, in Water Quality and Treatment”, 5th edn., McGraw-Hill, New York, NY, 1999.

Struszczyk MH. Chitin and QUITOSANO—part II. Applications of QUITOSANO. Polimery 2002;47:396–403.

Suzuki, M.: “Adsorption Engineering”, Elsevier, Tokyo, Japan, 1990.

Suteu, D. Zaharia, C. Malutan, T.: Biosorbents Based on Lignin Used In Biosorption Processes From Wastewater Treatment (chapter 7). In: Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy, Ryan J. Paterson (Ed.), Nova Science Publishers, 27 pp., ISBN 978-1-61122-907-3, New York, U.S.A, 2011

Tobar, R. Moreno, M. Moreno, J. Bonillat, A. Hernández, V. Durán, C.: Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. Chem. Eng. Res. Des. 93, 755–772. (2015)

Tunon, "Superficies solidas: adsorción y catálisis heterogénea", http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf. Valencia. [acceso en 2017].

Verma, A. Dash, R. Bhunia, P.: A review on chemical-coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.* 93, 154–168. (2012)

Wan-Nghah. W., Teong. L., Toh R. Hanafiah, M.: Utilization of QUITOSANO-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal* 209 pp. 46-53, 2012

Wan Nghah, W., Teong, L., Hanafiah., M.: Adsorption of dyes and heavy metal ions by QUITOSANO composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 1446–1456

Wang, L.; Zhang, J.; Zao. R.; Li, C.; Li, Y.; Zhang, C.: Adsorption of basic dyes on activated carbón prepared from Polygonum orientale Linn: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. *Desalination* 254 (2010) 68-74.

Wang L, Zhang J P, Wang A Q, 2008a. Removal of methylene blue from aqueous solution using QUITOSANO-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite super adsorbent nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1-3): 47–53.

Wang, L. Zhang, J. Wang, A: Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto QUITOSANO-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite. *Desalination* 266: 33–39. (2011)

Wang, S. and Peng Y.: Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156:11–24, 2010.

Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q., Yu, H.: Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separat. Purif. Techn.* 50(1):1-7, 2006.

Welham, A.: The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol.116, pp.140-143, (2000).

Yoon, Y.; P. Westerhoff, S.A. Snyder, M. Esparza, “HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon” *Water Res.* 37 (2003) 3530-3537.

Yuh-Shan, H.: “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions”, *Scientometrics* 59 (2004) 171-177.

Zaharia, C.; Suteu, C. & Muresan, A. Options and solutions of textile effluent decolourization using some specific physic-chemical treatment steps. *Proceedings of 6th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM'06*, pp. 121-122, Balaton Lake, Hungary, September 1-4, 2011.

Zaharia, C. Suteu, D: Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*. February 2012.

ISBN: 978-9942-760-38-8



ING. FRANKLIN WILFRIDO VILLAMAR BAJAÑA

Ingeniero Civil –Agosto de 1994. Ingeniero Químico - Diciembre de 1980
Magister en Gestión Ambiental- Instituto de Investigaciones Ecológicas Málaga-España. Magister en Ingeniería Sanitaria - Universidad de Buenos Aires. Docente Titular Universidad de Guayaquil Coordinador Académico de la Maestría en Ingeniería Ambiental Facultad de Ingeniería Química Universidad de Guayaquil. 2001-2002. Profesor de Química del agua y tratamientos avanzados de agua. Maestría en Ingeniería Ambiental. DOCENTE ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL - Facultad de Ciencias de la Tierra. Ingeniería Ambiental e Ingeniería Sanitaria II. DOCENTE UNIVERSIDAD ESTATAL DE GUAYAQUIL - FACULTAD DE CIENCIAS MATEMÁTICAS Y FÍSICAS. Química Sanitaria. Gerente Técnico de **CENIA C. LTDA.**: Consultora Ecuatoriana de Ingeniería Ambiental y Tecnología del Tratamiento de Aguas, desde mayo de 1984. TUTOR DE TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN CARRERA DE INGENIERÍA CIVIL TUTOR DE INVESTIGACIÓN - TESIS DE POSTGRADO

ING. ANDRÉS MARCEL VILLAMAR CÁRDENAS

Ingeniero Químico- 07 de enero del 2009. Magister en Gestión de proyectos- ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL -30 de abril de 2012. Docente Titular Universidad de Guayaquil. Director del Laboratorio de Sanitaria. Consultor en proyectos de ingeniería Sanitaria y Ambiental. TUTOR DE TRABAJOS DE TITULACION PREVIA LA OBTENCION DEL TITULO DE INGENIERO CIVIL

ING. JANETH KATHERINE ZALAMEA CEDEÑO

Ingeniera Química-12 de julio del 2004
Magister en Gestión Ambiental- UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL 08 de junio de 2015. Docente Titular Universidad de Guayaquil. Coordinador Unidad Titulación Facultad de Ingeniería Química. Evaluador Técnico de Impactos Ambientales Prefectura del Guayas
Auditor Ambiental. Auditor de Seguridad Alimentaria. TUTORA DE TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA. TUTORA DE INVESTIGACIÓN - TESIS DE POSTGRADO