Compósitos quitosano-bentonita como material adsorbente para la remoción de un colorante aniónico azo en solución acuosa

Presentado por:

Willy Alexander Velásquez Bustos

Ingeniero Químico

Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales

Facultad de ingeniería y Arquitectura

Departamento de ingeniería Química

Manizales, Colombia

2022

Compósitos quitosano-bentonita como material adsorbente para la remoción de un colorante aniónico azo en solución acuosa

Willy Alexander Velásquez Bustos

Ingeniero Químico

Trabajo Final presentado como requisito parcial para optar al título de: **Magíster en Ingeniería – Ingeniería Ambiental**

Director:

Ph.D., Iván Fernando Macias Quiroga

Codirectora:

Ph.D., Gloria Inés Giraldo Gómez

Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos - PQCB

Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales

Facultad de ingeniería y Arquitectura

Departamento de ingeniería Química

Manizales, Colombia

2022

Chitosan-bentonite composites as adsorbent material for the removal of an anionic azo dye in aqueous solution

Willy Alexander Velásquez Bustos

Chemical Engineer

Dissertation presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of:

Master of Engineering - Environmental Engineering

Advisor:

Ph.D., Iván Fernando Macias Quiroga

Co-Advisor:

Ph.D., Gloria Inés Giraldo Gómez

Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos - PQCB

Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales

Facultad de ingeniería y Arquitectura

Departamento de ingeniería Química

Manizales, Colombia

2022

"Nadie tiene éxito sin esfuerzo. Aquellos que tienen éxito se lo deben a la perseverancia"

Ramana Maharshi

Dedico este trabajo a mis padres y familiares que me apoyaron en este proyecto y que me formaron como una persona perseverante que consigue sus metas.

Agradecimientos

Agradezco a la universidad nacional de Colombia por permitirme fórmame académicamente y profesionalmente

A mis directores, la Dra. Gloria Inés Giraldo Gómez y al Dr. Iván Fernando Macias Quiroga por su perseverancia, paciencia, apoyo y conocimiento que me brindaron durante el desarrollo de esta investigación.

A mis padres y hermanos por su apoyo y amor incondicional que me brindaron en los momentos difíciles, por ser el motor e impulso que necesitaba para poder culminar mis estudios y metas.

Resumen

La tartrazina es un colorante sintético empleado en la industria de alimentos, altamente soluble en agua y de difícil remoción en aguas residuales (dada su estructura compleja compuesta por anillo aromáticos, enlaces -N=N- y grupos sulfónicos), teniendo una vida media de 300 días en presencia de UV y su vertimiento presenta un riesgo para el ambiente, ya que impide la penetración de la luz, afectando así los procesos fotosintéticos y el oxígeno disuelto del medio, además de ser toxico para algunas especies acuáticas ya que su descomposición puede generar aminas aromáticas (sustancias cancerígenas y mutagénicas), por esta razón su tratamiento debe ser evaluado y estudiado.

La remoción de colorantes ha sido ampliamente estudiada y evaluada mediante diferentes tecnologías, siendo la adsorción la más estudiada debido a su alta efectividad y diseño simple, así mismo se han evaluado diferentes tipos de adsorbentes, teniendo la arcilla un gran interés debido a su fácil modificación (por ejemplo, con sales de amonio y polímeros), y bajo costo.

En el presente trabajo se realizaron ensayos de adsorción tipo batch, evaluando el compósito quitosano-bentonita como adsorbente en la remoción de tartrazina, analizando el efecto de las variables de adsorción (pH, velocidad de agitación, cantidad de adsorbente, tiempo de contacto y concentración de colorante) sobre la remoción, posteriormente se planteó un diseño experimental con el fin de observar el efecto de la carga de compósito y concentración de colorante, ya que con un pequeño cambio de estos factores se obtiene una gran variación en la remoción, con los parámetros encontrados a lo largo del estudio se realizó las isotermas de adsorción y finalmente se evaluó el compósito quitosano-bentonita sobre una muestra de agua residual no doméstica.

Estableciendo por medio de una metodología de enfoque único que las mejores condiciones de relación de quitosano-bentonita, pH, velocidad de agitación, y tiempo de contacto, fueron de 1:1 g/g, 3.5, 300 rpm y 120 minutos respectivamente. Por medio de un diseño factorial 2^3 y una metodología de superficie de respuesta, ajustando los datos experimentales a un modelo de segundo orden, con un coeficiente de determinación r^2=0.983 y se encontró que las mejores condiciones para la carga de adsorbente y concentración de colorante fueron de 0.350 g/L y 20.293 mg/L respectivamente.

El modelo de isoterma que mejor represento el sistema a las temperaturas evaluadas (25, 35 y 45 °C) fue el modelo de Redlich-Peterson con r^2>0.998, encontrando con los diferentes modelos que con el aumento de temperatura el sistema se favorece. Finalmente se evaluó el compósito quitosano-bentonita sobre la muestra de ARnD obteniendo una remoción de tartrazina del 98.616%.

Palabras claves: Compósito, quitosano, bentonita, adsorción, tartrazina.

Abstract

Tartrazine is a synthetic dye used in the food industry, highly soluble in water and difficult to remove in wastewater (given its complex structure composed of aromatic ring, -N=N- bonds and sulfonic groups), having a half-life of 300 days in the presence of UV and its discharge presents a risk to the environment, It is also toxic for some aquatic species since its decomposition can generate aromatic amines (carcinogenic and mutagenic substances), and for this reason its treatment must be evaluated and studied.

The removal of dyes has been widely studied and evaluated by means of different technologies, being adsorption the most studied due to its high effectiveness and simple design, likewise, different types of adsorbents have been evaluated, with clay being of great interest due to its easy modification (for example, with ammonium salts and polymers) and low cost.

In the present work, batch adsorption tests were carried out, evaluating the chitosan-bentonite composite as adsorbent in the removal of tartrazine, analyzing the effect of the adsorption variables (pH, agitation speed, amount of adsorbent, contact time and dye concentration) on the removal, Subsequently, an experimental design was proposed in order to observe the effect of the composite load and dye concentration, since with a small change in these factors a great variation in the removal is obtained, with the parameters found throughout the study the adsorption isotherms were made and finally the chitosan-bentonite composite was evaluated on a sample of non-domestic wastewater.

Establishing by means of a single approach methodology that the best conditions for chitosan-bentonite ratio, pH, agitation speed, and contact time were 1:1 g/g, 3.5, 300 rpm, and 120 minutes, respectively. By means of a 2^3 factorial design and response surface methodology, fitting the experimental data to a second order model, with a coefficient of determination r^2=0.983, the best conditions for adsorbent loading and dye concentration were found to be 0.350 g/L and 20.293 mg/L respectively.

The isotherm model that best represented the system at the temperatures evaluated (25, 35 and 45 °C) was the Redlich-Peterson model with r^2>0.998, finding with the different models that with increasing temperature the system is favored. Finally, the chitosan-bentonite composite was evaluated on the ARnD sample, obtaining a tartrazine removal of 98.616%.

Keywords: Composite, chitosan, bentonite, adsorption, tartrazine

Tabla de contenido

Resumen iii

Abstract iv

Lista de figuras. viii

Lista de tablas. x

Introducción 1

Bibliografía 3

Capítulo I-Marco teórico 6

1.1. Colorantes 6

1.2. Tartrazina 7

1.3. Problemática ambiental ocasionada por la tartrazina 8

1.4. Tecnologías de remoción para colorantes 10

1.5. Adsorción 12

1.6. Parámetros que afectan la adsorción 14

1.6.1. pH 14

1.6.2. Temperatura. 14

1.6.3. Tiempo de contacto y agitación 15

1.6.4. Concentración de colorante y dosis de adsorbente 15

1.7. Arcilla tipo bentonita. 15

1.8. Quitosano 17

1.9. Compósitos quitosano-bentonita. 18

1.9.1. Formación de compósitos quitosano-bentonita 20

1.9.2. Usos y aplicaciones del compósitos quitosano bentonita 21

1.10. Isotermas de adsorción 22

1.10.1. Isoterma de Langmuir 22

1.10.2. Isoterma de Freundlich 23

1.10.3. Isoterma Redlich-Peterson 24

Bibliografía 25

Capitulo II – Metodología 33

2.1. Metodología para el objetivo 1 33

2.1.1. Arcilla de partida y adecuación 33

2.1.2. Homoionización 33

2.1.3. Compósito quitosano-bentonita 34

2.2. Metodología para el objetivo 2 34
2.1.1. Caracterización del compósito y la arcilla homoionizada 34
2.3. Metodología para el objetivo 3 36
2.3.1. Cuantificación de tartrazina 36
2.3.2. Evaluación de parámetros de adsorción 37
2.3.3. Diseño Experimental 37
2.3.4. Isotermas de adsorción 38
2.3.5. Termodinámica del proceso de adsorción. 38
2.4. Metodología para el objetivo 4 38
2.4.1 Ensayos de adsorción en una muestra de agua residual no doméstica (ARnD) .. 38
Bibliografía 39
Capítulo III – Resultados, análisis de resultados y conclusiones 40
3.1. Síntesis y evaluación de adsorción de los compósitos 40
3.2. Caracterización fisicoquímica 42
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX) 42
3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) 42
3.2.2.1. FTIR para el compósito con tartrazina adsorbida 44
3.2.3. Carbono total (CT) 45
3.2.4. Punto carga cero (PCC) 46
3.3. Espectro de absorción de tartrazina. 46
3.3.1. Curva de calibración 47
3.4. Evaluación de los parámetros de adsorción 48
3.4.1. Efecto del pH 48
3.4.2. Efecto de la velocidad de agitación 49
3.4.3. Efecto del tiempo de contacto 50
3.4.4. Efecto de la carga de adsorbente 51
3.4.5. Efecto de la concentración de colorante 52
3.5. Diseño Experimental 53
3.5.1. Validación del modelo 56
3.6. Isotermas de adsorción 57
3.6.1. Análisis general de los ajustes de los modelos e interpretación 59
3.7. Termodinámica 61

3.8. Adsorción de tartrazina en una muestra de agua residual no domestica (ARnD) . 62
3.9. Conclusiones 66
3.10. Recomendaciones 67
Bibliografía 69

Lista de figuras.

Figura 1. Estructura molecular de la tartrazina, Elaboración propia mediante el software Chemsketch. 8
Figura 2. Quebrada Manizales tintada de colorante azul, Tomado de periódico local La Patria [34] 10
Figura 3. Estructura laminar de una arcilla, Adaptado de Do Nascimiento (2016) [93]..... 17
Figura 4. Estructura de la quitina, quitosano y proceso de desacetilación, Tomado de Nilsen *et al*. (2015) [99]. 18
Figura 5. Estructuras termodinámicamente alcanzables de los compósitos, Tomado de Okamoto k. and Okamoto M. *et al.* (2004) [113]. 19
Figura 6. Estructura del compósito quitosano-bentonita, adaptado de Gierszewska *et al*. (2019) [76]. 21
Figura 7. Número de publicaciones para quitosano-bentonita. Elaboración propia (Web of science 2021). 21
Figura 8. Áreas que más investigan el compósito quitosano-bentonita. Elaboración propia (Web of science 2021). 22
Figura 9. Efecto de la variación de n, Tomado de Ismadji *et al*. (2015) [4]. 24
Figura 10. Efecto de la relación másica de quitosano-bentonita en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, Concentración: 20 mg (L, carga adsorbente: 0.2 g/L) 41
Figura 11. Intercalación del quitosano en el espacio interlaminar de la bentonita variando la cantidad de biopolímero, **a.** para bajas relaciones quitosano-bentonita **b.** altas relaciones quitosano-bentonita. Tomado de Silva et al. (2012) [1]. 41
Figura 12. DRX para la Bent-Na y el compósito quitosano-bentonita..... 42
Figura 13. FTIR para la Bent-Na, Qui-Gla y el compósito quitosano bentonita (CQB1)... 43
Figura 14. FTIR para el compósito quitosano bentonita (CQB) antes y después de la adsorción..... 45
Figura 15. Punto de carga cero (PCC) para el compósito quitosano bentonita. 46
Figura 16. Espectro de absorción UV-VIS de tartrazina. 47
Figura 17. Curva de calibración para tartrazina. 48
Figura 18. Efecto del pH en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, concentración: 20 mg/L y carga adsorbente: 0.2 g/L)..... 49
Figura 19. Mecanismo de adsorción de tartrazina, adaptado de Wan et al. (2010) [11]. 49
Figura 20. Efecto de la agitación en la remoción de tartrazina. (Volumen: 50 mL, pH=3.5, concentración: 20 mg/L y carga adsorbente: 0.2 g/L) 50
Figura 21. Efecto del tiempo de contracto en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, pH=3.5, agitación: 300 rpm, concentración: 20 mg/L y carga adsorbente: 0.2 g/L)..... 51
Figura 22. Efecto de la carga de adsorbente en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, pH=3.5, agitación: 300 rpm y concentración: 25 mg/L) 52
Figura 23. Efecto de la concentración de colorante en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, pH=3.5, agitación: 300 rpm y carga adsorbente: 0.2 g/L) 53
Figura 24. Diagrama de contorno del diseño experimental..... 56
Figura 25. Ajustes no lineales del modelo de Langmuir evaluados a 25°C, 35°C y 45°C . 57
Figura 26. Ajustes no lineales del modelo de Freundlich evaluados a 25°C, 35°C y 45°C 58

Figura 27. Ajustes no lineales del modelo de Redlich-Peterson evaluados a 25°C 35°C y 45°C 58
Figura 28. Linealización para la obtención de la entropía y la entalpia 62
Figura 29. Espectro UV-VIS de una solución de tartrazina, amarillo sunset y la muestra inicial de ARnD con su deconvolución. 63
Figura 30. Seguimiento de los espectros para la muestra de ARnD durante la adsorción. . 64
Figura 31. Seguimiento de tartrazina y amarillo sunset mediante deconvoluciones de cada espectro de la muestra de ARnD durante la adsorción. 65
Figura 32. Muestra de ARnD antes y después de la adsorción 66

Lista de tablas.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la tartrazina. Elaboración propia. 8
Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos característicos de los vertimientos del sector de alimentos en Bogotá, adaptado de Bello *et al.* (2005) [26]. 9
Tabla 3. Tecnologías para el tratamiento de colorantes. Adaptado de Crini (2006) [41].... 10
Tabla 4. Porcentajes de remoción de colorantes utilizando diferentes tecnologías. Elaboración propia. 11
Tabla 5. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de diferentes colorantes sobre diferentes adsorbentes. Adaptado de Otavo *et al.* (2019) [5]. 12
Tabla 6. Técnicas de caracterización básica. Adaptado de Macias (2018) [7]. 35
Tabla 7. Condiciones experimentales para el diseño metodológico. Elaboración propia. .. 37
Tabla 8. Grupos funcionales identificados por FTIR en la Bent-Na, Qui-Gla y el compósito CBQ1 43
Tabla 9. Resultados de CT para la Bent-Na y los compósitos sintetizados CQB1 y CQB1+Tartrazina. 46
Tabla 10. Variables del diseño experimental factorial para la adsorción de tartrazina 53
Tabla 11. Parámetros evaluados en el diseño experimental 54
Tabla 12. Resultados obtenidos del análisis ANOVA para el diseño experimental 55
Tabla 13. Resultados obtenidos para la validación del modelo 56
Tabla 14. Parámetros obtenidos de los ajustes no lineales para los isotermas de adsorción. 59
Tabla 15. Capacidades de adsorción de tartrazina sobre diferentes materiales adsorbentes. 60
Tabla 16. Naturaleza de la adsorción según el modelo de Langmuir, Adaptado de Dada et al. (2012) [32]. 60
Tabla 17. Valores de los parámetros termodinámicos. 62
Tabla 18. Seguimiento de la tartrazina y amarillo sunset durante la adsorción de la muestra de ARnD. 64
Tabla 19. Medición de DBO_5 y DQO antes y después de la adsorción para la muestra de ARnD 66

Introducción

Los colorantes plantean problemas estéticos y ecológicos en los ecosistemas acuáticos [1], debido a sus complejas estructuras moleculares (anillos aromáticos, enlaces azo, entre otros), por esta razón la mayoría de los colorantes se consideran no oxidables o de fácil remoción mediante tratamientos convencionales [2].

Entre los diferentes contaminantes encontrados en los vertimientos, los colorantes generan una gran preocupación, ya que estos alteran el color de los ríos, disminuyendo la penetración de la luz solar, dando como resultado una reducción del oxígeno disuelto, además de tener efectos tóxicos para algunos organismos acuáticos [3]. Dichos efluentes, contienen alta demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), sólidos suspendidos, nitrógeno orgánico y algunos metales pesados [4, 5].

Los colorantes alimentarios son ampliamente utilizados como aditivos para dar color a dulces, gomas de mascar, postres, jugos, mostaza y refrescos [6]. La producción mundial anual de colorantes es de aproximadamente 800,000 toneladas y alrededor del 50% de estos son de tipo azoico [7, 8]. La tartrazina junto con el rojo allura (colorantes azoicos) suman el 61.6% de uso en la industria de alimentos [9].

Los colorantes azoicos representan la mayoría de los colorantes producidos, debido a que son altamente utilizados en diferentes tipos de industrias como la farmacéuticas, textil y alimentaria [10]. La contaminación que generan este tipo de colorantes se debe a su alta vida media (300 días para la tartrazina en presencia de UV), haciéndolos persistentes y difíciles de remover [11]. La tartrazina es un colorante azoico utilizado en la industria de alimentos y representa una amenaza si es vertido a ríos y lagos afectando los procesos fotosintéticos y teniendo efectos tóxicos sobre especies acuáticas cuando se degrada en aminas aromáticas [12, 13]. Debido a su amplio uso y naturaleza soluble en el agua, hace que se maximicen las posibilidades de ser encontrado como contaminante en los efluentes industriales [2].

Distintas tecnologías han sido utilizadas para el tratamiento de aguas coloreadas, algunas de ellas son: tratamiento biológico, separación por membranas, oxidación química, coagulación y adsorción [14, 15]. Las ventajas de los procesos de oxidación química son su alta eficiencia en la remoción de colorantes, sin embargo, son costosos y en algunas ocasiones generan compuestos secundarios tóxicos [16]. Los proceso biológicos tienen como ventaja la viabilidad económica, no obstante, es un proceso lento ya que la temperatura, pH y nutrientes se tienen que mantener constantes para una remoción eficaz [16, 17], por otro lado, los colorantes son tóxicos para algunos microorganismos impidiendo el tratamiento biológico [18]. Finalmente, la adsorción es una operación de fácil manejo, bajo costo, alta eficiencia y no genera compuestos secundarios tóxicos [16, 17].

La adsorción es un proceso físico de separación que consiste en la acumulación de una sustancia en una superficie interfásica determinada [1, 19], siendo conocida como una

tecnología eficaz para aplicaciones de descontaminación de agua [17], y una buena opción para la remoción de colorantes en solución, debido a su bajo costo, simplicidad de operación y baja producción de lodos [20]. La adsorción es uno de los métodos más eficientes para la eliminación de colorantes azoicos en solución acuosa [21, 22] y se han estudiado e implementado diferentes adsorbentes, siendo el carbón activado uno de los más utilizados [23], debido a su alta capacidad de adsorción y alta porosidad, sin embargo, es costoso y difícil de regenerar [24, 25]. Esto ha llevado a que se estudien materiales adsorbentes de bajo costo como la arcilla, las cuales son fácilmente modificables y eficientes en la remoción de colorantes y metales pesados [26-28].

Los materiales arcillosos han llamado mucho la atención para eliminar los contaminantes del agua por sus propiedades como: alta capacidad de intercambio iónico, facilidad de modificación, bajo costo y abundancia en la naturaleza [17].

La bentonita ha sido empleada para la preparación de compósitos de quitosano debido a su alta capacidad de intercambio catiónico y la posibilidad de expansión laminar [29, 30], ya que proporciona mayor versatilidad en la interacción e intercalación de moléculas voluminosas como los polímeros naturales [31]. El compósito quitosano-bentonita ha sido utilizado en diversas aplicaciones como el envasado de alimentos [32], en la mejora de propiedades de otros compuestos [33], y el tratamiento de aguas residuales [22, 29, 31, 34].

Conociendo la problemática generada por el vertimiento de aguas coloreadas y las propiedades de la bentonita y el quitosano para la remoción de colorantes, el presente trabajo tiene como objetivo general desarrollar compósitos quitosano-bentonita como material adsorbente para la remoción del colorante tartrazina en solución acuosa.

Como objetivos específicos se planteó:

- Sintetizar el compósito quitosano-bentonita basado en información de literatura y ensayos de laboratorio
- Realizar la caracterización fisicoquímica del material adsorbente (compósito quitosano-bentonita)
- Establecer las mejores condiciones del proceso de adsorción de tartrazina sobre el compósito quitosano-bentonita
- Evaluar la eficiencia del compósito para la adsorción de tartrazina en una muestra de agua residual no doméstica.

El presente documento consta de 3 capítulos, en el capítulo 1 se presenta el marco teórico y el desarrollo del estado del arte sobre la problemática ambiental causado por el vertimiento de aguas coloreadas a cuerpos de agua y las diferentes tecnologías que se han estudiado para la remoción de colorantes, enfatizando en el proceso de adsorción utilizando compósitos quitosano-bentonita. En el capítulo 2 se muestra la metodología implementada en la síntesis del compósito, la evaluación de los parámetros de adsorción (pH, temperatura, velocidad de agitación, tiempo de adsorción, carga de adsorbente y concentración de tartrazina) sobre la remoción de tartrazina, diseño experimental y modelos de isotermas utilizados. El capítulo 3 está compuesto por los resultados y análisis de la caracterización química y estructural del

compósito, los ensayos preliminares, diseño experimental, ajuste de isotermas y la adsorción de tartrazina utilizando el compósito quitosano-bentonita en una muestra de agua residual no domestica (ARnD) con el fin de observar la potencialidad y efectividad como adsorbente, por último, contiene las conclusiones y recomendaciones del estudio.

Bibliografía

1. Aberoumand, A., *A review article on edible pigments properties and sources as natural biocolorants in foodstuff and food industry.* World Journal of Dairy & Food Sciences, 2011. **6**: p. 71-78.
2. Mittal, A., L. Kurup, and J. Mittal, *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**: p. 243-248.
3. Azkarate, S., et al., *Industria alimentaria y medio ambiente: Unidad didáctica*. 2001: Gobierno-Vasco. p. 170.
4. Mandloi, M., S. Chaudhari, and G. Folkard, *Evaluation of Natural Coagulants for Direct Filtration.* Environmental Technology, 2004. **25**: p. 481-489.
5. Patel, H. and V. Vashi, *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*. 2015: Butterworth-Heinemann.
6. Piccin, J., et al., *Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. **56**: p. 3759-3765.
7. Greluk, M. and Z. Hubicki., *Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958.* Desalination, 2011. **278**: p. 219-226.
8. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
9. *Report on the Certification of Color Additives: 1st Quarter, Fiscal Year 2019, October 1-December 31*. 2019 [cited 2020 june 20]; Available from: https://www.fda.gov/industry/color-certification-reports/report-certification-color-additives-1st-quarter-fiscal-year-2019-october-1-december-31#Totals.
10. Clark, M., *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*. 2011: Elsevier.
11. Malik, A. and E. Grohmann, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development.* Springer, 2012: p. 6-7.
12. Padhi, B., *Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation.* International Journal of Environmental Sciences, 2012. **3**: p. 940-955.
13. Zhou, Y., et al., *Highly Efficient Degradation of Tartrazine with a Benzoic Acid/TiO2 System.* ACS Omega, 2019. **4**: p. 546-554.
14. Cinanni, V., I. Gough, and A. Sciuto, *A water treatment and recovery plant for highly acidic heavy metal laden effluents.* Desalination, 1996. **106**: p. 145-150.
15. Groves, G., *Application of membrane separation processes to the treatment of industrial effluents for water reuse.* Desalination, 1983. **47**: p. 277-284.
16. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review.* Bioresource technology, 2006. **97**: p. 1061-1085.

17. Arnold, R., *Removal of Dyes from Solution on Clay Surfaces*, in *Dyes and pigments: new research*. 2009, Nova Science. p. 309-331.
18. Barrios, L., et al., *Study of Toxicity Associated to Dumping of Wastewater Containing Dyes and Pigments in the Aburra Valley Metropolitan Area.* Revista EIA, 2016. **26**: p. 61-74.
19. Gupta, V., *Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review*. Journal of Environmental Management, 2009. **90**: p. 2313-2342.
20. Zhang, L., et al., *Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite*. International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **81**: p. 818-27.
21. Inbaraj, B., et al., *Removal of cationic dyes from aqueous solution using an anionic poly-γ-glutamic acid-based adsorbent.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**: p. 226-234.
22. Nesic, A., S. Velickovic, and D. Antonovic, *Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye.* Journal of Hazardous Materials, 2012. **209-210**: p. 256-63.
23. Rodriguez, A., et al., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **172**: p. 1311-20.
24. de Oliveira Brito, S., et al., *Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **174**: p. 84-92.
25. Zhang, Z., et al., *A novel biosorbent for dye removal: extracellular polymeric substance (EPS) of Proteus mirabilis TJ-1*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**: p. 279-284.
26. Ismadji, S., F. Soetaredjo, and A. Ayucitra, *Clay materials for environmental remediation*. 2015: Springer.
27. Uddin, M., *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 438-462.
28. Rahman, A., T. Urabe, and N. Kishimoto, *Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents*. Procedia Environmental Sciences, 2013. **17**: p. 270-278.
29. Anirudhan, T. and S. Rijith, *Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly (methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium (VI) from aqueous media.* Journal of environmental radioactivity, 2012. **106**: p. 8-19.
30. Anirudhan, T., S. Rijith, and A. Tharun, *Adsorptive removal of thorium (IV) from aqueous solutions using poly (methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: process design and equilibrium studies.* Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2010. **368**: p. 13-22.
31. Huang, R., et al., *Utilization of cross-linked chitosan/bentonite composite in the removal of methyl orange from aqueous solution.* Water Science and Technolgy, 2015. **71**: p. 174-82.
32. Sharma, R., S. Jafari, and S. Sharma, *Antimicrobial bio-nanocomposites and their potential applications in food packaging.* Food Control, 2020. **112**: p. 107086.
33. Fang, Y., X. Liu, and W. Fei, *Nacre-mimetic CH/MMT fabrication coating on PET fabric for improving anti-dripping performance*. International Journal of Clothing Science Technology, 2020. **32**: p. 803-812.

34. Dotto, G., M. Vieira, and L. Pinto, *Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**: p. 6862-6868.

Capítulo I-Marco teórico

En este capítulo se presenta una revisión del estado del arte y marco teórico sobre los colorantes con el fin de idear una solución a la problemática planteada por vertimientos coloreados, observando las diferentes tecnologías de remoción de colorantes en solución acuosa, enfocándose en los procesos de adsorción.

1.1.Colorantes

Los colorantes son ampliamente utilizados en diferentes industrias con el fin de agregar o cambiar el color a un producto deseado, para tal fin estos deben ser solubles en el medio de aplicación, generalmente agua. Estos se agregan en distintos puntos del proceso de coloración, con la finalidad de mejorar las propiedades organolépticas del producto final [1]. Como la recuperación del color perdido durante el procesamiento, mejorar el color final del producto y minimizar la diferencia entre lotes producción [2, 3].

Los colorantes son sustancias orgánicas, compuestos por grupos cromóforos moleculares, los cuales son los responsables de generar el color, encontrándose en su estructura grupos funcionales como (NR_2, NHR, NH_2, COOH y OH), por otro lado, los grupos auxocromos son los que permiten que sean solubles en agua, encontrándose en su estructura grupos funcionales como (N_2, NO y NO_2) [4, 5]. Existen diferentes tipos de colorantes como los de tipo azoico (característicos por tener un doble enlace entre nitrógenos “N=N”), los colorantes de cumarina (contienen un grupo químico orgánico perteneciente a la familia de las benzopironas) y los colorantes de perileno (contienen varios anillos aromáticos vinculados en peri-posiciones) [1, 6].

Los cromóforos son un grupo covalentemente insaturado responsable de la absorción en la región UV o visible, como por ejemplo, C=C, C≡C, C=O, C≡N, N=N y NO_2 [7]. Por lo tanto, un cromóforo puede o no impartir color a un compuesto dependiendo de si el cromóforo - absorbe radiación en la región visible o UV, esta absorción de energía hace que estos grupos presenten transiciones afectando la longitud de onda y la intensidad de la absorción, por esta razón la identificación de los grupos cromóforos dependen de varios factores y no hay reglas establecidas para identificarlos [7]. Los grupos auxocromos se conocen como un grupo saturado de forma covalente que cuando se une a un cromóforo cambia la longitud de onda como la intensidad del máximo de absorción, algunos ejemplos de auxocromos son: NH_2, OH y halógenos [7]. La unión de los grupos cromóforo y auxocromo en un sistema conjugado se conoce como cromógeno comportándose como un nuevo cromóforo que tiene diferentes valores de longitud de onda e intensidad máximas de absorción [7].

Lo mencionado anteriormente se conoce como la teoría de Witt. Sin embargo, esta ha sido reemplazada por la teoría moderna de la estructura electrónica la cual establece que el color en los colorantes se debe a la excitación de los electrones π de valencia por la luz visible ya

que, el color de un colorante depende de la capacidad de la sustancia para absorber la luz dentro de la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm) [8]. Los espectros de absorción se miden con un instrumento llamado espectrómetro, el cual determina el diferencial de energía emitida y recibida [9].

Los colorantes se clasifican de acuerdo a su composición química y aplicación o uso final [10]. Según el método de aplicación, los colorantes se pueden dividir en colorantes ácidos, básicos, directos, dispersos, mordientes, reactivos, azufrados y de tina [6, 11, 12]. Alternativamente, los colorantes pueden dividirse químicamente en colorantes azo, nitro, nitroso, diarilmetano, triarilmetano, xanteno, antraquinoide, acridina, cianina, quinona-imina, ftalocianina y tiazol [8].

Para evitar esta dificultad de su clasificación, la Society of Dyers and Colourists y la American Association of Textile Chemists and Colorists han compilado un Índice de color (CI) en el que a cada colorante se le asigna su número de CI individual [13].

Uno de los grupos de colorantes más utilizados en la industria alimentaria son los azoicos destacándose, el amarillo 5 (Tartrazina o E102), amarillo 6 (Amarillo sunset o E110), rojo 2 (Amaranto o E123), Rojo 40 (Rojo allura o E129), y Rojo 3 (Eritrosina o E127) y con la combinación de estos se puede obtener diferentes tonalidades [3]. El uso de tartrazina en la industria de alimentos corresponde a un 28.4%, siendo el segundo colorante más utilizado [14].

1.2.Tartrazina

La tartrazina es uno de los colorantes artificiales más utilizados en alimentos y su uso está autorizado en más de sesenta países, incluyendo entre ellos la Unión Europea y Estados Unidos [15]. Debido al gran uso y presencia en diversos alimentos, este colorante está regulado a nivel mundial, las entidades que lo regulan son la FDA (Food and Drug Administration) para Estados Unidos y la EFSA (European Food Safety Authority) para Europa [16]. En Colombia la resolución N°10593 de 1986 rige el consumo de tartrazina y establece que el límite máximo permitido es de 100 mg/kg producto [17]. Sin embargo, la FAO/OMS y el comité de científicos de Europa de la comisión de Europa (CE) dicta que la ingesta diaria admisible (IDA) para el amarillo N°5 o tartrazina es de 7.5mg/L [18]. La tartrazina (Amarillo 5 o E102) es un colorante artificial de tipo azoico que contiene un enlace -N=N- en su estructura como se observa en la **Figura 1** y algunas de sus características se muestran en la **Tabla 1**.

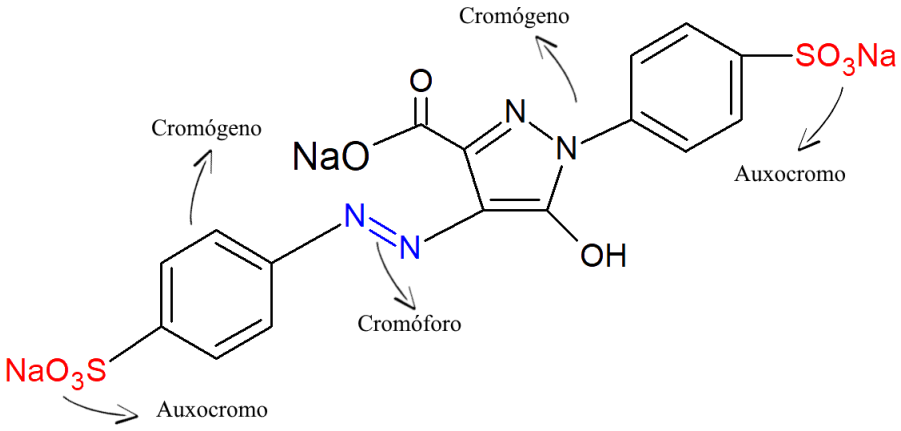

Figura 1. Estructura molecular de la tartrazina, Elaboración propia mediante el software Chemsketch.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la tartrazina. Elaboración propia.

Nombre	Tartrazina
Otros nombres	I.C. 19140, Amarillo N°5, amarillo acido 23, Trisodium 1-(4-sulfonatophenyl)-4-(4-sulfonatophenylazo)-5-pyrazolone-3-carboxylate
Formula Molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Peso molecular	534.36 g/mol
Punto de fusión	300°C
Solubilidad en agua	260 g/L (30°C)

1.3.Problemática ambiental ocasionada por la tartrazina

Debido a la presencia de anillos aromáticos y enlaces N=N en la estructura de la tartrazina, esta puede dividirse en aminas aromáticas (sustancias con propiedades cancerígenas y mutantes en algunos organismos) [19, 20], presentando riesgos para el ecosistema acuático y la salud humana [21]. Los vertimientos coloreados ocasionan daños a los cuerpos de agua, afectando la calidad y estética del recurso, comprometiendo sus usos y afectando la vida acuática [22], por esta razón, los colorantes azoicos como la tartrazina son considerados como contaminantes del agua [23]. Los sectores productivos que generan más impacto con la descarga de aguas coloreadas sobre el rio Medellín, Colombia, en términos de cantidad y calidad son el sector textil, de alimentos, bebidas, curtimbres, productos químicos, etc. [24, 25].

En Colombia se han presentado algunos casos de contaminación de cuerpos de agua a causa de los vertimientos coloreados. La secretaría Distrital de Ambiente de Bogotá realizó un estudio donde se analizó diferentes parámetros fisicoquímicos de los efluentes generados de varios sectores productivos de la ciudad, incluida la industria de alimentos (empresas de lácteos, cárnicos, bebidas alcohólicas, elaboración de jugos y refrescos artificiales, entre otros), encontrándose que los valores promedio de dichos parámetros no cumplen la normativa ambiental vigente (Res. 0631 de 2015) [26]. Como se muestra en la **Tabla *2***, donde se comparan los diferentes parámetros medidos y los que se encuentran en la norma.

Tabla 2. *Parámetros fisicoquímicos característicos de los vertimientos del sector de alimentos en Bogotá, adaptado de Bello et al. (2005) [26].*

Parámetro	DBO_5 (mg/L)	DQO (mg/L)	Índice de biodegrabilidad DBO_5/DQO	pH	Solidos Sedimentables (mg/L)	Solidos suspendidos (mg/L)
Valor promedio	1647	4504	0.365	6.5	4.66	1079
Resolución 0631 – 2015. Artículo 12. ARnD (Alimentos y bebidas – Elaboración de productos alimenticios)	400	600	-	6-9	2	200

En la **Tabla *2*** se puede observar que los diferentes valores promedio no cumplen la normativa actual vigente, a excepción del pH. La relación DBO_5/DQO es un factor que indica la biodegradabilidad de las aguas residuales y cuando este índice es mayor a 0.6 se considera que el agua es biodegradable [27]. El valor de la relación en el estudio fue de 0.36 por lo que las aguas de la industria de alimento son de difícil biodegradación indicando que los tratamientos convencionales no son muy efectivos [28]. Por lo tanto, se debe explorar nuevas tecnologías de tratamiento como la adsorción, procesos de oxidación avanzados, entre otros [29], para el tratamiento de este tipo de descargas.

A nivel nacional se han presentado contaminación por vertimientos coloreados en diferentes Ciudades y cuerpos de agua. En el mes de febrero del 2020 en Manizales-Caldas, la quebrada Manizales presentó una coloración azul proveniente de un efluente de una industria de alimentos del sector, afectando la calidad y estética del recurso, tal como se muestra en la **Figura *2***. En Medellín-Antioquia se ha presentado contaminación por colorantes en diversas ocasiones [30-32]. Al igual en Yumbo-Valle del cauca en marzo del 2019 se presentó una contaminación por vertimientos coloreados [33]. Por lo que la problemática por colorantes sobre cuerpos de agua se presenta en varias ciudades del país, siendo una problemática nacional.

Figura 2. *Quebrada Manizales tintada de colorante azul, Tomado de periódico local La Patria [34]*

1.4. Tecnologías de remoción para colorantes

La mayoría de colorantes al ser contaminantes poco biodegradables requieren de tecnologías apropiadas para su remoción de los efluentes industriales [35], con el fin disminuir los impactos ambientales ocasionados a los ecosistemas acuáticos [36]. En la **Tabla 3** se resumen algunas de los tratamientos que han sido empleados, al igual que sus ventajas y desventajas. Donde la oxidación y separación por membrana han sido evaluadas para el tratamiento de colorantes en solución acuosa [37, 38]. Siendo técnicas con una alta eficiencia, sin embargo, son costosas [39]. La adsorción es una tecnología ampliamente estudiada y aplicada a nivel industrial ya que es de bajo costo, maneja flujos altos, produce efluentes de alta calidad y no necesita condiciones de proceso muy específicas [40].

Tabla 3. *Tecnologías para el tratamiento de colorantes. Adaptado de Crini (2006) [41].*

	Tecnología	Ventajas	Desventajas
Procesos de tratamiento convencional	Coagulación, floculación	Simple, económicamente factible.	Alta producción de lodos, problemas de manipulación y eliminación.
	Biodegradación	Tratamiento económicamente atractivo, públicamente aceptable.	Proceso lento, necesario crear un ambiente óptimo favorable, requisitos de mantenimiento y nutrición de los microorganismos.
	Adsorción en carbón activado, arcillas, etc.	Adsorbentes de bajo costo, de gran capacidad, producen un efluente tratado de alta calidad.	Ineficaz contra los colorantes dispersos y de tina, la regeneración del adsorbente es costosa y resulta en la pérdida del mismo.

	Tecnología	Ventajas	Desventajas
Procesos de recuperación establecidos	Separaciones de membrana	Elimina todo tipo de colorante, produce un efluente tratado de alta calidad.	Altas presiones, caras, incapaces de tratar grandes volúmenes.
	Intercambio iónico	Sin pérdida de sorbente en la regeneración.	No es efectivo para colorantes dispersos
	Oxidación	Proceso rápido y eficiente	Alto costo de energía, químicos requeridos
Procesos de remoción emergentes	Proceso de oxidación avanzada	Sin producción de lodos, poco o ningún consumo de productos químicos	Económicamente inviable, formación de subproductos, limitaciones técnicas.
	Bioadsorbentes selectivos	Económicamente atractivo, no es necesaria la regeneración, alta selectividad	Requiere modificación química, proceso no destructivo
	Biomasa	Bajo costo de operación, buena eficiencia y selectividad, sin efecto tóxico en microorganismos	Proceso lento, el rendimiento depende de algunos factores externos (pH, sales)

En diversos estudios se ha realizado la evaluación de las diferentes tecnologías en la remoción de colorantes y en la **Tabla 4** se muestran los porcentajes de remoción para diferentes tecnologías y colorantes.

Tabla 4. *Porcentajes de remoción de colorantes utilizando diferentes tecnologías. Elaboración propia.*

Tecnología	Colorante	Remoción (%)	Referencia
Filtración por membranas	Metil Violeta 2B	93	[38]
Tratamientos biológicos	Agua residual reactiva de industria textil (Reactive Black 5 y Procion Red MX-5B)	89.20	[37]
Oxidación Química	Agua residual reactiva de industria textil (Reactive Black 5 y Procion Red MX-5B)	93	[37]
Adsorción	Azul de metileno	98	[42]

Tecnología	Colorante	Remoción (%)	Referencia
Adsorción	Tartrazina	98	[5]

1.5.Adsorción

La adsorción es una técnica efectiva para la eliminación de contaminantes solubles del agua y el suelo, ya que pueden proporcionar una eliminación casi total [39, 43], teniendo ventajas sobre los otros métodos debido a su diseño simple y baja inversión en términos de costo inicial [40, 44-46]. El proceso de adsorción es ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales industriales de contaminantes orgánicos e inorgánicos [46]. Igualmente, el método de adsorción no genera sustancias nocivas [39].

La composición química y las propiedades superficiales de los adsorbentes determinan en gran medida su idoneidad para la eliminación de contaminantes [39]. La eficiencia de los procesos de adsorción depende de las propiedades de los adsorbentes (sintéticos y naturales), entre las características que debe reunir el material son: alta porosidad, alta capacidad de intercambio iónico y bajo costo [6, 41]. En la **Tabla 5** se muestra la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de diferentes adsorbentes [5].

Tabla 5. *Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de diferentes colorantes sobre diferentes adsorbentes. Adaptado de* Otavo *et al.* (2019) [5].

Adsorbente	Colorantes	Capacidad de adsorción (mg/g)	Remoción (%)	Referencia
Arcilla natural	Azul de metileno	322.58	98.17	[47]
Membrana-nanoarcilla		35.76*	90.23	[48]
DTMA-bentonita	Azul Ácido 193	740.5	59.2	[49]
Na-bentonita	Azul Ácido 193	67.1	53.68	[49]
Bentonita	Naranja de metilo	5	2	[50]
Polianilina-bentonita		444.4	74.1	[50]
Cr-montmorillonita	Supranol Amarillo 4GL	90	98.87	[51]
Membrana-nanoarcilla	Violeta cristal	51.60*	95.55	[48]

Adsorbente	Colorantes	Capacidad de adsorción (mg/g)	Remoción (%)	Referencia
CTAB-bentonita	Rojo acido 1	157.4	94.1	[52]
CTAB-bentonita	Rodamina B (RhB)	173.5	94.2	[52]
Plumas de gallina	Tartrazina	0.074	100	[53]
Quitina		30	7.5	[54]
Quitosano		350	87.5	[54]
amberlita IRA-900		49.9	99.9	[55]
amberlita IRA-910		50	99.9	[55]
Carbón Activado		90.9	99.2	[56]
Polianilina compuesta de una nanocapa		2.47	98	[57]
Bentonita recubierta de Quitosano entrecruzado		294.1	98	[58]
Arcilla Natural	Azul Nilo	25	20	[59]
Arcilla Natural	Azul brillante cresol	42	66.4	[59]

* unidades mg/L

Como se observa en la **Tabla 5** varios estudios muestran la eficiencia de remoción de colorantes sobre diversos adsorbentes como las resinas [60, 61], sustancias poliméricas [62, 63], arena [64, 65], arcillas naturales y modificadas, teniendo diferentes porcentajes de remoción y capacidades de adsorción. Algunos de estos adsorbentes son costosos y difíciles de regenerar, como el carbón activado teniendo un costo 20 veces mayor que la arcilla [44, 66-69]. La arcilla tiene un gran potencial como adsorbente ya que es de bajo costo y de fácil modificación [47]. La viabilidad económica es uno de los factores de elección para la aplicación de una tecnología a nivel industrial y en la adsorción el principal costo es debido al adsorbente, por tanto es importante su estudio y correcta elección [41].

- Carbón activado comercial: 0.9-1.5 USD/kg [70].
- Resina Amberlita 900: 96-163 USD/kg [71].
- Quitina: 21-30 USD/kg [72].

- Quitosano: 23-30 USD/kg [73].
- Arcilla tipo bentonita: 0.1-0.2 USD/kg [74].

1.6.Parámetros que afectan la adsorción

Los procesos de adsorción se ven altamente influenciados por el tipo de adsorbente, ya que la naturaleza química de la superficie, la carga neta y la accesibilidad de los contaminantes a los sitios activos del material influyen en el porcentaje de remoción obtenido, por lo que sus propiedades se deben tener en cuenta al momento de seleccionar un adsorbente para el tratamiento de los colorantes [39].

Los mecanismos de sorción de algunos contaminantes como los colorantes son complejos [39]. Debido a que es un proceso que depende de diferentes interacciones como las electrostáticas y no electrostáticas [39, 75]. Por lo que se hace necesario la caracterización del adsorbente y el estudio de los parámetros que afectan los procesos de adsorción, para entender los fenómenos de sorción [62, 76, 77]. Algunas de las variables que afectan la adsorción son: las características fisicoquímicas del adsorbente (composición, porosidad, área específica),y las variables de proceso como el pH, temperatura, fuerza iónica, polaridad, tiempo de contacto, agitación y carga de adsorbente [78].

1.6.1. pH

Uno de los principales factores que afecta el proceso de adsorción en solución acuosa es el pH, ya que este determina la carga superficial del adsorbente [78], a condiciones acidas es decir a valores bajos de pH, la superficie del adsorbente se carga positivamente, por lo que la atracción electrostática entre la superficie y colorantes de tipo aniónico aumenta [5]. Por otro lado, a condiciones básicas o valores bajos de pH, la superficie del adsorbente se ve cargada negativamente, por lo que si se pretende remover un colorante de tipo aniónico se va a presentar una repulsión electrostática entre la superficie del adsorbente y el colorante reduciendo la capacidad de adsorción y remoción [5].

1.6.2. Temperatura.

La temperatura es uno de los factores que afecta la concentración de equilibrio adsorbida, ya que los procesos de adsorción pueden ser endotérmicos o exotérmicos [79]. Aumentando o disminuyendo la capacidad de adsorción con el cambio de temperatura [79], en los procesos exotérmicos la adsorción de los contaminantes se da por las fuerzas de Van der Waals y dipolo asociadas con calores bajos de adsorción [5, 79]. Por lo tanto, la identificación del proceso es de vital importancia, ya que, si el proceso es exotérmico y la temperatura aumenta, la eficiencia de adsorción se verá significativamente reducida [5, 79].

1.6.3. Tiempo de contacto y agitación

El tiempo de contacto es el parámetro relacionado con la unión del adsorbato y la superficie del adsorbente, este proceso según Crini (2008) tiene cuatro pasos comunes involucrados [80]. El primer paso es el proceso de difusión en el que los adsorbatos migran de la solución a la superficie del adsorbente. En segundo lugar, está la difusión de la película donde los adsorbatos se difunden a través de la capa límite a la superficie adsorbente. La difusión de poros o la difusión intrapartícula se lleva a cabo, lo que permite que los adsorbatos se difundan desde la superficie hacia la parte interna de las partículas adsorbentes y finalmente se adsorban en el sitio activo [5, 58]. En los primeros instantes del proceso, se da una adsorción con una velocidad mayor, ya que los sitios activos del adsorbente están vacíos y esto son ocupados rápidamente por el adsorbato, luego de esto no hay cambio considerable ya que los sitios activos están saturados, entrando el sistema en equilibrio dinámico entre la adsorción y desorción del adsorbato sobre los sitios activos [81, 82], por lo que si el proceso de adsorción no se deja el tiempo necesario no llegara a un estado de equilibrio afectando la eficiencia del proceso [5, 58].

La velocidad de agitación es un factor importante, ya que esta influye en la distribución del soluto en la solución y en la creación de la capa limite sobre la superficie del adsorbente, por lo que a mayor agitación se dará mayor distribución del soluto aumentando el contacto del adsorbato y el adsorbente, por lo tanto, la remoción del adsorbato es directamente proporcional con la velocidad de adsorción [83, 84].

1.6.4. Concentración de colorante y dosis de adsorbente

La dosis de adsorbente y concentración de colorante son parámetros muy relacionados ya que afectan el porcentaje de remoción [5]. El aumento de la concentración de colorante, manteniendo la dosis de adsorbente incrementa el gradiente de concentración haciendo que la adsorción en la etapa inicial se dé con mayor velocidad, sin embargo, se llega más lento al equilibrio [85, 86]. En el caso contrario, la disminución de la concentración de colorante hace que la velocidad de adsorción se dé más lenta, llegándose al equilibrio más rápido[85, 86].
La dosis mínima de adsorbente es un parámetro directamente proporcional al porcentaje de remoción, debido a que al aumentar la dosis de adsorbente el número de sitios activos incrementa dando como resultado una mayor capacidad de adsorción y por lo tanto una eficiencia más alta [86].

1.7.Arcilla tipo bentonita.

Debido a su bajo costo, abundancia en la naturaleza y altas propiedades de sorción, los materiales arcillosos han llamado mucho la atención como adsorbentes para eliminar los contaminantes del agua, por ejemplo en unidades industriales se utilizan para la descontaminación y la eliminación del color de varios productos [39].

En Colombia la principal región productora de arcilla es el Valle del Cauca. Sin embargo, en el país se tiene una fuerte tradición de alfarería en la que las arcillas se han usado para hacer tejas, ollas y otros utensilios [87]. El gran potencial de uso industrial de este tipo de arcillas hace necesario explorar sus características, ya que se tiene un estimado de $1.1x10^9$ de toneladas métricas en depósitos de arcillas tipo esméctica en el país [88]. En el departamento del Tolima se identificaron 9 zonas potenciales para la explotación de material esméctico [89].

La arcilla se define como un componente natural y abundante, el cual está compuesto por minerales de granos finos, filosilicatos, fracciones de suelo y la combinación de estos hace que a cierto contenido de agua sea plástica y al secarse o calentarse esta se endurezca [75, 87]. Los filosilicatos están compuestos por capas; una tetraédrica de silicio y una octaédrica de aluminio [90]. La capa tetraédrica está compuesta de un catión coordinado por cuatro átomos de oxígeno, los oxígenos basales O_b vinculan a los tetraedros adyacentes formando una malla hexagonal [90] y los oxígenos conocidos como átomos apicales O_a unen la capa tetraédrica y octaédrica formando un plano[90].

Los minerales de arcilla se pueden clasificar según los tipos de capas en su estructura, 1:1 (bilaminares), 2:1 (trilaminares) y 2:1:1 (tetralaminares), esto dependiendo de la disposición y numero de las capas tetraédricas y octaédricas, la estructura 2:1 (**Figura *3***) consiste en la repetición de dos capas tetraédricas y una octaédrica [90]. La estructura 1:1 contiene una capa tetraédrica y una capa octaédrica repitiéndose de manera finita, la estructura 2:1:1 o 2:2 está formada de una capa tetraédrica, dos capas octaédricas y una capa tetraédrica [90]. Los materiales de arcilla se clasifican por las diferencias que se presentan en su estructura laminar [39]. Hay varias clases de arcillas, como esmécticas (montmorillonita, saponita), mica (illita), caolinita, serpentita, pirofilita(talco), vermiculita y sepiolita [39].

La bentonita es un material derivado de la alteración química de un material vítreo de origen ígneo emitido por volcanes (generalmente toba y/o cenizas volcánicas) y su disposición laminar es 2:1 o tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (TOT) [87, 91, 92]. La bentonita es actualmente un material importante debido a la gran cantidad de aplicaciones en la industria alimentaria, pinturas, industria farmacéutica, tratamiento de aguas residuales y como catalizador [87].

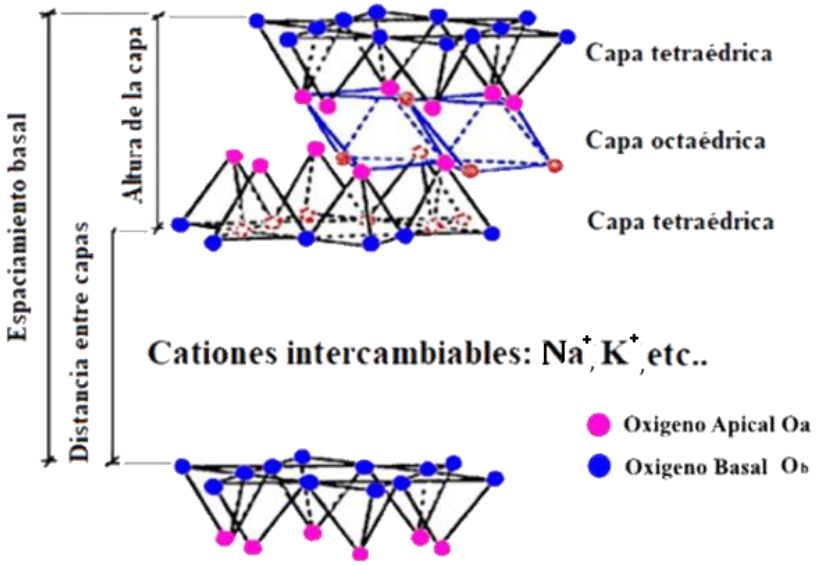

Figura 3. Estructura laminar de una arcilla, Adaptado de Do Nascimiento (2016) [93]

Las arcillas están formadas gracias a las fuerzas de Van der Waals que existen entre las láminas, dando creación a regiones interlaminares con carga eléctrica [94]. Los cationes que están presentes en la estructura de la arcilla pueden ser remplazados por otros de igual o menor tamaño, esto se debe a las sustituciones isomórficas, generando así una deficiencia de cargas que se compensa con cationes como Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+} o Ca^{2+} [94]. Estos cationes presentes en el espacio interlaminar hacen que las arcillas se utilicen como adsorbentes ya que estos son intercambiados fácilmente por el adsorbato de misma carga [5]. Sin embargo, si se requiere hacer una adsorción de un adsorbato aniónico, la arcilla se debe modificar debido a que la carga negativa por naturaleza de la arcilla no permite la adsorción de estos aniones [5, 6, 90].

Estudios previos sobre las arcillas han establecido que la capacidad de adsorción puede mejorarse con una modificación mediante procesos físicos, térmicos y químicos [95]. Pudiéndose modificar con materiales como oxido de magnesio [96], bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) [5], quitosano [81, 97, 98], entre otros. Estas modificaciones se realizan con el fin de mejorar la capacidad de adsorción y algunas propiedades.

En un estudio realizado por Macias *et al.* (2018) se caracterizó y modifico una arcilla colombiana tipo bentonita, encontrando un gran potencial industrial como adsorbente para la remoción de metales pesados como Cr(III) y Cr (IV), debido a su fácil modificación con bromuro de hexadeciltrimetialmonio (HDTMA-Br) y alta capacidad de intercambio catiónico, aumentando su espacio basal (d_{001}) de 16.70 a 22.21 Å [87].

1.8.Quitosano

El quitosano es un tipo de poliaminosacárido natural, sintetizado a partir de la quitina mediante un proceso de desacetilación [99]. La quitina es el segundo biopolímero más

abundante en la naturaleza después de la celulosa [100]. Se puede extraer de la concha de los crustáceos, como langostinos, cangrejos, hongos, insectos y otros crustáceos [100, 101]. El quitosano es un polímero natural adecuado para la adsorción de iones metálicos a través de la quelación [101, 102]. su estructura se muestra en la **Figura 4**.

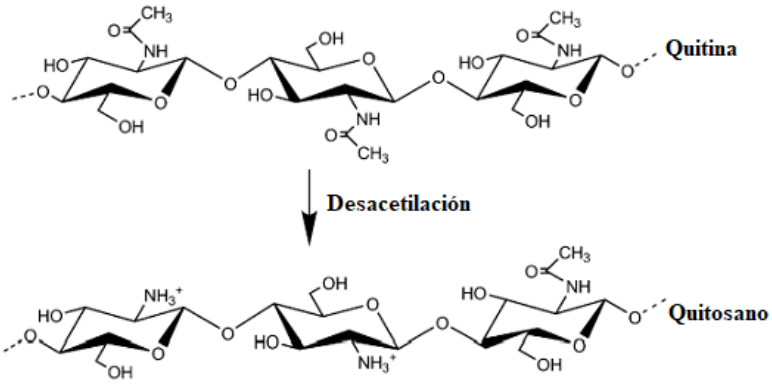

Figura 4. Estructura de la quitina, quitosano y proceso de desacetilación, Tomado de Nilsen *et al.* (2015) [99].

El biopolímero se usa ampliamente debido a sus características y propiedades especiales, tales como abundancia en la naturaleza, no toxicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, hidrofilia, actividad antimicrobiana y propiedades de adsorción [100, 103, 104].

El uso de quitosano es cada vez mayor en alimentos y bebidas, cosméticos, medicamentos, productos farmacéuticos, aplicaciones de agroquímicos y recientemente en el tratamiento de aguas residuales [105]. Sin embargo, tiene algunas desventajas para ser utilizado como adsorbente ya que es altamente soluble en soluciones acidas débiles, tiene baja resistencia mecánica y térmica, por lo que su modificación como por ejemplo con arcillas, son necesarias para mejorar sus propiedades [76, 97, 106].

1.9. Compósitos quitosano-bentonita.

Los minerales de arcilla y biopolímeros como el quitosano se han utilizado para eliminar diferentes colorantes de las aguas residuales [104]. La modificación química del quitosano y sus derivados híbridos, mejora sus propiedades como su solubilidad, resistencia mecánica, térmica y propiedades de adsorción [104, 107, 108]. Es así como la síntesis de compuestos basados en quitosano ha presentado un nuevo enfoque e interés para modificar algunas propiedades de este biopolímero, como la adsorción de agua [109], el rendimiento mecánico y térmico [76, 110-112].

Las arcillas de uso común para la preparación de compósitos, son las de estructura laminar 2:1 como la montmorillonita, bentonita, saponita y hectorita [113]. Para la incorporación de polímeros en el espaciamiento interlaminar de la arcilla, se debe observar si esta tiene capacidad de intercambio iónico con el polímero o si esta se debe modificar [90, 113].

Básicamente esta intercalación consiste en un sistema solvente en el que el polímero sea soluble y las capas de silicato sean hinchables [113]. Cuando las soluciones de polímero y silicato se mezclan, las cadenas de polímero se intercalan y desplazan el disolvente dentro de la capa interlaminar del silicato, posteriormente sigue la eliminación del solvente y finalmente la estructura intercalada permanece, dando como resultado el compósito polímero/arcilla [113].

Hasta el momento se han desarrollado cuatro métodos principales para producir compósitos polímero/arcilla: i) síntesis *in situ*, ii) intercalación de polímeros en solución, iii) intercalación por polimerización *in situ* e iv) intercalación por fusión [114-117].

La síntesis *in situ* consiste en sintetizar la arcilla directamente en la matriz polimérica, utilizando una solución polimérica que contiene un precursor de la arcilla (por ejemplo, oxido de magnesio y fluoruro de litio) [118]. La síntesis del compósito por intercalación de polímeros en solución consiste en que las cadenas de polímero disueltas en solución y las partículas de arcilla en suspensión entren en contacto, de tal manera que las cadenas poliméricas penetren en el espacio interlaminar de la arcilla desplazando el medio [113, 118]. La intercalación por polimerización *in situ* consiste en hidratar las arcillas en soluciones del monómero, ingresando en los espacios interlaminares de la arcilla, luego la polimerización se da en presencia de calor, radiaciones o un iniciador [113, 118]. Finalmente, la intercalación por fusión consiste en mezclar la arcilla y una matriz polimérica y luego hacer la fusión [113, 118]. Sin embargo, al mezclar polímeros con arcillas, termodinámicamente la estructura del compósito puede alcanzar tres diferentes formas (**Figura 5**) [113].

Figura 5. Estructuras termodinámicamente alcanzables de los compósitos, Tomado de Okamoto k. and Okamoto M. *et al.* (2004) [113].

La estructura intercala se da cuando la penetración de polímeros resulta en una expansión finita de las capas de silicato produciendo nanocompuestos intercalados que consisten en multicapas bien ordenadas con capas alternativas de polímero/silicato y una distancia repetida de pocos nanómetros [113, 119]. La estructura exfoliada se da cuando la penetración extensa de polímeros resulta en una delaminación desordenada y eventual de las capas de silicato produciendo nanocompuestos cercanos a exfoliados que consisten en capas de silicatos individuales dispersas en la matriz de polímero [113, 120]. Finalmente, la estructura intercalada y floculada se da cuando: aumenta el diámetro medio de la partícula de los filosilicatos gracias a la interacción borde-borde hidroxilada de las capas de silicato,

asimismo se supone que esta está regida por la energía interfacial entre la matriz polimérica y la arcilla [113, 121, 122].

Las estructuras intercalada-floculada y la exfoliada para los procesos de adsorción no son las adecuadas ya que la mala dispersión de las capas de arcilla en la matriz polimérica, da como resultado una mala interacción del adsorbato y los sitios activos del compósito [58, 76, 81]. Por otro lado, también se ve afectada la resistencia a la rotura y la dureza del material [81].

La carga de arcilla en el compósito afecta de manera significativa las propiedades mecánicas y estructurales, estudios anteriores reportaron que con una carga del 40 a 50% en peso se obtienen materiales frágiles [76]. Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas se hace uso de la reticulación o entrelazado [123]. Para dar paso al entrelazamiento (reacción de reticulado o curado) se utilizan agentes reticulantes que forman redes permanentes mediante un enlace covalente entre las cadenas de polímeros y los agentes de reticulación [124]. En los últimos años se han estudiado diferentes tipos de agentes reticulantes como la epiclorohidrina, el glutaraldehído (GA), la genipina, el sulfato de dextrano, las ciclodextrinas oxidadas, así como el etilenglicoldigliceril éter y el etilenglicol diglicidil éter (EGDE) [76, 124-126].

1.9.1. Formación de compósitos quitosano-bentonita

La formación de los compósitos quitosano-bentonita se realiza utilizando la técnica de síntesis de intercalación de polímeros en solución, siendo esta una de las más utilizadas en diferentes estudios [76, 81, 82, 125], donde el quitosano se encuentra en una solución acida, la arcilla en solución acuosa y al mezclar ambas soluciones se da paso a la intercalación del compósito, estableciendo enlaces covalentes entre los oxígenos basales de las capa de arcilla y los grupos amino del biopolímero, desplazando así los cationes del espacio interlaminar de la arcilla. Para mejorar las propiedades mecánicas del compósito, se hace uso de agentes reticulantes como glutaraldehído, estableciendo enlaces covalentes entre las cadenas de polímeros y el glutaraldehido [76]. La estructura del compósito resultante es como se muestra en la **Figura 6**.

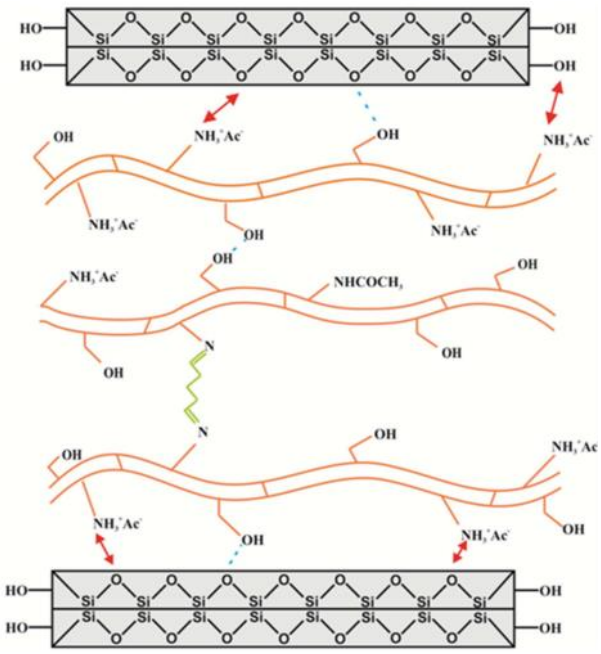

Figura 6. Estructura del compósito quitosano-bentonita, adaptado de Gierszewska *et al.* (2019) [76].

1.9.2. Usos y aplicaciones del compósitos quitosano bentonita

La investigación y aplicación del compósito quitosano-bentonita ha sido amplia y relativamente reciente, por lo que en los últimos 15 años el número de publicaciones ha aumentado hasta el día de hoy (**Figura 7**) y las áreas que más investigan este tipo de compósitos se muestran en la **Figura 8**, entre dichas áreas de estudio está química, ingeniería y ciencias ambientales.

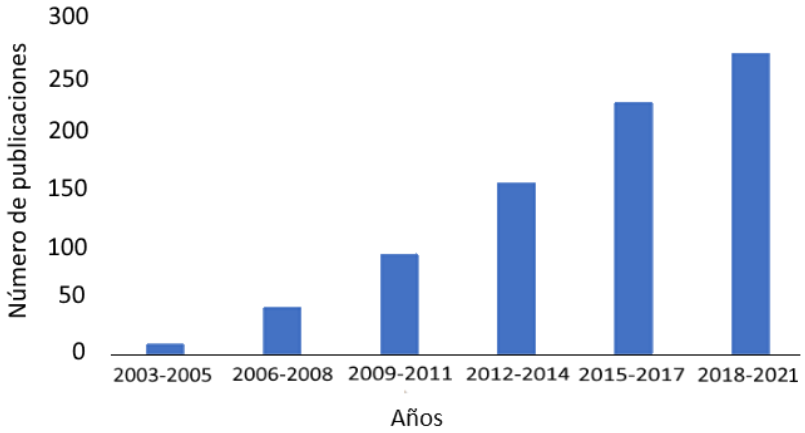

Figura 7. Número de publicaciones para quitosano-bentonita. Elaboración propia (Web of science 2021).

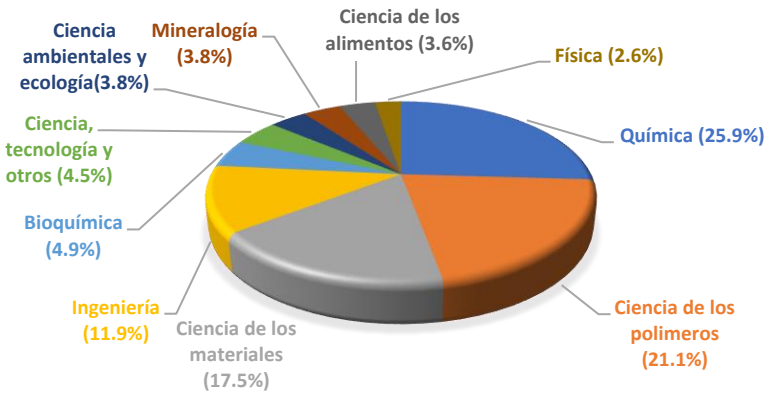

Figura 8. Áreas que más investigan el compósito quitosano-bentonita. Elaboración propia (Web of science 2021).

Los compósitos quitosano-bentonita representan una clase de materiales innovadora y prometedora [127], teniendo usos potenciales como adsorbente en la remoción de metales pesados en solución, como Hg [128], y colorantes como la tartrazina [58], también tiene aplicaciones biomédicas como en la cicatrización de heridas, debido a su buena actividad inhibidora sobre las bacterias [129, 130] y aplicación en la desinfección de agua potable [131].Una de las ventajas de este material son sus diversas aplicaciones, buena capacidad como adsorbente y propiedades antibacterianas, sin embargo una de las desventajas son sus propiedades físicas, químicas y biológicas, las cuales dependen de los reactivos de síntesis, el método y condiciones de preparación [132]. Por lo que el estudio y caracterización de estos materiales es necesaria para su aplicación.

1.10. Isotermas de adsorción

La cinética de transferencia de masa es descrita mediante modelos empíricos, conocidos como isotermas de adsorción, la cual relacióna la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente y la concentración [40, 78]. Algunos de los modelos utilizados para adsorción líquido, sólido, son: Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

1.10.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir describe cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie externa del adsorbente, luego de que esto ocurre no se produce más absorción es decir que se llega al equilibrio [4]. El modelo asume energías uniformes de adsorción sobre la superficie y no transmigración de adsorbato en el plano de la superficie [133].

Este modelo inicialmente fue planteado para representar la adsorción en sistemas gas-sólido con algunas suposiciones como: en la superficie, las moléculas, átomos o iones se encuentran adheridas en sitios definidos, una moléculas átomo o ion ocupa únicamente un sitio activo , la superficie del adsorbente se considera homogénea y lisa y por ultimo las moléculas, átomos

o iones adsorbidos no tienen interacciones laterales entre estos [4, 134]. El modelo de Langmuir se adaptó para sistemas líquidos reemplazando la presión parcial del adsorbato con su equivalente valor de concentración [134]. En la **ecuación 1** se describe matemáticamente este modelo.

$$Q_e = \frac{Q_{max}\, K_L\, C_e}{1 + K_L\, C_e} \tag{1}$$

Donde:

C_e: concentración del soluto en equilibrio (mg/L)
Q_e: miligramos de soluto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente (mg soluto/gr adsorbente)
K_L: constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción (L/mg)
Q_{max}: capacidad de adsorción (mg/gr)

1.10.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich se basa en las siguientes suposiciones: un sitio activo adsorbe únicamente una molécula de adsorbato, la adsorción ocurre en lugares específicos llamados sitios activos, las moléculas adyacentes una vez adsorbidas no tienen interacción, todos los sitios activos tienen el mismo calor de adsorción [40, 45, 78]. La **ecuación 2** se muestra cómo se representa matemáticamente:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2}$$

Donde:

C_e: concentración del soluto en equilibrio (mg/L)
Q_e: miligramos de soluto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente (mg soluto/g adsorbente)
K_f: capacidad de adsorción del adsorbente [(mg/g) (mg/L)^{n}]
n: constante de intensidad de adsorción del adsorbente

El parámetro ***n*** indica la favorabilidad del proceso de adsorción y en la **Figura 9** se puede observar el comportamiento de este parámetro, cuando ***n*** = 1, la adsorción tiene un comportamiento lineal; es decir el sistema es homogéneo, teniendo una energía de adsorción igual para todos los sitios. Por otro lado, cuando el valor de n aumenta, la adsorción no tiene un comportamiento lineal es decir que la interacción es más fuerte entre el sitio activo y la molécula. Finalmente, si el valor de *n* > 10, la adsorción se considera un proceso irreversible debido a que la interacción electrostática entre el soluto y la superficie del adsorbente es fuerte, cuando el proceso alcanza esta condición se conoce como quimisorción [4, 135].

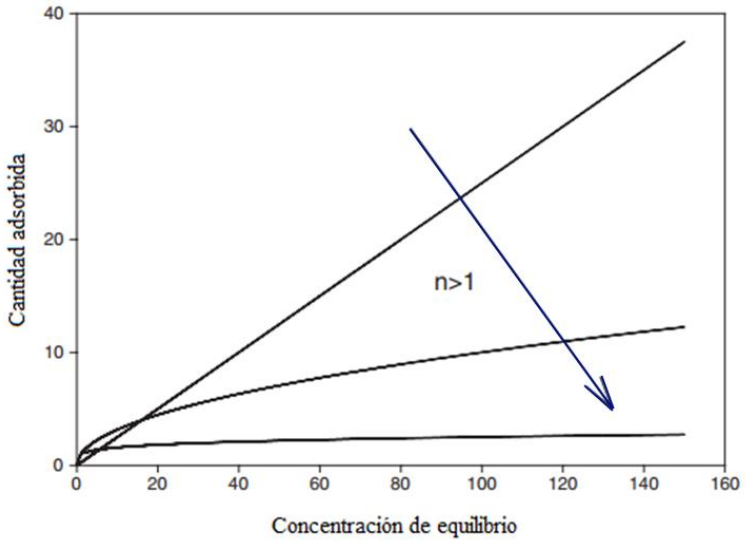

Figura 9. Efecto de la variación de n, Tomado de Ismadji *et al.* (2015) [4].

1.10.3. Isoterma Redlich-Peterson

El modelo de Redlich-Peterson está basado en los modelos de Freundlich y Langmuir, el cual puede representar sistemas homogéneos o heterogéneos en amplios rangos de concentración debido a su gran versatilidad [136] y está representado por la **ecuación 3**, donde *a*, b y β son las constantes de la isoterma.

$$Q_e = \frac{aC_e}{1 + bC_e^{\beta}} \tag{3}$$

Donde:

a, b, β: constantes de la isoterma.

C_e: concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

Q_e: miligramos de soluto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente (mg soluto/g adsorbente)

Bibliografía

1. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
2. Aberoumand, A., *A review article on edible pigments properties and sources as natural biocolorants in foodstuff and food industry.* World Journal of Dairy & Food Sciences, 2011. **6**: p. 71-78.
3. Vázquez, J., et al., *Colorantes artificiales en alimentos.* Naturaleza y Tecnología, 2016(10).
4. Ismadji, S., F. Soetaredjo, and A. Ayucitra, *Clay materials for environmental remediation*. 2015: Springer.
5. Otavo , R., N. Sanabria, and G. Giraldo, *Tartrazine Removal from Aqueous Solution by HDTMA-Br-Modified Colombian Bentonite.* Scientific World Journal, 2019. **2019**.
6. Gupta, V., *Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review.* Journal of Environmental Management, 2009. **90**: p. 2313-2342.
7. Gürses, A., et al., *Classification of dye and pigments*, in *Dyes and Pigments*. 2016, Springer. p. 31-45.
8. Bafana, A., S. Devi, and T. Chakrabarti, *Azo dyes: past, present and the future.* Environmental Reviews, 2011. **19**: p. 350-371.
9. Uzal, J. and M. Vicente. *Bases de datos para la identificación de pigmentos con espectrofotómetro de reflexión en el rango visible*. in *Conservación de arte contemporáneo: 15ª jornada, febrero 2014*. 2014.
10. Garfield, S., *Mauve: how one man invented a color that changed the world*. 2002: WW Norton & Company.
11. Christie, R., *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. 2007, Cambridge, England: Woodhead publishing limited.
12. Hunger, K., *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. 2007: John Wiley & Sons.
13. Index, C., *Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists.* Colour Index, 1971.
14. *Report on the Certification of Color Additives: 1st Quarter, Fiscal Year 2019, October 1-December 31*. 2019 [cited 2020 june 20]; Available from: https://www.fda.gov/industry/color-certification-reports/report-certification-color-additives-1st-quarter-fiscal-year-2019-october-1-december-31#Totals.
15. Calvo, M. *Colorantes artificiales*. 2006 [cited 2020 Apri 20]; Available from: http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/aditivos/colorartif.html.
16. IAlimentos, *Las tres autoridades ambientales que regulan los alimentos* 2015.
17. Salud, M., *Resolución N°10593 de 16 de julio de 1985*. 1985: Bogotá-Colombia.
18. Gershwin, M. and G. Halpern, *Bronchial asthma: principles of diagnosis and treatment*. 2012: Springer
19. Padhi, B., *Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation.* International Journal of Environmental Sciences, 2012. **3**: p. 940-955.
20. Zhou, Y., et al., *Highly Efficient Degradation of Tartrazine with a Benzoic Acid/TiO2 System.* ACS Omega, 2019. **4**: p. 546-554.

21. Santos, S. and R. Boaventura, *Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**: p. 1473-1483.
22. Gupta, V., et al., *Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review.* Advances in colloid and interface science, 2013. **193**: p. 24-34.
23. Tassalit, D., et al., *Comparison between TiO2 and ZnO photocatalytic efficiency for the degradation of tartrazine contaminant in water.* International Journal of Education Learning Systems, 2016. **1**.
24. Barrios , L., et al., *Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales.* Dyna, 2015. **82**: p. 118-126.
25. Cámara-de-Comercio-de-Medellín-para-Antioquia, *Las 500 empresas más grandes de Antioquia*, in *Revista Antioqueña de Economía y Desarrollo*. Oct, 2012.
26. Bello, E., et al., *VIII fase del programa de seguimiento y monitoreo de efluentes industriales y corrientes superficiales de Bogotá D. C.* Secretaria ambienta de Bogotá, 2005: p. 16-57.
27. Ahn, D.H., W. Chang, and T. Yoon, *Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process.* Process biochemistry, 1999. **34**: p. 429-439.
28. Castellanos, R.d.P., *Estudio de dos alternativas de tecnologías no convencionales para el tratamiento de aguas residuales vertidas en el sector noroeste del humedal Guaymaral en la ciudad de Bogotá*. 2018, Escuela colombiana de ingeniería Julio Garavito: Bogotá-Colombia.
29. *La calidad del agua*. 2010 [cited 2020 jun 9]; Available from: http://www.cma.gva.es/areas/educacion/educacion_ambiental/educ/publicaciones/ciclo_del_agua/cicag/2/2_5_1/main.html.
30. *Otra empresa multada por verter contenidos colorantes al río Medellín*, in *El espectador* 2014.
31. *Alerta por dos nuevos vertimientos contaminantes en el río Medellín*, in *Ambientalia*. 2020.
32. Gonzalez, T., *Medellín: Investigan caso de contaminación por colorantes textiles*, in *Fashion Network*. 2016: Medellín-Colombia
33. *¿Por qué está azul el río Yumbo?, esto dicen las autoridades ambientales*, in *El país*. 2019.
34. Gutiérrez, D., *El azul de la quebrada Manizales era tinta para dulces*, in *Periodico la patria*. 2020: Manizales-Caldas.
35. Shanker, U., M. Rani, and V. Jassal, *Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials.* Environmental Chemistry Letters, 2017. **15**: p. 623-642.
36. Wan Ngah, W.S., N.F.M. Ariff, and M.A.K.M. Hanafiah, *Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions.* Water, Air, and Soil Pollution, 2009. **206**(1-4): p. 225-236.
37. Türgay, O., et al., *The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation.* Separation and Purification Technology, 2011. **79**: p. 26-33.
38. Wu, J., et al., *Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes.* Journal of Membrane Science, 2008. **309**: p. 239-245.

39. Arnold, R., *Removal of Dyes from Solution on Clay Surfaces*, in *Dyes and pigments: new research*. 2009, Nova Science. p. 309-331.
40. Cooney, D., *Adsorption design for wastewater treatment*, in *Adsorption design for wastewater treatment*. 1998, CRC press. p. 1-7.
41. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, 2006. **97**: p. 1061-1085.
42. Wang, H., et al., *A novel-green adsorbent based on betaine-modified magnetic nanoparticles for removal of methyl blue.* Science Bulletin, 2017. **62**: p. 319-325.
43. Kula, I., et al., *Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl2 activation.* Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 492-501.
44. Chan, L., W. Cheung, and G. McKay, *Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon.* Desalination, 2008. **218**: p. 304-312.
45. Do, D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Vol. 2. 1998: Imperial college press London.
46. Rashed, M., *Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater.* Organic pollutants-monitoring, risk and treatment, 2013. **7**: p. 167-194.
47. Bentahar, S., et al., *Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay.* Groundwater for Sustainable Development, 2018. **6**: p. 255-262.
48. Foorginezhad, S. and M. Zerafat, *Microfiltration of cationic dyes using nano-clay membranes.* Ceramics International, 2017. **43**: p. 15146-15159.
49. Özcan, A., B. Erdem, and A. Özcan, *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**: p. 44-54.
50. Meng, F., et al., *Adsorption of metanil yellow from aqueous solution using polyaniline-bentonite composite.* Colloid and Polymer Science, 2017. **295**: p. 1165-1175.
51. Bouberka, Z., et al., *Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **133**: p. 154-161.
52. Huang, Z., et al., *Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater.* Materials Chemistry and Physics, 2017. **202**: p. 266-276.
53. Mittal, A., L. Kurup, and J. Mittal, *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**: p. 243-248.
54. Dotto, G., M. Vieira, and L. Pinto, *Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**: p. 6862-6868.
55. Wawrzkiewicz, M. and Z. Hubicki, *Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**: p. 502-509.
56. Gautam, R., et al., *Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of Lantana camara: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**: p. 79-88.
57. Ansari, R., B. Mohammad, and F. Ali, *Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions.* Journal of Polymer Research, 2011. **18**: p. 1931-1939.

58. Wan Ngah, W., N. Ariff, and M. Hanafiah, *Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions.* Water, Air, and Soil Pollution, 2010. **206**: p. 225-236.
59. İyim, T. and G. Güçlü, *Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay.* Desalination, 2009. **249**: p. 1377-1379.
60. Fan, J., et al., *Adsorption of water-soluble dye X-BR onto styrene and acrylic ester resins.* Separation and Purification Technology, 2006. **51**: p. 338-344.
61. Zhang, X., et al., *Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**: p. 1115-1122.
62. Delval, F., et al., *The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives.* Dyes and Pigments, 2002. **53**: p. 79-92.
63. Lee, Y., et al., *Preparation and characterization of polymer–carbon composite membranes for the removal of the dissolved salts from dye wastewater.* Dyes and Pigments, 2008. **76**: p. 372-378.
64. Khan, N. and U. Zareen, *Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **133**: p. 269-275.
65. Rauf, M., et al., *Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior.* Chemical Engineering Journal, 2008. **137**: p. 238-243.
66. Hameed, B., A. Din, and A. Ahmad, *Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **141**: p. 819-825.
67. Karagozoglu, B., et al., *The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**: p. 297-306.
68. Önal, Y., *Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**: p. 1719-1728.
69. Önal, Y., C. Akmil, and Ç. Sarıcı, *Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**: p. 194-203.
70. *Price of actived carbon*. [cited 2020 jun 8]; Available from: https://www.alibaba.com/product-detail/coal-base-activated-carbon_575792293.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.47077d08KltD2l.
71. *Price of Resine Amberlite 900*. [cited 2021 may 24]; Available from: https://www.chemicalbook.com/Price/AMBERLITE_R-IRA-900.htm.
72. *Price of chitin* [cited 2020 jun 8]; Available from: https://spanish.alibaba.com/product-detail/best-price-pure-bulk-raw-crab-chitin-60809179451.html?spm=a2700.8699010.normalList.7.3d161d5cy0j0vk&s=p.
73. *Price of chitosan* [cited 2020 jun 8]; Available from: https://spanish.alibaba.com/product-detail/natural-high-molecular-weight-high-bulk-06-density-chitosan-449918653.html?spm=a2700.8699010.normalList.10.15a01538CIV1dc&s=p.
74. *Price of bentonite clay powder*. [cited 2020 june 8]; Available from: https://www.alibaba.com/product-detail/Bentonite-Activated-Clay-

Powder_60330527626.html?spm=a2700.galleryofferlist.0.0.1474c80bLMEdb0&s=p.
75. Bergaya, F. and G. Lagaly, *General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*, in *Handbook of Clay Science*. 2006. p. 1-18.
76. Gierszewska, M., E. Jakubowska, and E. Olewnik-Kruszkowska, *Effect of chemical crosslinking on properties of chitosan-montmorillonite composites.* Polymer Testing, 2019. **77**.
77. Grisdanurak, N., et al., *The study of copper adsorption from aqueous solution using crosslinked chitosan immobilized on bentonite.* Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**: p. E132-E142.
78. Ramos, R., *Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida.* Sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones, 2007. **1**: p. 160-70.
79. Rodriguez, A., et al., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **172**: p. 1311-20.
80. Crini, G., *Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer.* Dyes and pigments, 2008. **77**: p. 415-426.
81. Huang, R., et al., *Utilization of cross-linked chitosan/bentonite composite in the removal of methyl orange from aqueous solution.* Water Science and Technolgy, 2015. **71**: p. 174-82.
82. Liu, Q., et al., *Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite.* International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 1129-35.
83. Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. 1984: John Wiley & Sons.
84. Suzuki, M., *Fundamentals of adsorption*. 1993: Elsevier.
85. Anirudhan, T. and M. Ramachandran, *Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm.* Process Safety and Environmental Protection, 2015. **95**: p. 215-225.
86. Seader, J., E. Henley, and D. Roper, *Separation process principles*. Vol. 25. 1998, New york: John Wiley & Sons.
87. Macias, I., G. Giraldo, and N. Sanabria, *Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent.* Scientific World Journal, 2018. **2018**.
88. Laguna, O., *Efecto del contenido esmectítico en procesos de pilarización de minerales arcillosos provenientes de la Cordillera Central de Colombia*. 2007, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá-Colombia.
89. Camacho, J. and C. Celada, *Definición de zonas potenciales para esmectitas en los departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas*. 2004, Ingeominas: Bogotá. p. 1-219.
90. Brigatti, M., E. Galan, and B. Theng, *Structures and Mineralogy of Clay Minerals*, in *Handbook of Clay Science*. 2006. p. 19-86.
91. De Oliveira, C., et al., *Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil).* Cerâmica, 2016. **62**: p. 272-277.
92. Stanković, N., et al., *Characterization of bentonite clay from'Greda'deposit.* Processing and Application of Ceramics, 2011. **5**: p. 97-101.

93. Do Nascimento, G., *Structure of Clays and Polymer–Clay Composites Studied by X-ray Absorption Spectroscopies.* Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals, 2016: p. 1.
94. He, H., et al., *Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues.* Applied Clay Science, 2014. **100**: p. 22-28.
95. Kausar, A., et al., *Dyes adsorption using clay and modified clay: a review.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **256**: p. 395-407.
96. Eren, E., *Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**: p. 88-93.
97. Neira, G., A. Pinilla, and J. Henao, *Chitosan-modified bentonitic clay for biodegradable composite materials.* Dyna, 2011. **78**(167): p. 59-65.
98. Nesic, A., S. Velickovic, and D. Antonovic, *Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye.* Journal of Hazardous Materials, 2012. **209-210**: p. 256-63.
99. Nilsen, J., et al., *Chitosan: Gels and Interfacial Properties.* Polymers, 2015. **7**: p. 552-579.
100. Wan Ngah, W., L. Teong, and M. Hanafiah, *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.* Carbohydrate Polymers, 2011. **83**: p. 1446-1456.
101. Ngah, W. and I. Isa, *Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225.* Journal of Applied Polymer Science, 1998. **67**: p. 1067-1070.
102. Muzzarelli, R., *Natural chelating polymers International series of monographs in analytical chemistry*. 1973, Pergamon Press, Oxford, UK.
103. Hsu, S., M. Wang, and J. Lin, *Biocompatibility and antimicrobial evaluation of montmorillonite/chitosan nanocomposites.* Applied Clay Science, 2012. **56**: p. 53-62.
104. Pereira, F., et al., *Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017. **5**: p. 3309-3318.
105. markets, R.a. *Chitosan Market by Grade (Industrial, Food, and Pharmaceutical), Application (Water Treatment, Food & Beverages, Cosmetics, Medical & Pharmaceuticals, and Agrochemicals), and Region (Asia Pacific, North America, Europe, Row) Global Forecast to 2022*. 2018 [cited 2020 may-15]; Available from: https://www.researchandmarkets.com/research/bbkwd9/global_chitosan?w=5.
106. Gerente, C., et al., *Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review.* Critical Reviews in Environmental Science Technology

2007. **37**: p. 41-127.
107. Martins, A., et al., *Chitosan/TPP microparticles obtained by microemulsion method applied in controlled release of heparin.* International Journal of Biological Macromolecules, 2012. **51**: p. 1127-1133.
108. Ngah, W. and S. Fatinathan, *Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.* Journal of Environmental Management, 2010. **91**: p. 958-969.
109. Wang, S., et al., *Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization.* Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**: p. 123-131.

110. Saravanan, D., T. Gomathi, and P. Sudha, *Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite.* International Journal of Biological Macromolecules, 2013. **53**: p. 67-71.
111. Chen, J., et al., *Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018. **114**: p. 149-169.
112. Olewnik, E. and J. Richert, *Effect of the compatibilizing agent on the structure, mechanical and thermal properties of polylactide filled with modified and unmodified montmorillonite.* Polymer Composites, 2014. **35**: p. 1330-1337.
113. Okamoto, K. and M. Okamoto, *Polymer clay nanocomposite.* Kogyo Zairyo(Engineering Materials), 2004. **52**: p. 48-49.
114. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.* Materials science and engineering: R: Reports, 2000. **28**: p. 1-63.
115. Dennis, H., et al., *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites.* Polymer, 2001. **42**: p. 9513-9522.
116. Fornes, T., et al., *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight.* Polymer, 2001. **42**: p. 09929-09940.
117. Kim, G., et al., *Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites.* Polymer, 2001. **42**: p. 1095-1100.
118. Salcedo, I., *Nanocomposites de quitosano y montmorillonita como protectores de la permeabilidad celular de oxitetraciclina*. 2014, Universidad de Granada: Granada-España.
119. Nam, P., et al., *A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites.* Polymer, 2001. **42**: p. 9633-9640.
120. Giannelis, E., R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes*, in *Polymers in confined environments*. 1999, Springer. p. 107-147.
121. Okamoto, M., et al., *Dispersed structure change of smectic clay/poly (methyl methacrylate) nanocomposites by copolymerization with polar comonomers.* Polymer, 2001. **42**: p. 1201-1206.
122. Sinha, S., et al., *New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties.* Macromolecules, 2002. **35**: p. 3104-3110.
123. Hejazi, M., et al., *A study of the effects of acid, plasticizer, cross-linker, and extracted chitin nanofibers on the properties of chitosan biofilm.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018. **109**: p. 221-231.
124. Anitha, A., et al., *Approaches for functional modification or cross-linking of chitosan*, in *Chitosan-based systems for biopharmaceuticals: delivery, targeting and polymer therapeutics*. 2012, John Wiley & Sons. p. 108-124.
125. Monteiro Jr, O. and C. Airoldi, *Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system.* International Journal of Biological Macromolecules, 1999. **26**: p. 119-128.
126. Yao, C., et al., *Porous chitosan scaffold cross-linked by chemical and natural procedure applied to investigate cell regeneration.* Applied Surface Science, 2012. **262**: p. 218-221.

127. Silva, S., et al., *Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites*, in *Infrared spectroscopy—materials science, engineering technology*. 2012. p. 43-62.
128. Yang, Y. and H. Chen, *Study on the Intercalation Organobentonite and its Adsorption.* Journal of Xinyang Normal University

2007. **3**.
129. Ambrogi, V., et al., *Montmorillonite–chitosan–chlorhexidine composite films with antibiofilm activity and improved cytotoxicity for wound dressing.* Journal of colloid interface science

2017. **491**: p. 265-272.
130. Devi, N. and J. Dutta, *Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application.* International Journal of Biological Macromolecules, 2017. **104**: p. 1897-1904.
131. Motshekga, S., et al., *Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection.* Applied Clay Science, 2016. **114**: p. 330-339.
132. Carley, A. and R. Joyner, *The application of deconvolution methods in electron spectroscopy—a review.* Journal of Electron Spectroscopy, 1979. **16**: p. 1-23.
133. Samadi, N., R. Hasanzadeh, and M. Rasad, *Adsorption isotherms, kinetic, and desorption studies on removal of toxic metal ions from aqueous solutions by polymeric adsorbent.* Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**.
134. Gutiérrez, C. and L. Tijerino, *Estudio de la capacidad de adsorción de las resinas A-21, DAX-8 E IRA-958 en la remoción de ácido húmido y ácido tánico en agua de origen natural y agua preparada en el laboratorio*. 2016, Universidad Nacional de Ingeniería: Lima-Perú.
135. Otavo, R., *Estudio de la remoción de la tartrazina en medio acuoso empleando como adsorbente una arcilla tipo bentonita*, in *Facultad de ingeniería y arquitectuta* 2019, Universidad Nacional de Colombia Manizales-Colombia. p. 77.
136. Gimbert, F., et al., *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis.* Journal of hazardous materials, 2008. **157**: p. 34-46.

Capitulo II – Metodología

En este capítulo se muestra la metodología para la síntesis del compósito quitosano-bentonita, variando la relación másica de los dos compuestos, al igual que se describen las técnicas empleadas para la caracterización química y estructural del material. Asimismo, se muestran las metodologías experimentales para evaluar el efecto del pH, velocidad de agitación, carga de adsorbente, concentración de colorante y tiempo de contacto sobre la adsorción de la tartrazina. Una vez seleccionados los factores que más afectaron la adsorción se plateó un diseño experimental para evaluar el efecto de estas variables en la remoción de tartrazina y se realizaron isotermas de adsorción y la termodinámica del sistema. Finalmente se evaluó la remoción de tartrazina en una muestra de agua residual no domestica proveniente de una industria de alimentos.

2.1.Metodología para el objetivo 1

En los siguientes ítems se describe la metodología utilizada para la síntesis del compósito quitosano-bentonita, partiendo de la recuperación de la fracción arcillosa, empleando quitosano con un grado de desacetilación mayor al 75%.

2.1.1. Arcilla de partida y adecuación

La bentonita fue suministrada por la empresa GEA Minerales S.A.S, ubicada en el municipio de Armero-Guayabal (Tolima). La zona tiene un depósito de bentonita con gran potencial para la explotación del recurso, con una capacidad aproximadamente de 1.2 millones de toneladas métricas de arcilla [1].

La arcilla bruta se secó a 60 °C durante 36 h y luego se sometió a un proceso de triturado en molinos de cuchillas y bolas. El material molido se tamizó en malla N° 100 (tamaño de partícula menor a 149.9 µm). La fracción arcillosa correspondiente a la bentonita purificada se obtuvo mediante sedimentación gravimétrica aplicando la ley de Stockes. Para ello, se preparó una suspensión de la arcilla en agua (5% m/v) y se dejó en reposo durante 16 h. Con el fin de recuperar la mayor parte del material esméctico (diámetro de partícula < 2µm) en un cono de sedimentación Imhoff se tomó la parte superior de la solución correspondiente a la fracción arcillosa[1]. La bentonita recuperada se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min, nuevamente se secó durante 12 h a 60 °C, para su almacenamiento[2].

2.1.2. Homoionización

A 100 g de la fracción arcillosa, se le adicionaron 5 L de una solución 1 M de NaCl, la suspensión se mantuvo en agitación por durante 24 horas, posteriormente se centrifugó y se realizaron lavados con agua destilada y desionizada hasta obtener una conductividad menor

a 10µs/cm en el sobrenadante. El material fue secado a 60°C por 24 horas, molido y tamizado en malla 100 [3].

2.1.3. Compósito quitosano-bentonita

Para la síntesis del compósito se utilizó quitosano de alto peso molecular (Sigma Aldrich) con un grado de desacetilación > 75%, y glutaraldehído grado reactivo (Fisher Scientific) al 25% en agua.

Inicialmente se realizó la síntesis de dos compósitos con diferente relación másica de quitosano a bentonita, con el fin de evaluar su efecto en la remoción de tartrazina y así escoger el compósito con mayor decoloración para caracterizarlo química y estructuralmente.

En la síntesis del compósito se utilizó como agente reticulante glutaraldehído, para mejorar las propiedades mecánicas del material [4, 5], siguiendo el procedimiento descrito por Gierszewska *et al*. (2019), modificando la cantidad de glutaraldehído [6]. Los compósitos fueron preparados en una relación (quitosano-bentonita) 1:1 y 1:2.5, los cuales se representan en el texto como CQB1 y CQB2, respectivamente.

Para preparar el compósito CQB2, a 5 g de bentonita se le adicionaron 50 mL de agua y se dejó la suspensión en reposo durante 24 horas a 20°C para hinchar la arcilla. Posteriormente se tomaron 2 g de quitosano y se diluyeron en 100 mL de una disolución de ácido acético al 2 %, la mezcla se agitó durante 24 horas a 20°C. Luego, se mezclaron estas dos soluciones y se completó el volumen a 200 mL con agua destilada con el fin de obtener una concentración de ácido acético de 1%, la mezcla se agitó durante 24 horas a 20°C y al tener la mezcla homogénea se agregaron 4 mL de glutaraldehído gota a gota. Finalmente, al compósito se le realizo lavados con agua destilada para eliminar el exceso de glutaraldehído y secó durante 24 horas, se molió y tamizó para obtener un tamaño de partícula menor a 149.9 µm (malla 100). Este mismo procedimiento se utilizó para preparar el compósito CQB1, modificando la cantidad de los compuestos.

2.2.Metodología para el objetivo 2

2.1.1. Caracterización del compósito y la arcilla homoionizada

La caracterización química y estructural del compósito quitosano-bentonita (CQB1) se realizó empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), y carbono total (CT) [4, 5]. En la **Tabla 6** se presenta un resumen de las técnicas, equipos y el propósito del análisis.

Tabla 6. Técnicas de caracterización básica. Adaptado de Macias (2018) [7].

Análisis	Técnica	Equipo/Condiciones de análisis	Propósito de análisis
Químico(composición)	Carbono Total (CT)	Analizador TOC Multi N/C 3100, (Analytik Jena, Alemania) con un horno horizontal de alta temperatura HT 1300, equipado con un detector infrarrojo no dispersivo	Cuantificar el contenido de carbono en la muestra antes y después de ser modificada
Químico (Grupos funcionales)	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) (ASTM E168 y ASTM E1252)	Nicolet iS5 (Thermo Scientific) con detector DTGS, resolución de 4 cm^{-1} entre 400 y 4000 cm^{-1} Para la elaboración de las pastillas se utilizaron 70 mg de KBr y 2.0 mg de muestra	Identificación de grupos funcionales en la muestra a través de la determinación de la frecuencia (número de onda)
Estuctrural	Difracción de rayos X (DRX)	Difractómetro Shimadzu XRD-7000 con radiación CuKα a 30kV (15mA) Barrido 2θ a un paso de 0.02° con velocidad de 2s. Rango de barrido (3°-20°). Fuente de radiación CuKα (λ=1.5406)	Determinación del espaciado basal d001, para identificar cambios por entrelazamiento.

Además de los ensayos anteriores, se hizo un análisis de punto de carga cero (PCC), siguiendo la metodología descrita por Oussalah *et al*. (2019) [8]. Se tomaron nueve beaker de 250 mL, se adicionaron 20 mg de compósito y 50 mL de agua destilada. Para cada solución se ajustó el pH inicial (pH_i) en un rango entre 3 y 11 con soluciones de HCl (0.1 M) y NaOH (0.1 M). Se agitaron las suspensiones durante 48 horas y se determinó el pH final (pH_f). Se

grafican el ΔpH (pHi-pH_f) vs pH inicial. El PCC corresponde al pH donde la gráfica corta el eje *X*, y equivale al punto donde la carga superficial del compósito es cero. Las mediciones de los pH se realizaron con un pH-metro SI Analytics Lab 845.

2.3.Metodología para el objetivo 3

Con el fin de analizar los factores que más afectan el proceso de adsorción se realizaron ensayos preliminares siguiendo una metodología experimental de enfoque único para un volumen de solución coloreada de 50 mL. Se evaluó el efecto del pH, velocidad de agitación, tiempo de adsorción, carga de adsorbente y concentración de colorante sobre el porcentaje de remoción de tartrazina. Con los resultados obtenidos se determinaron los factores que más influyen en el proceso de adsorción, y se plateó un diseño experimental para evaluar el efecto de estas variables.

2.3.1. Cuantificación de tartrazina

La cuantificación de tartrazina se llevó a cabo mediante un método colorimétrico determinando la absorbancia de las soluciones a una longitud de onda (λ_{max}) de 428 nm, en un equipo de espectrofotometría UV-Vis. La curva de calibración de tartrazina se preparó, en un rango de 1 a 20 mg/L a partir de una solución patrón de 100 mg/L [9].

Para calcular los límites de detección y cuantificación se siguió la metodología de Miller & Miller (2012) [10]. que utiliza las **ecuaciones 4** y **5**:

$$LD = Y_B + 3S_B \quad (4)$$

$$LC = Y_B + 10S_B \quad (5)$$

Donde:
LD: Límite de detección
LC: Limite de cuantificación
Y_B: Absorbancia del blanco
S_B: Desviación estándar del blanco

Cuando se trabaja con una curva de calibración para cuantificar un analito, Miller & Miller consideran el valor de la ordenada en el origen y la desviación estándar de la regresión ($S_{y/x}$) como estimativos de Y_B y S_B respectivamente [10].

La desviación estándar de la regresión se calcula con la **ecuación 6**

$$S_{y/x} = S_B = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (6)$$

Donde:

y_i: Absorbancia medida de la muestra i
$\hat{y}_i$: Absorbancia calculada de la muestra i con la recta de la regresión
n: número de muestras

2.3.2. Evaluación de parámetros de adsorción

En la **Tabla 7**, se presentan los rangos de los factores seleccionados para la metodología de enfoque único, los cuales fueron determinados a partir de datos de literatura [4, 5, 11, 12]. Como variable de respuesta se tuvo el porcentaje de remoción de tartrazina que se calculó con la **ecuación 7**.

$$Remoción\ (\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (7)$$

Donde:

C_o: concentración inicial de colorante (mg/L)
C_f: Concentración final de colorante (mg/L)

Tabla 7. Condiciones experimentales para el diseño metodológico. Elaboración propia.

Ensayo	pH	Velocidad agitación (rpm)	Tiempo de contacto (min)	Carga de adsorbente (g/L)	Concentración de colorante (mg/L)
1	3-11	200	100	0.2	20
2	3.5	100-350	100	0.2	20
3	3.5	300	0-120	0.2	20
4	3.5	300	120	0.1-0.4	25
5	3.5	300	120	0.2	15-30

2.3.3. Diseño Experimental

A partir de los resultados de los ensayos preliminares se seleccionaron las variables que más afectan la adsorción de tartrazina en el compósito y se plateó un diseño factorial completo n^k, donde *n*, representa el número de factores y *k* los niveles, los resultados se evaluaron con la metodología de superficie de respuesta utilizando el software *Design Expert* 8 [1].

2.3.4. Isotermas de adsorción

A partir de los resultados del diseño, se seleccionaron las mejores condiciones del proceso de adsorción y se realizaron las isotermas evaluando tres temperaturas (25, 35 y 45 °C) en un rango de concentración de tartrazina entre 20 y 100 mg/L. Las isotermas se realizaron por triplicado empleando un volumen de 20 mL en ensayos tipo batch. Las condiciones experimentales se determinaron de los ensayos previos. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una placa de 5 posiciones con agitación magnética (control de la velocidad de agitación) y control de temperatura (RT 5 power IKAMAG®, Brasil). Los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, mediante una regresión no lineal empleando una versión de prueba del software Origin Lab.

2.3.5. Termodinámica del proceso de adsorción.

La metodología establecida por Khan *et al.* (1987) fue empleada para hallar la constante K_0, ajustando los datos de $Ln(Q_e/C_e)$ vs C_e a una línea recta y el intercepto pertenece al valor de $Ln(K_0)$ [13]. Los cambios de entalpia (ΔH) y de entropía (ΔS) se calcularon a partir de la ecuación de Van't Hoff (**Ecuación 8**) realizando una linealización a los datos $Ln(K_0)$ vs 1/T y la energía libre de Gibbs se determinó mediante la **ecuación 9**

$$Ln(K_0) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \times Ln(K_0) \quad (9)$$

Donde:

ΔH: Cambio de entalpia (kJ/mol)
ΔS: Cambio de entropía (kJ/mol K)
ΔG: Energía libre de Gibbs (kJ/mol)
R: Constante de los gases ideales.

2.4.Metodología para el objetivo 4

2.4.1 Ensayos de adsorción en una muestra de agua residual no doméstica (ARnD)

A una muestra de ARnD del sector de alimentos, suministrada por una empresa de la ciudad de Manizales, que contenía tartrazina como principal colorante y otros componentes como azucares y conservantes, se le realizó un ensayo de adsorción a las mejores condiciones encontradas previamente en el estudio con el fin de evaluar la capacidad de adsorción del compósito quitosano-bentonita sobre el porcentaje de remoción. Previo a los ensayos de adsorción, a la muestra se le realizó un espectro UV-Vis para determinar las longitudes de máxima adsorción asociada a la presencia de colorantes.

Bibliografía

1. Otavo , R., N. Sanabria, and G. Giraldo, *Tartrazine Removal from Aqueous Solution by HDTMA-Br-Modified Colombian Bentonite.* Scientific World Journal, 2019. **2019**.
2. Bergaya, F. and G. Lagaly, *General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*, in *Handbook of Clay Science*. 2006. p. 1-18.
3. Macias, I., G. Giraldo, and N. Sanabria, *Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent.* Scientific World Journal, 2018. **2018**.
4. Huang, R., et al., *Utilization of cross-linked chitosan/bentonite composite in the removal of methyl orange from aqueous solution.* Water Science and Technolgy, 2015. **71**: p. 174-82.
5. Liu, Q., et al., *Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite.* International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 1129-35.
6. Gierszewska, M., E. Jakubowska, and E. Olewnik-Kruszkowska, *Effect of chemical crosslinking on properties of chitosan-montmorillonite composites.* Polymer Testing, 2019. **77**.
7. Macias, I., *Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema HCO3-/H2O2*. 2018, Universidad Nacional de colombia: Manizales-Caldas.
8. Oussalah, A., et al., *Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption and reusability studies.* International Journal of Biological Macromolecules, 2019. **124**: p. 854-862.
9. Jain, R., M. Bhargava, and N. Sharma, *Electrochemical studies on a pharmaceutical azo dye: Tartrazine.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**: p. 243-247.
10. Miller, J. and J.C. Miller, *Métodos de calibración en análisis instrumental: regresión y correlación*, in *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 2012, Prentice Hall. p. 111-156.
11. Nesic, A., S. Velickovic, and D. Antonovic, *Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye.* Journal of Hazardous Materials, 2012. **209-210**: p. 256-63.
12. Wan Ngah, W., N. Ariff, and M. Hanafiah, *Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions.* Water, Air, and Soil Pollution, 2010. **206**: p. 225-236.
13. Khan, A. and R. Singh, *Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H+, Na+ and Ca2+ forms.* Colloids Surfaces

1987. **24**: p. 33-42.

Capítulo III – Resultados, análisis de resultados y conclusiones

En este capítulo se muestra los resultados obtenidos de la caracterización química y estructural de la arcilla y el compósito quitosano-bentonita. También se realiza el análisis del efecto de la relación de quitosano-bentonita, pH, velocidad de agitación, cantidad de adsorbente, concentración de tartrazina y tiempo de contacto en la remoción de tartrazina. Posteriormente, se planteó un diseño experimental con las variables que más afectaban el proceso de adsorción (concentración de tartrazina y carga de compósito), con el fin de observar el efecto conjuntamente de estos factores en la decoloración. Luego se evaluó que modelo de isotermas (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson) representa mejor el sistema, se realizó la termodinámica y finalmente se analizaron los resultados del proceso de adsorción de tartrazina en una muestra de agua residual no doméstica.

3.1. Síntesis y evaluación de adsorción de los compósitos

En la **Figura 10** se muestra el efecto de la relación másica de quitosano a bentonita en el compósito sobre la remoción de tartrazina. El adsorbente muestra una mayor remoción para la relación 1:1, ya que al aumentar la cantidad de quitosano en la síntesis del compósito, puede ingresar mayor cantidad de este biopolímero en el espacio interlaminar de la arcilla, tal como se muestra en la **Figura 11** aumentando así la cantidad de sitios activos en comparación al compósito 1:2.5 [1]. Al aumentar la cantidad de quitosano intercalado y del espaciado basal se facilita el ingreso del colorante a los sitios activos [2], por lo que el grupo sulfónico de la tartrazina y el grupo amino del quitosano interactúan mediante fuerzas electrostáticas [3]. Por lo tanto, el compósito con relación 1:1 (CQB1) al tener mayor remoción de tartrazina fue el elegido para el resto del estudio.

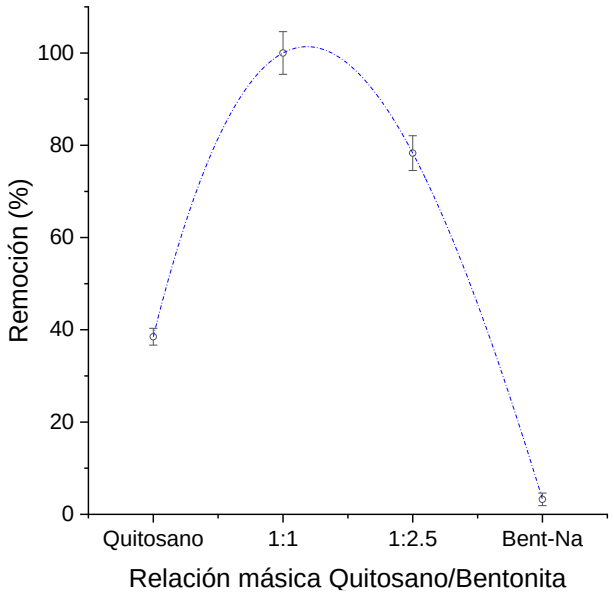

Figura 10. Efecto de la relación másica de quitosano-bentonita en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, Concentración: 20 mg /L, carga adsorbente: 0.2 g/L)

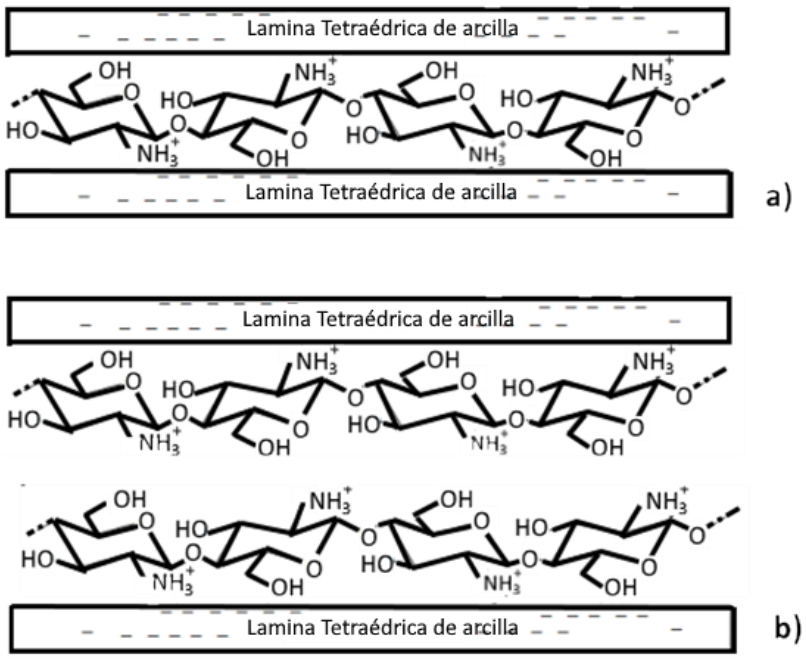

Figura 11. Intercalación del quitosano en el espacio interlaminar de la bentonita variando la cantidad de biopolímero, **a.** para bajas relaciones quitosano-bentonita **b.** altas relaciones quitosano-bentonita. Tomado de Silva et al. (2012) [1].

3.2. Caracterización fisicoquímica

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura 12** se muestran las difracciones para la arcilla homoionizada (Bent-Na) y el compósito (CQB1). En el DRX de la Bent-Na se presenta una señal a 6.90 (2θ) característico de las arcillas tipo esmectita [4], con un espaciado basal (d_{001}) de 12.8Å calculado mediante la ecuación de Bragg. Para el compósito, la señal se desplazó a un ángulo de 4.7 (2θ) correspondiente a un d_{001} de 18.8 Å. El aumento del espaciado basal en comparación con la arcilla de partida, es atribuido a la incorporación de quitosano en el espacio interlaminar. Resultados similares fueron obtenido por Neira *et al.* (2011) aumentando de d_{001} 13.1 Å a 23.9 Å. Igualmente, en el difractograma, del CQB1 se observa un ensanchamiento del pico característico de las arcillas, que puede ser atribuido a la perdida de la cristalinidad en la estructura de la arcilla, formándose un sólido más amorfo [5].

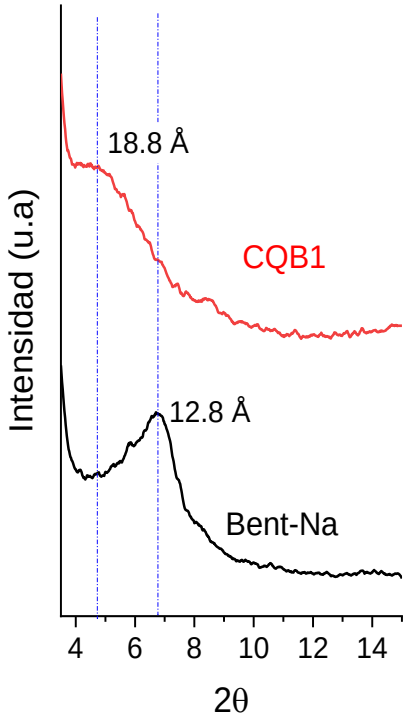

Figura 12. DRX para la Bent-Na y el compósito quitosano-bentonita.

3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de bentonita (Bent-Na), quitosano-glutaraldehido (Qui-Gla) y el compósito se muestran en la **Figura 13** y en la **Tabla 8** se resumen algunos picos característicos de los materiales. Para la Bent-Na el pico a 3629 cm^{-1} está asociado a la vibración de los grupos AlOH y SiOH dentro de la estructura la bentonita [1, 3]. Por su parte, las bandas a 3448 y 1636 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones del H_2O presentes en las

muestras [1], y las bandas de 797, 696 y 552 cm^{-1} están relacionadas con los enlaces Si-O y Al-O [6].

En el espectro de Qui-Gla la banda a 3421 se debe a la combinación de las vibraciones entre N-H y O-H [7]. las bandas a 2868, 1560 y 1360 cm^{-1} se atribuyen a la tensión del grupo CH, flexión de NH_3^+ y tensión del NH_2 respectivamente, presentes en la estructura del quitosano [4]. El pico a 1705 cm^{-1} está relacionado con el grupo aldehído libre del glutaraldehído en la mezcla Qui-Gla [8].

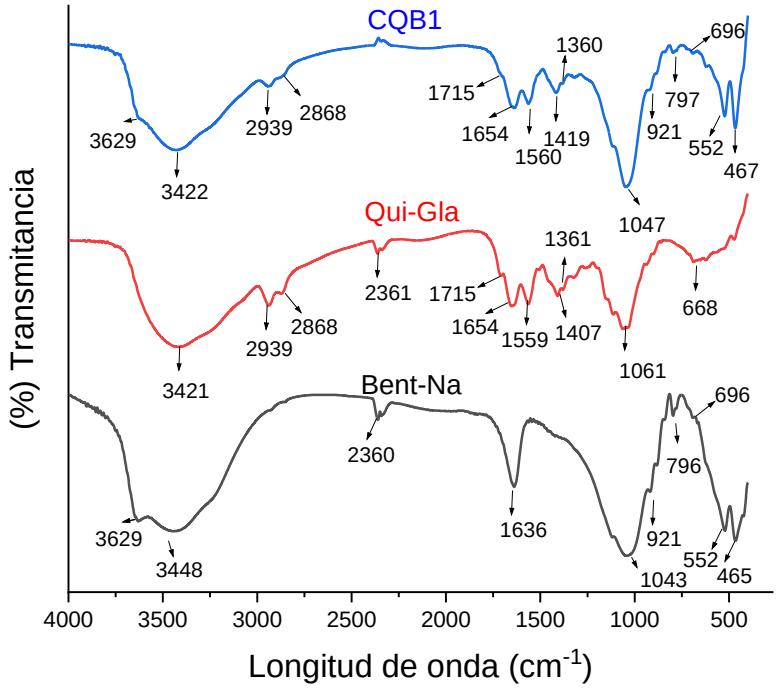

Figura 13. FTIR para la Bent-Na, Qui-Gla y el compósito quitosano bentonita (CQB1).

Tabla 8. Grupos funcionales identificados por FTIR en la Bent-Na, Qui-Gla y el compósito CBQ1

Numero de onda (cm^{-1})	Descripción	Muestra			Referencia
		Bent-Na	Qui-Gla	CQB1	
3629	Vibración de los grupos hidroxilos estructurales (AlOH y SiOH).	✓	x	✓	[1, 3]
3448	Estiramiento del grupo -OH del agua presente en el espacio interlaminar.	✓	x	✓	[1]
2868	Tensión del grupo CH presente en el quitosano.	x	✓	✓	[5]
1715	Vibraciones del grupo -CHO relacionados con un aldehído libre.	x	✓	✓	[8]
1636	Flexión del grupo -OH del agua presente en el espacio interlaminar	✓	✓	✓	[1]

1560	Flexión del grupo NH_3^+ presente en el quitosano.	x	✓	✓	[5]
1360	Tensión del grupo NH_2 presente en el quitosano.	x	✓	✓	[5]
797	Estiramiento de los grupos Si-O	✓	x	✓	[6]
696	Flexión de los grupos Si-O-Al	✓	x	✓	[6]
552	Flexión de los grupos Si-O-Si	✓	x	✓	[6]

En el espectro del CQB1 se observa que los picos característicos de los precursores Bent-Na y Qui-Gla están presentes. El pico a 3422 cm^{-1} confirma la incorporación de quitosano en el espacio interlaminar de la bentonita, ya que en el espectro del precursor Qui-Gla se encontraba a 3421cm^{-1}, este cambio se debe a la sobreposición de las señales de vibración de los enlaces O-H y N-H de la bentonita y el quitosano respectivamente [1, 3, 9], asimismo, se observa un cambio en las bandas a 552 y 467 cm^{-1} del CQB1 en comparación con el espectro de la Bent-Na, el cual está relacionado a la flexión los enlaces Si-O [3]. Un desplazamiento en la banda de 1559 cm^{-1} a 1561cm^{-1} es el resultado de la interacción electrostática de los sitios cargados negativamente de la arcilla con el grupo amino del quitosano intercalado [1]. Con los resultados obtenidos de FTIR se corroboró la incorporación de quitosano observado en la difracción de rayos x.

3.2.2.1. FTIR para el compósito con tartrazina adsorbida

La tartrazina presenta picos característicos a 1560 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace N=N [10], el pico a 1646 cm^{-1} es atribuido a las vibraciones del enlace N-H [11] y el pico a 1478 corresponde a el grupo SO_3^- [11]

Luego de someter el compósito a un proceso de adsorción se realizó un FTIR con el fin de corroborar si el colorante se incorpora en la estructura del compósito. En la **Figura 14** se muestran los espectros antes (CQB1) y después de la adsorción (CQB1-Tar) de tartrazina, donde se observa un cambio en el pico de 3627 a 3621 cm^{-1} correspondiente a la protonación del grupo NH_2 a NH_3^+ [11]. Asimismo, el cambio en la intensidad del pico a 2360 cm^{-1} indica la presencia de grupos amonio [12, 13].

El pico observado a 1654 cm^{-1} antes de la adsorción cambio a 1657 cm^{-1}, puede ser atribuido a la interacción de la tartrazina y el grupo amino del quitosano intercalado en el compósito [11]. Luego de la adsorción se observa un nuevo pico a 1475 cm^{-1} el cual pertenece al grupo sulfónico de la tartrazina, confirmando la incorporación del colorante en el compósito [11].

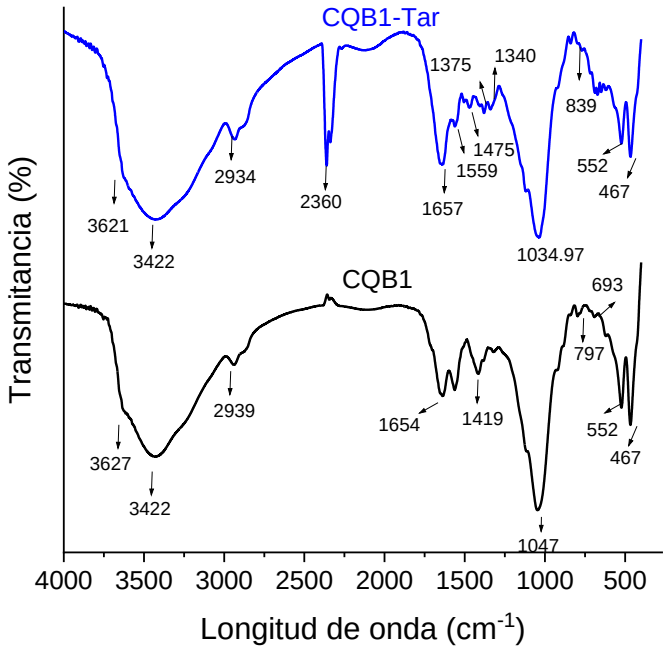

Figura 14. FTIR para el compósito quitosano bentonita (CQB) antes y después de la adsorción.

3.2.3. Carbono total (CT)

En la **Tabla 9** se muestran los resultados obtenidos de CT para la arcilla homoionizada (Bent-Na), y los compósitos de quitosano-bentonita CQB1 y CQB1+Tartrazina. Se obtuvo un valor de 92.99 mg/kg para la Bent-Na, lo que indica que el carbono total de la muestra es muy bajo y el aumento de CT para el compósito CQB1 se debe al quitosano intercalado, el cual contiene carbono en su estructura molecular ($C_{12}H_{24}N_2O_9$). Teniendo en cuenta la cantidad de quitosano utilizada en la síntesis del compósito y los resultados de CT se encontró que la intercalación de quitosano en la arcilla fue del 75.05%. La incorporación del biopolímero en la arcilla es debido a la intercalación del Qui-Gla en el espacio interlaminar producto del intercambio catiónico entre los iones de compensación (Na) y el biopolímero [14].

El resultado del carbono total en el compósito después de realizado el proceso de adsorción de tartrazina, presentó un aumento de 0.1 g CT/kg de compósito (equivalente a 0.278 mg tartrazina por gramo de adsorbente) con respecto al CQB1 antes de la adsorción, este resultado confirma la adsorción de tartrazina en el material, corroborando los resultados obtenidos en los espectros FTIR.

Tabla 9. Resultados de CT para la Bent-Na y los compósitos sintetizados CQB1 y CQB1+Tartrazina.

Muestra	CT
Bent-Na	92.99 (mg/kg)
CQB1	153.9 (g/kg)
CQB1+Tartrazina	154.0 (g/kg)

3.2.4. Punto carga cero (PCC)

Los resultados de PCC se muestran en la **Figura 15**. El punto de corte del ΔpH con el eje de la x a un valor de 5.1 corresponde al pH donde las cargas superficiales positivas y negativas están balanceadas [15]. A valores de pH menores al PCC, la superficie del adsorbente se carga positivamente favoreciendo las interacciones electrostáticas entre el compósito y los aniones de la tartrazina [15-18].

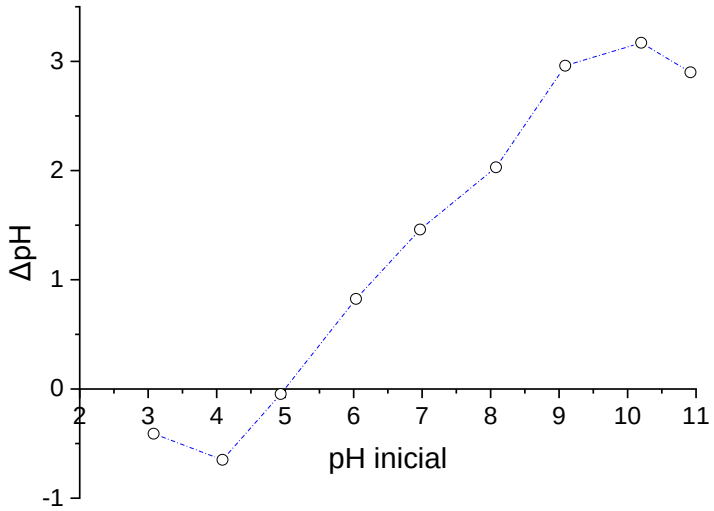

Figura 15. Punto de carga cero (PCC) para el compósito quitosano bentonita.

3.3. Espectro de absorción de tartrazina.

En la **Figura 16** se muestra el barrido UV-VIS a una muestra de tartrazina de 20 mg/L, en la cual se identifica un pico máximo de absorción a una longitud de onda de 428 nm, debido a las transiciones n- π* de los grupos cromóforos (C=N, C=O y N=N), responsables de la tonalidad amarilla de la solución [17-19].

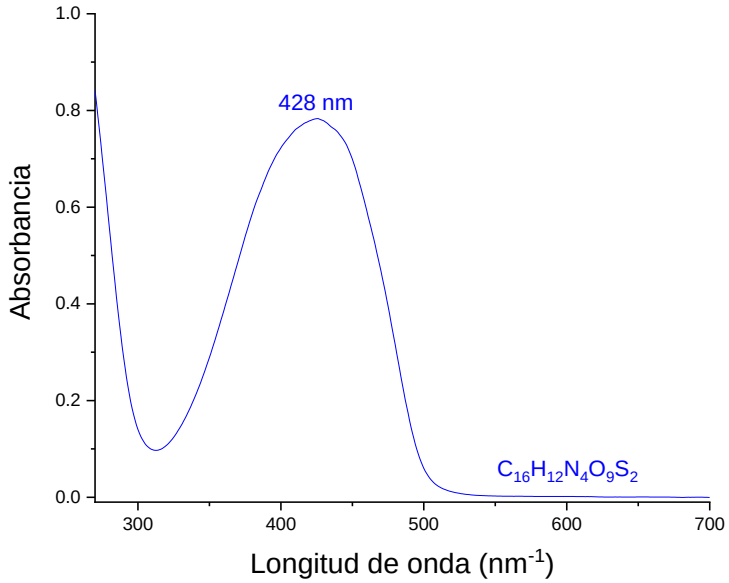

Figura 16. Espectro de absorción UV-VIS de tartrazina.

3.3.1. Curva de calibración

En la **Figura 17** se muestra la curva de calibración con la cual se realizó la cuantificación de tartrazina, en un rango de concentraciones de 1 a 20 mg/L. La absorbancia de las soluciones fueron medidas a la longitud de máxima absorbancia (λ=428nm). La **Ecuación 10** se obtuvo mediante un ajuste de los datos experimentales por regresión lineal, con un coeficiente de r^2 igual a 0.999. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se determinaron a partir de la metodología propuesta por Miller and Miller (2012) [20], con valores de 0.0472 y 0.149 mg/L respectivamente.

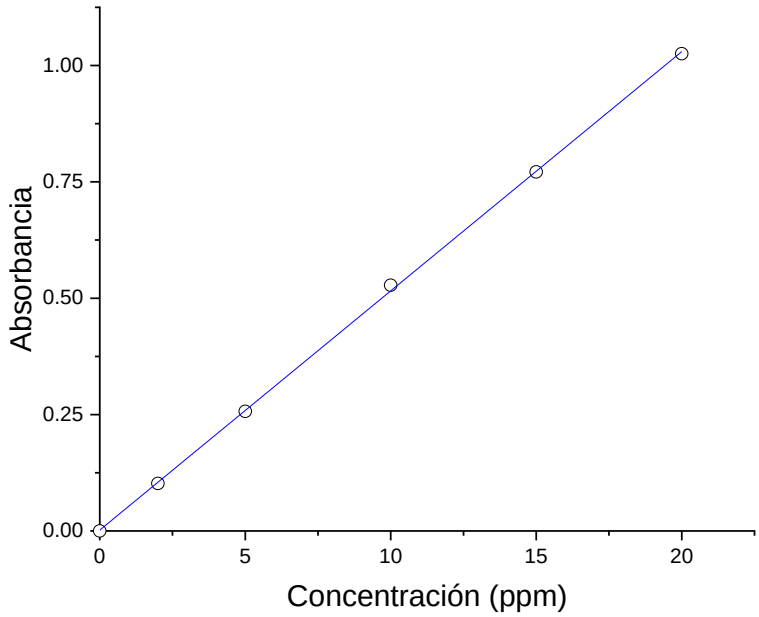

Figura 17. Curva de calibración para tartrazina.

$$Absorbancia = 0.0513(\pm 0.0004) * Concentración + 0.00324\ (\pm 0.0012) \qquad (10)$$

3.4. Evaluación de los parámetros de adsorción

3.4.1. Efecto del pH

En la **Figura 18** se muestra el efecto del pH inicial sobre la adsorción de tartrazina, observándose una mayor porcentaje remoción a pH entre 3 y 4, este comportamiento es debido a que a valores de pH por debajo del PCC la superficie del compósito está cargada positivamente, por lo que el grupo sulfónico en la molécula de tartrazina ($R\text{-}SO_3^-$) es atraído por la carga superficial positiva del compósito [11]. Favoreciendo la adsorción del colorante a condiciones ácidas. Un estudio realizado por Wan *et al.* (2010) propone el mecanismo de adsorción de tartrazina sobre el compósito quitosano-bentonita que se muestra en la **Figura 19**.

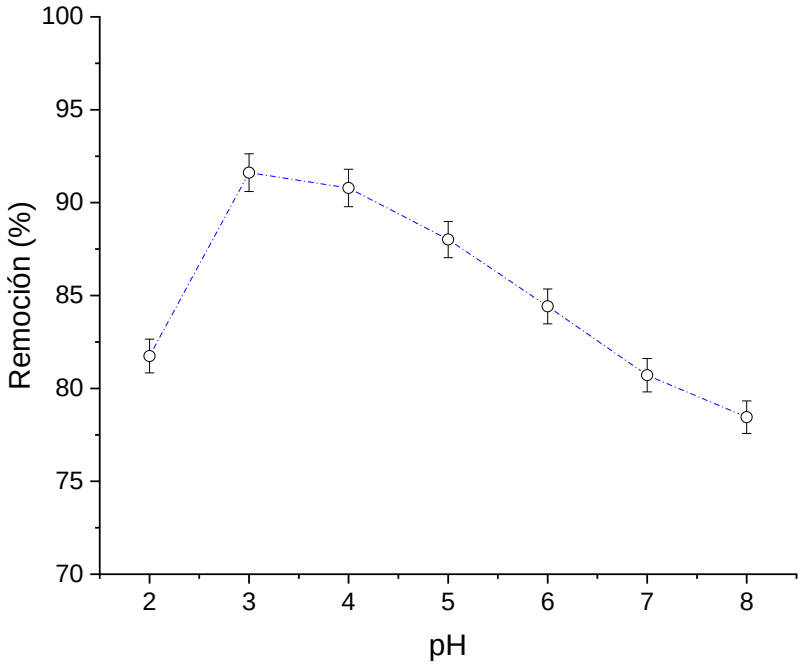

Figura 18. Efecto del pH en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, concentración: 20 mg/L y carga adsorbente: 0.2 g/L)

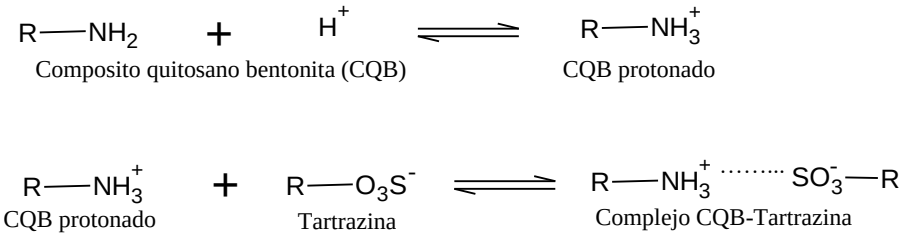

Figura 19. Mecanismo de adsorción de tartrazina, adaptado de Wan *et al.* (2010) [11].

3.4.2. Efecto de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación determina la frecuencia de la colisión entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, cuanto más frecuente sea el contacto del adsorbato con la superficie, más colorante se puede adsorber. Asimismo, una mayor velocidad de agitación también puede reducir la capa límite que rodea la superficie del adsorbente [9]. En la **Figura 20** se muestra el efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de tartrazina empleando el compósito quitosano-bentonita. A velocidades menores de 250 rpm se tienen remociones inferiores al 83.64%, debido a un menor contacto ente el compósito y el colorante, mientras que por encima de esta velocidad se estabiliza los porcentajes de remoción. Otros autores determinaron que la velocidad de agitación, para la adsorción de tartrazina en materiales arcillosos modificados alrededor de 250 rpm garantizan la estabilidad

del sistema [11, 19]. Por lo que se seleccionó para ensayos posteriores mantener una agitación constante de 300 rpm, asegurando un buen contacto entre el adsorbente y adsorbato.

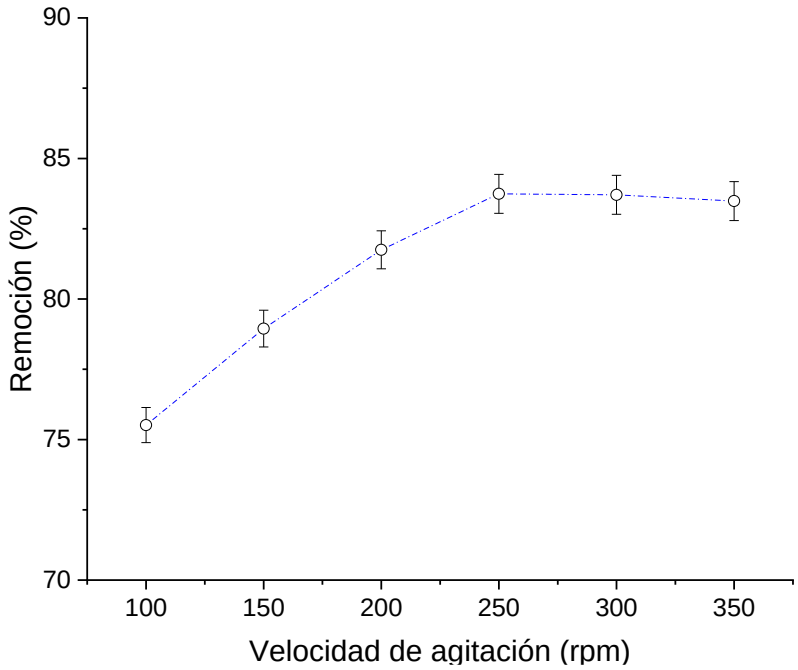

Figura 20. Efecto de la agitación en la remoción de tartrazina. (Volumen: 50 mL, pH=3.5, concentración: 20 mg/L y carga adsorbente: 0.2 g/L)

3.4.3. Efecto del tiempo de contacto

En la **Figura 21** se muestra el efecto del tiempo de contacto del compósito sobre la remoción de tartrazina. En los primeros 30 minutos de contacto la adsorción es rápida debido a que los sitios activos están vacíos y existe una fuerte atracción electrostática entre estos y el colorante [11, 19]. A los 60 minutos el sistema alcanza un equilibrio, con una remoción de 97.5%, la cual se mantuvo constante hasta los 120 minutos, ya que los sitios activos del adsorbente comienzan a saturarse y empieza un proceso de equilibrio de adsorción-desorción [11, 19]. Por tanto, para asegurar el equilibrio del sistema se estableció un tiempo de contacto de 120 minutos para los demás ensayos.

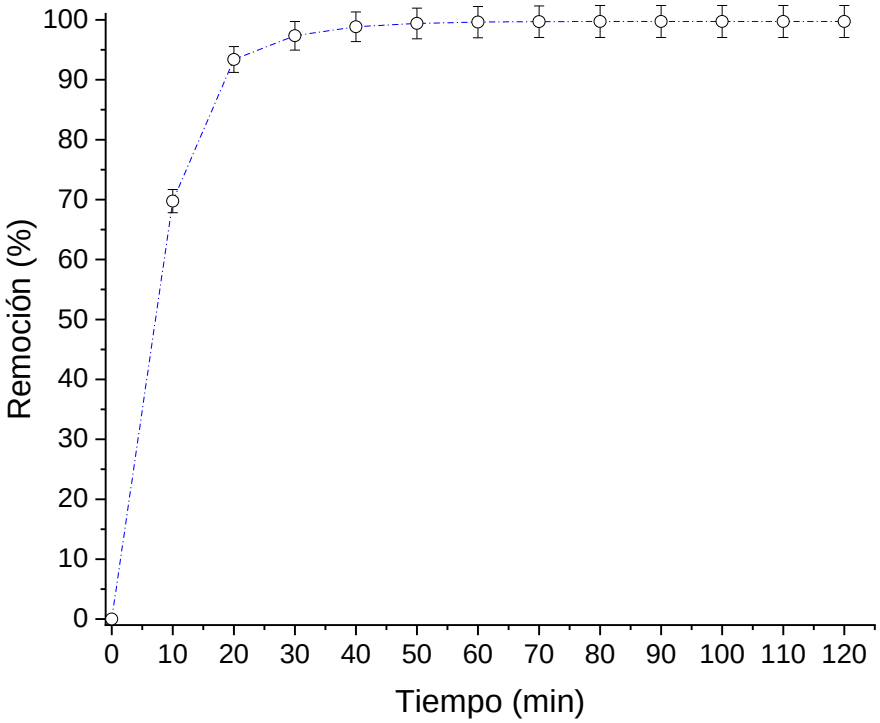

Figura 21. Efecto del tiempo de contracto en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, pH=3.5, agitación: 300 rpm, concentración: 20 mg/L y carga adsorbente: 0.2 g/L)

3.4.4. Efecto de la carga de adsorbente

En la **Figura 22** se muestra el efecto de la carga de adsorbente en la remoción de tartrazina. La carga de adsorbente es un parámetro importante ya que este determina la cantidad de sitios activos, la capacidad de adsorción, remoción y una idea del costo del adsorbente por unidad de solución a tratar [21, 22]. Para una carga de 0.1 g/L la remoción fue baja con un valor de 50.34%, debido a la poca disponibilidad de sitios activos y la rápida saturación de estos [2, 23]. Para una carga de 0.4 g/L la remoción fue de 96.18 %, el aumento de la remoción se atribuye al incremento de sitios de adsorción, relacionado a una mayor carga de adsorbente [2]. Los resultados son similares a los obtenidos por Liu Q *et al.* (2015).

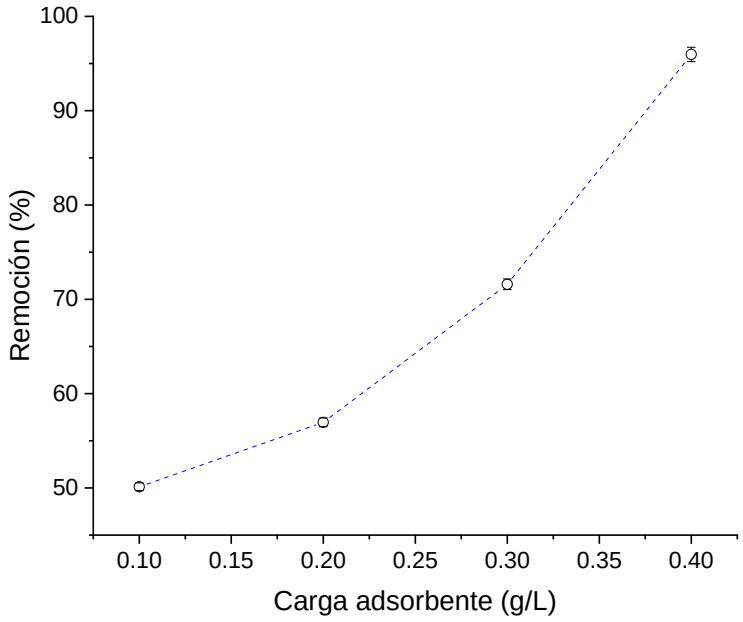

Figura 22. Efecto de la carga de adsorbente en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, pH=3.5, agitación: 300 rpm y concentración: 25 mg/L)

3.4.5. Efecto de la concentración de colorante

A una carga fija de 0.2 g/L de compósito y concentraciones superiores a 15 mg/L de tartrazina ocasionaron una disminución del porcentaje de remoción pasando de 99.4 hasta 46.5%, tal como se muestra en la **Figura 23.** A medida que se incrementa la concentración de colorante a una carga de adsorbente constante, la remoción disminuye, debido a que al aumentar la cantidad de iones en solución (colorante) los sitios de adsorción son saturados rápidamente disminuyendo la capacidad de remoción [3, 11, 19]. En el estudio realizado por Liu *et al.* (2015) para tratar 50 mL de una solución de tartrazina empleado un compósito quitosano-bentonita con una relación 1:1 y carga de 1 g/L, se determinó que al aumentar la concentración de 100 mg/L a 200 mg/L el porcentaje de remoción cambió del 100 % al 90 % [2].

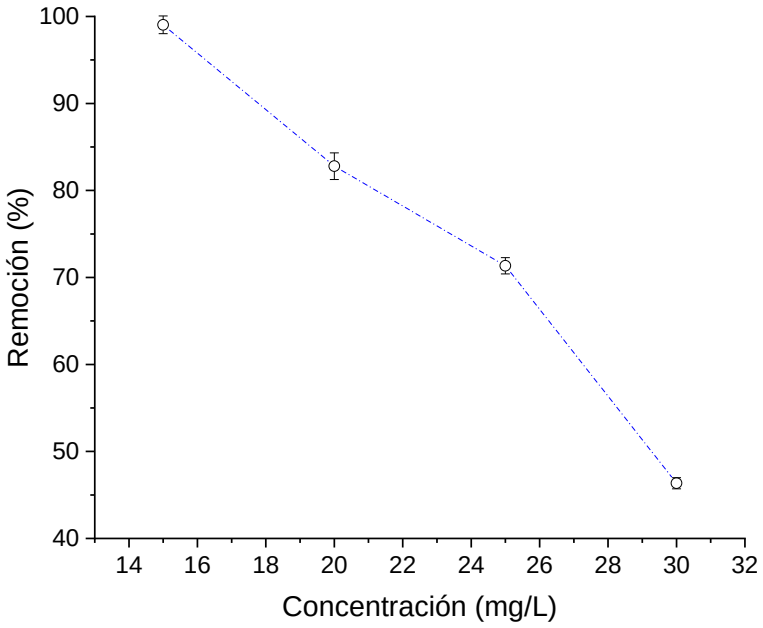

Figura 23. Efecto de la concentración de colorante en la remoción de tartrazina (Volumen: 50 mL, pH=3.5, agitación: 300 rpm y carga adsorbente: 0.2 g/L)

De los ensayos preliminares, se estableció que los factores que más influyeron en la remoción de tartrazina con el CQB1 fueron la concentración de colorante y carga de absorbente (compósito). Tal como se mostró y analizo en las **secciones 3.4.4 y 3.4.5,** a pequeñas variaciones en estos parámetros, el efecto en la decoloración fue apreciable, por tanto, se analizó el efecto de estos factores en la remoción de tartrazina a través de un diseño experimental.

3.5. Diseño Experimental

Para evaluar el efecto de la carga de compósito y concentración de tartrazina, se planteó un diseño factorial completo 2^3, donde los factores fueron la carga de adsorbente y la concentración del colorante. En la **Tabla 10** se muestra los niveles de cada uno de los factores analizados. Todos los ensayos se realizaron manteniendo constante el pH (3.5), la velocidad de agitación (300 rpm) y el tiempo de contacto (120 min). Como variable de respuesta se utilizó el porcentaje de remoción de tartrazina.

Tabla 10. Variables del diseño experimental factorial para la adsorción de tartrazina

Variable independiente	Factor codificado	Niveles		
		-1	0	1
Carga de adsorbente (g/L)	A	0.2	0.3	0.4
Concentración de colorante (mg/L)	B	20	25	30

Los resultados obtenidos para el diseño experimental se muestran en la **Tabla 11**, los cuales se analizaron en el software Desing-Expert® versión 8 (stat Ease Inc., Minneapolis, USA), empleando un modelo de superficie de respuesta, el cual relaciona las variables independientes (carga de adsorbente y concentración de colorante) y la variable de respuesta (porcentaje de remoción) [24].

Tabla 11. *Parámetros evaluados en el diseño experimental*

Corrida	Carga de compósito (g/L)	Concentración colorante (mg/L)	Remoción (%)
1	0.4	25	98.67
2	0.4	30	81.30
3	0.2	25	72.17
4	0.2	30	46.34
5	0.3	30	66.52
6	0.4	25	99.58
7	0.4	20	99.72
8	0.4	20	99.44
9	0.3	20	98.62
10	0.2	20	81.79
11	0.3	20	99.40
12	0.2	25	72.17
13	0.3	30	63.27
14	0.3	25	88.40
15	0.4	30	79.79
16	0.2	30	51.49
17	0.2	20	88.34
18	0.3	25	88.40

Para analizar la significancia del modelo se realizó un análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en inglés (**AN**alysis **O**f **VA**riance) [19], con un nivel de confianza 95%. En la **Tabla 12** se muestra los resultados del ANOVA, donde los valores altos de *F* y los valores bajos de *p-valor* (<0.05) muestran que todos los coeficientes son significativos para el modelo empírico de segundo orden [19, 24]. El análisis señaló que la carga del compósito y la concentración del colorante son variables que afectan la remoción de tartrazina, al igual que sus interacciones.

Tabla 12. *Resultados obtenidos del análisis ANOVA para el diseño experimental*

Parámetro	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de cuadrados	F	p-valor	
Modelo	4817.23	5	963.45	143.36	<0.0001	Significativo
Carga g/L (A)	1781.02	1	1781.02	265.01	<0.0001	
Concentración mg/L (B)	2658.32	1	2658.32	395.55	<0.0001	
AB	146.42	1	146.42	21.79	0.0005	
A^2	41.01	1	41.01	6.10	0.0295	
B^2	190.47	1	190.47	28.34	0.0002	
Residual	80.65	12	6.72			
Prueba de carencia de ajuste	38.81	3	12.94	2.78	0.10	No significativo
Error puro	41.84	9	4.65			
Total	4897.88	17				

La **ecuación 11** muestra la relación entre la variable de respuesta (Remoción (%)), la carga de adsorbente (A) y la concentración de colorante (B), obtenida mediante el modelo de superficie de respuesta, con un coeficiente de determinación (r^2) de 0.984 y carencia de ajuste de 0.1 (no significativa), lo que indica que los datos experimentales tienen un buen ajuste al modelo.

$$\text{Remoción}(\%) = -10.586 + 100.042 * \text{A} + 8.257 * \text{B} + 8.556 * \text{A} * \text{B} - 320.201 * \text{A}^2 - 0.276 * B^2 \quad (11)$$

En la **Figura 24** se muestra el grafico de contorno que representa el efecto y la interacción de la carga de compósito y concentración de tartrazina en función del porcentaje de remoción. Se observa que a medida que aumenta la carga del compósito (> 0.36 g/L) y la concentración del colorante es inferior a 23.5 mg/L se alcanzan remociones cercanas al 100%. Este mismo comportamiento del efecto de la concentración de colorante y carga de compósito sobre la adsorción de la tartrazina, fue identificado y discutido en los ensayos preliminares.

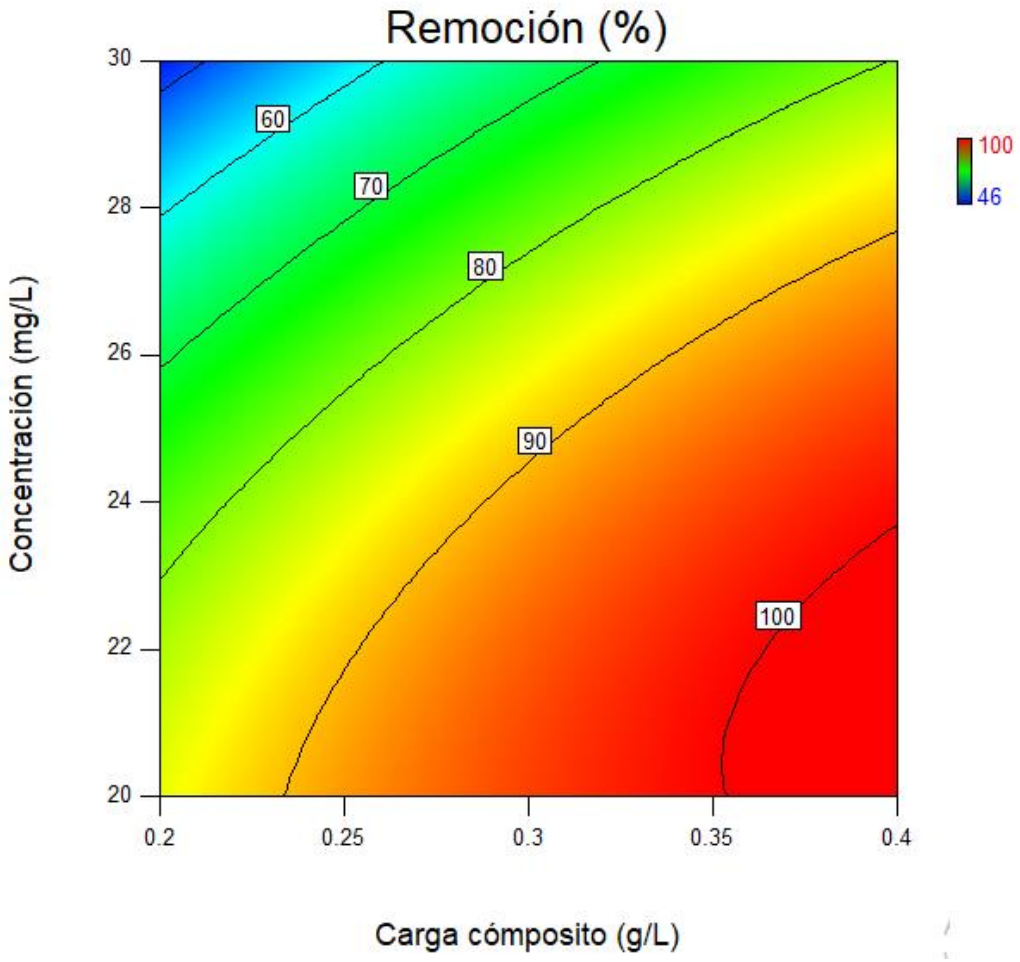

Figura 24. Diagrama de contorno del diseño experimental

3.5.1. Validación del modelo

Para validar el modelo matemático mostrado en la **ecuación 11**, se realizaron tres ensayos de adsorción, tomando puntos aleatorios de alta, media y baja remoción dentro del rango del diseño (**Tabla 13**), manteniendo constante el pH (3.5), agitación (300 rpm) y tiempo de contacto (120 min).

Tabla 13. Resultados obtenidos para la validación del modelo

Carga compósito inicial (g/L)	Concentración colorante inicial (mg/L)	Remoción (%) modelo	Remoción (%) experimental	Error (%)
0.315	22	95.87	89.55	6.59
0.248	27	74.77	69.02	7.69
0.206	30	51.64	55.40	-7.29

Los errores determinados por la diferencia entre los valores experimentales y los predichos por el modelo, no supera el ±7.7 %. Por lo tanto, el modelo cuadrático predice adecuadamente las remociones en función de la carga de adsorbente y concentración de colorante para el rango analizado.

3.6. Isotermas de adsorción

La isotermas de adsorción son modelos matemáticos empíricos que relacionan la cantidad de tartrazina adsorbida por el CQB1, y la concentración del colorante presente en solución [19, 25], obteniendo parámetros como la capacidad máxima de adsorción y la afinidad del colorante hacia el adsorbente. Para este estudio, la concentración inicial de tartrazina se varió desde 30 mg/L hasta 100 mg/L y 3 valores diferentes de temperatura (25°C, 35°C y 45°C) a las mejores condiciones encontradas durante el estudio, pH=3.5, carga de adsorbente=0.4 g/L, agitación de 300 rpm y tiempo de contacto igual a 120 min. En las **Figuras 25, 26 y 27** se muestran los ajustes de los datos experimentales a los diferentes modelos (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson), para las temperaturas evaluadas. Los parámetros calculados y los coeficientes de determinación r^2 se resumen en la **Tabla 14**.

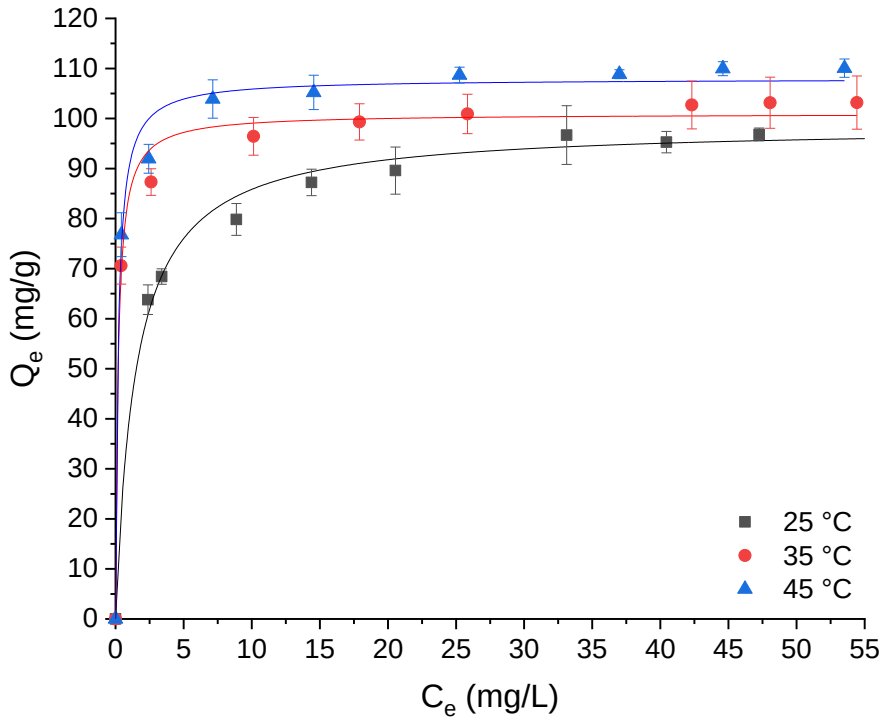

Figura 25. Ajustes no lineales del modelo de Langmuir evaluados a 25°C, 35°C y 45°C

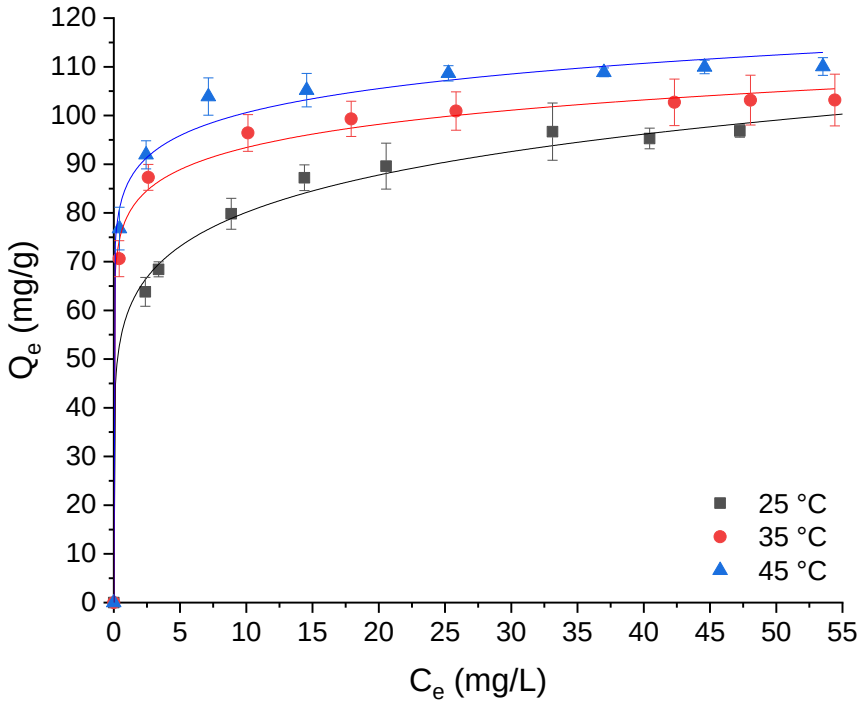

Figura 26. Ajustes no lineales del modelo de Freundlich evaluados a 25°C, 35°C y 45°C

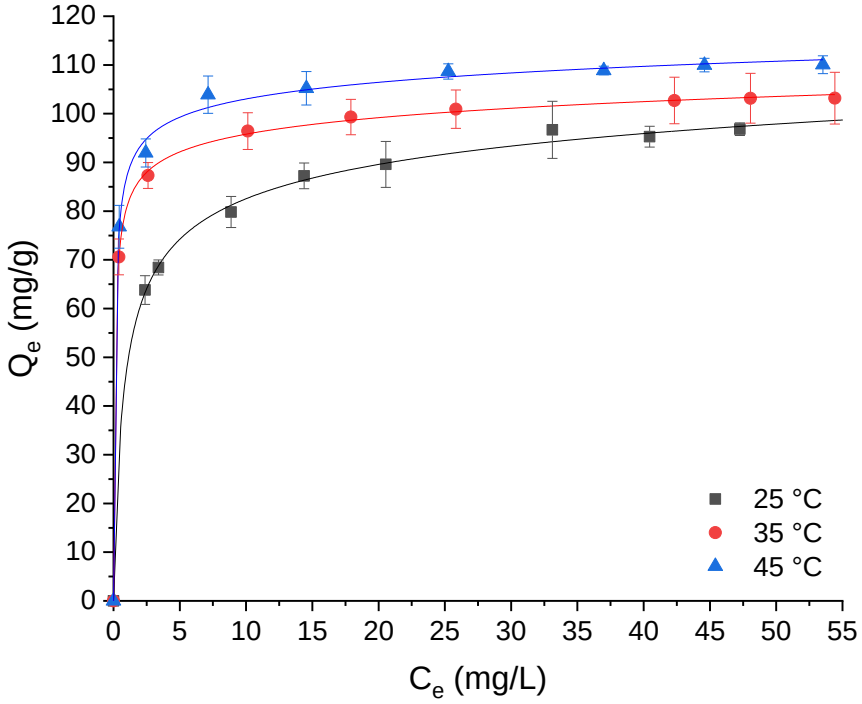

Figura 27. Ajustes no lineales del modelo de Redlich-Peterson evaluados a 25°C 35°C y 45°C

Tabla 14. *Parámetros obtenidos de los ajustes no lineales para los isotermas de adsorción.*

	Temperaturas		
Modelos de isotermas Langmuir	**25°C**	**35°C**	**45°C**
$\mathbf{Q_{max}}$	98.568±1.357	100.937±1.340	107.938±1.493
$\mathbf{K_L}$	0.674±0.068	5.180±0.812	5.118±0.838
$\boldsymbol{\chi^2}$	6.881	10.743	12.935
$\mathbf{r^2}$	0.993	0.992	0.991
Freundlich			
$\mathbf{K_f}$	59.163±1.638	79.199±1.598	85.784±2.013
n	7.592±0.497	13.931±1.247	14.463±1.615
$\boldsymbol{\chi^2}$	4.840	5.799	9.667
$\mathbf{r^2}$	0.995	0.995	0.993
Redlich-Peterson			
$\boldsymbol{a}$	133.886±29.012	1069.885±111.385	1062.821±253.661
$\boldsymbol{b}$	1.811±0.486	12.245±1.403	11.207±2.950
$\boldsymbol{\beta}$	0.924±0.014	0.956±0.003	0.960±0.008
$\boldsymbol{\chi^2}$	1.471	0.419	2.895
$\mathbf{r^2}$	0.998	0.999	0.998

3.6.1. Análisis general de los ajustes de los modelos e interpretación

Los resultados presentados en la **Tabla 14** muestran que los coeficientes de determinación (r^2) son mayores a 0.99, indicando que en general los datos experimentales presentan un buen ajuste a los diferentes modelos de la isotermas.

Para el modelo de Langmuir el $\mathbf{Q_{max}}$ se incrementó con el aumento de la temperatura desde 98.57 para 25 °C hasta 107.94 a 45 °C, de manera similar, los valores de $\boldsymbol{K_L}$ pasaron de 0.67 (25 °C) a 5.18 (45 °C). El parámetro $\boldsymbol{K_L}$ está relacionado con la fuerza del enlace entre el adsorbato (tartrazina) y la superficie del adsorbente (compósito) [11], lo que sugiere un aumento de la fuerza de la unión entre la tartrazina y el sorbente al incrementar la temperatura. Wan *et al.* (2010) estudiaron la adsorción de tartrazina en perlas de un compósito quitosano-bentonita y encontraron resultados similares del efecto de la temperatura.

En la **Tabla 15** se compara la capacidad de adsorción obtenida en este estudio con otros adsorbentes, demostrando que el compósito quitosano-bentonita es un adsorbente con gran potencial para la remoción de tartrazina. Wan *et al.* (2010), estudiaron la adsorción de tartrazina con el mismo compósito, empleando quitosano de peso molecular medio y obtuvieron una mayor capacidad de adsorción. Según Neira *et al.* (2011), cuando se emplea quitosano de peso molecular medio se favorece el intercambio en el espacio interlaminar de la arcilla, aumentando el espaciado basal e incrementando la cantidad de sitios activos, lo cual mejora el proceso de adsorción [5]. Las propiedades físicas, químicas y biológicas, del

compósito dependen de los reactivos de síntesis, el método y condiciones de preparación [26].

Tabla 15. Capacidades de adsorción de tartrazina sobre diferentes materiales adsorbentes.

Adsorbente	Capacidad de adsorción (Q_{max}, mg/g)	Referencia
Plumas de gallina	0.074	[25]
Quitina	30	[27]
Quitosano	350	[27]
amberlite IRA-900	49.9	[28]
amberlite IRA-910	50	[28]
Carbón Activado	90.9	[29]
Polianilina compuesta de una nanocapa	2.47	[30]
Bentonita recubierta de Quitosano entrecruzado	294.1	[11]
Compósito quitosano-bentonita (45 °C)	107.94	Presente trabajo

Con las constantes de Langmuir determinadas a las diferentes temperaturas se calculó el factor de separación (R_L) según la metodología propuesta por Hall *et al.* (1966), este parámetro es una constante adimensional que indica la naturaleza de la adsorción, dependiendo del valor obtenido tal como se muestra en la **Tabla 16**. El rango del factor de separación para este estudio varía entre 0.121-0.0184, por lo tanto, la adsorción de tartrazina sobre el compósito quitosano-bentonita es favorable [31].

Tabla 16. Naturaleza de la adsorción según el modelo de Langmuir, Adaptado de Dada *et al.* (2012) [32].

R_L	Naturaleza de la adsorción
$R_L>1$	No favorable
$R_L=1$	Lineal
$0 < R_L >1$	Favorable
$R_L=0$	Irreversible

En el caso de los ajustes al modelo de Freundlich a las tres temperaturas, los resultados señalan que el termino *n* aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Al igual que en el modelo Langmuir, la factibilidad de la remoción de tartrazina se confirmó al analizar el valor del término 1/n del modelo de Freundlich, el cual fue de 0.132, 0.0718 y 0.0692 para las temperaturas de 25, 35 y 45 °C, respectivamente. Los valores de 1/n entre 0 y 1 indican que el proceso de adsorción de tartrazina en el compósito se favorece con el aumento de la temperatura [33]. Asimismo, el valor de K_f está relacionado con la capacidad de adsorción del compósito se incrementó con la temperatura, al igual que el $\mathbf{Q}_{max}$ de modelo de Langmuir, lo que señala una favorabilidad en la remoción del colorante con aumentos de la temperatura para este material.

El modelo de Redlich-Peterson está basado en los modelos de Langmuir y Freundlich y el mecanismo de adsorción es un hibrido y no sigue las suposiciones de una adsorción monocapa [34]. Este modelo depende de tres parámetros *a, b y* β donde el modelo se simplifica a la ecuación de Henry cuando β =0, el modelo se convierte en Langmuir cuando β =1 y por último, el modelo se comporta como el de Freundlich cuando *a* y *b* >>1 y β =1 [34]. De acuerdo a los resultados presentados en la **Tabla 14**, los valores de los parámetros *a* y *b* son mayores de 1, especialmente el término *a*, y se puede decir que el exponente β se aproxima a 1, lo que indica que el modelo de Redlich-Peterson se acerca al modelo de Freudlich.

Teniendo en cuenta que el modelo de Freundlich supone que la adsorción es multicapa, las moléculas adsorbidas adyacentes interactúan, la superficie del adsorbente es heterogénea y la adsorción es reversible [34]. Se puede considerar que este modelo es adecuado para predecir el proceso de adsorción de tartrazina sobre los compósitos de quitosano-bentonita.

3.7. Termodinámica

La contante K_0 se determinó mediante la metodología descrita por Khan *et al.* (1987), graficando $Ln(Q_e/C_e)$ vs C_e a las diferentes temperaturas evaluadas, ajustando los datos a un modelo lineal, donde el intercepto determina el valor de K_0 [35].

Una vez obtenidos los valores de la constante K_0 se calculó el cambio de entalpia (ΔH) y entropía (ΔS) mediante la ecuación de Van't Hoff (**ecuación 8**), donde se graficó $Ln(K_0)$ vs 1/T, tal como se muestra en la **Figura 28**. El intercepto y la pendiente de la linealización representan $\Delta S/R$ y $-\Delta H/R$ respectivamente en donde *R* es la constante de los gases ideales y tiene un valor de 0.008314 $kJmol^{-1}K^{-1}$. Todos los valores obtenidos se resumen en la **Tabla 17**.

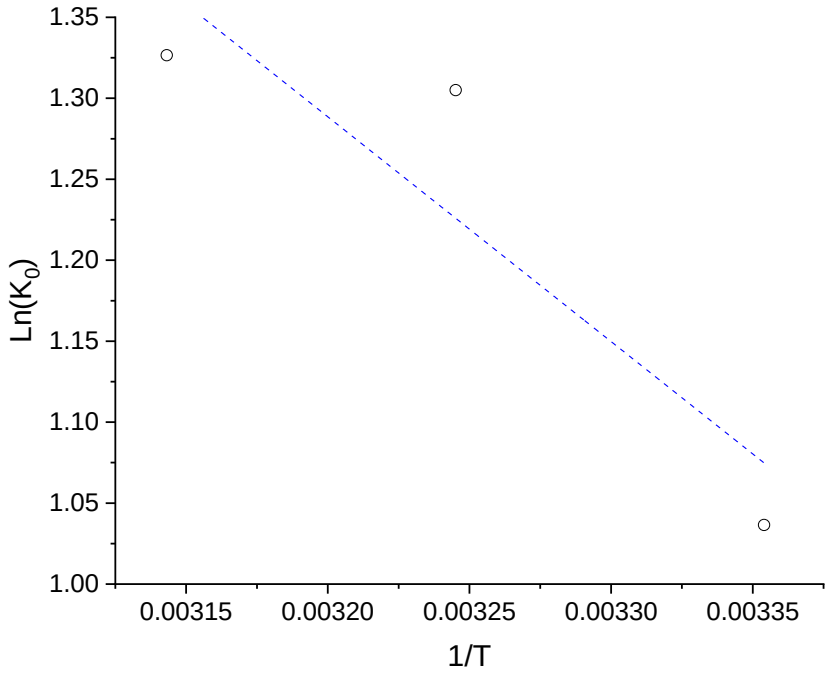

Figura 28. Linealización para la obtención de la entropía y la entalpia

Tabla 17. Valores de los parámetros termodinámicos.

Parámetros	Temperatura		
	25 °C	35 °C	45°C
K_0	2.819	3.688	3.768
ΔH (kJ/mol)		11.546	
ΔS (kJ/mol)		0.0476	
ΔG(kJ/mol)	-2.646	-3.122	-3.598
r^2		0.82	

El valor positivo de *ΔH* indica que el proceso es endotérmico y se encuentra en el rango típico para procesos de fisisorción que se da entre 2.1 y 20.9 kJ/mol [36, 37]. La entropía positiva indica un aumento en el desorden del sistema con el aumento de temperatura [37], mientras que los valores negativos de *ΔG* indican adsorción espontánea del colorante sobre el compósito en el rango de 25 °C a 45 °C. Considerando que tanto el *ΔH* como el *ΔS* son positivos se puede concluir que las fuerzas que conducen el proceso de adsorción de tartrazina sobre los compósitos de quitosano bentonita son efectos entrópicos en vez de cambios entalpicos [2]

3.8. Adsorción de tartrazina en una muestra de agua residual no domestica (ARnD)

Los ensayos de adsorción se realizaron en una muestra de agua residual proveniente de una industria de alimentos local, que contenía los colorantes tartrazina, amarillo sunset y azúcar principalmente. Para la verificación de la presencia de ambos colorantes se realizó un barrido en el espectro UV-VIS y posteriormente una deconvolución como se observa en la **Figura**

29, ya que en el espectro de la muestra inicial de ARnD se observa un hombro perteneciente al amarillo sunset cercano a 480 nm. Se realizaron mediciones de patrones de tartrazina y amarillo sunset, para comparar con los picos de máxima absorción (λ_{max}) de ambos colorantes obtenidos mediante la deconvolución para la muestra de ARnD y los espectros de los patrones.

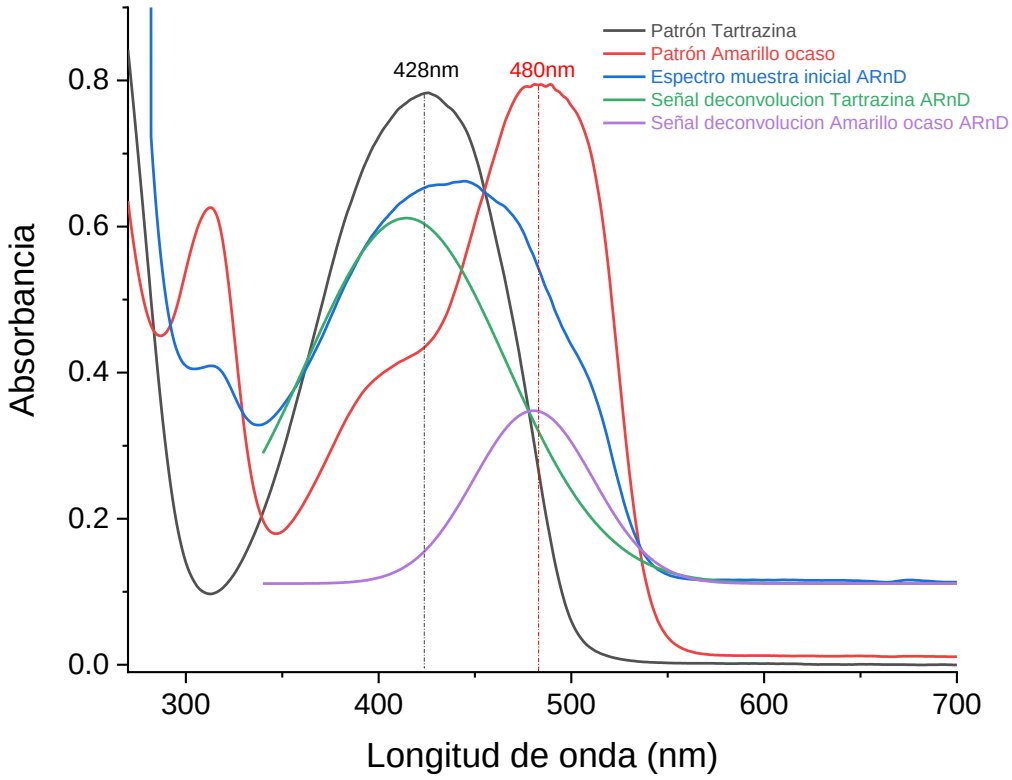

Figura 29. Espectro UV-VIS de una solución de tartrazina, amarillo sunset y la muestra inicial de ARnD con su deconvolución.

Como se observa en la **Figura 29** el espectro de la muestra de ARnD tiene una señal amplia de mayor ancho a media altura FWHM (Full Width at Half Maximum) por sus siglas en inglés y pronunciada entre 350-540 nm, debido a que el espectro de la muestra de ARnD es el resultado de la sobreposición de las señales de tartrazina y amarillo sunset, dentro de este rango de longitudes de onda se encuentran las $\boldsymbol{\lambda_{max}}$ para cada colorante. En la **Tabla 18** se muestran las absorbancias medidas a λ_{max} de cada colorante durante el proceso.

Tabla 18. Seguimiento de la tartrazina y amarillo sunset durante la adsorción de la muestra de ARnD.

Tiempo (min)	Absorbancia	
	λ=428 nm	λ=480 nm
0	0.652	0.538
5	0.293	0.278
20	0.114	0.126
40	0.056	0.063
60	0.026	0.036
80	0.018	0.023
100	0.012	0.018
120	0.005	0.011

En la **Figura 30** se muestra el seguimiento de los espectros UV-VIS de la muestra de ARnD durante el tiempo de adsorción y en la **Figura 31** se muestran las deconvoluciones realizadas a cada espectro, con el fin de observar el comportamiento de cada colorante durante la adsorción.

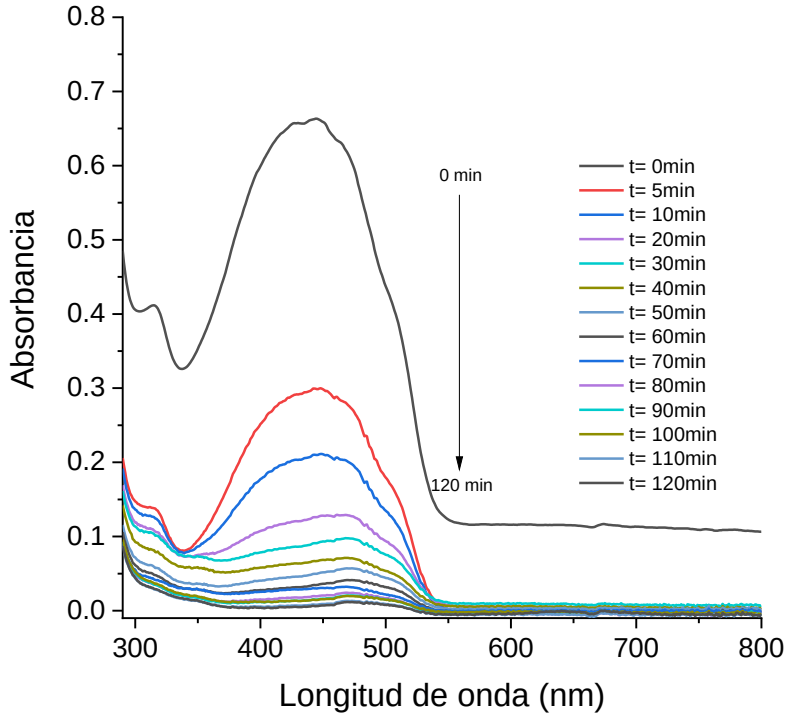

Figura 30. Seguimiento de los espectros para la muestra de ARnD durante la adsorción.

.

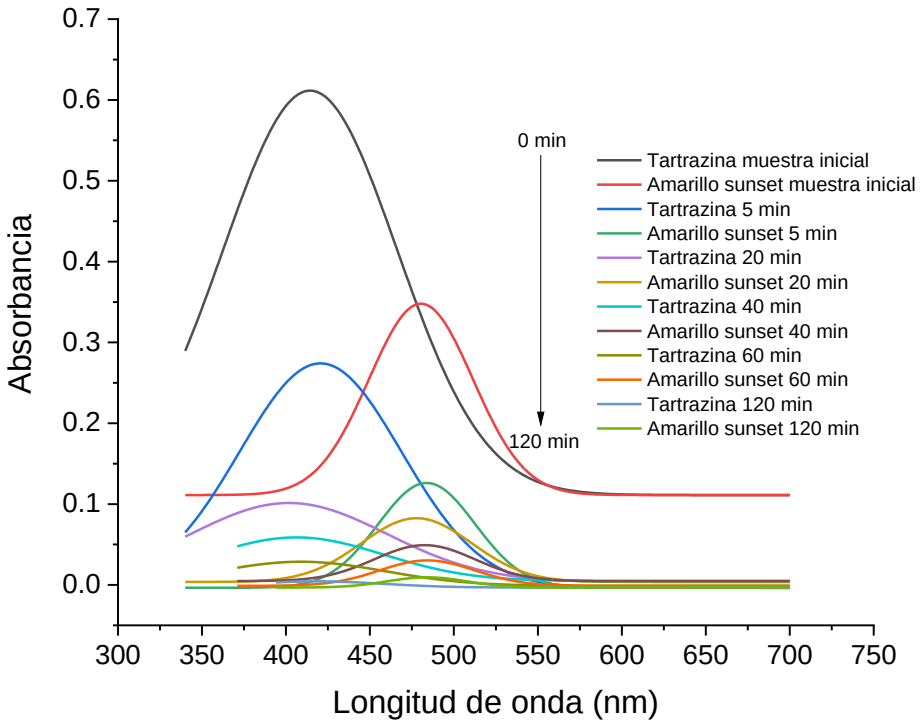

Figura 31. *Seguimiento de tartrazina y amarillo sunset mediante deconvoluciones de cada espectro de la muestra de ARnD durante la adsorción.*

Las remociones de tartrazina y amarillo sunset después de las 2 horas fueron de 99.36% y 98.62% respectivamente. El amarillo sunset al igual que la tartrazina es un colorante azoico de tipo aniónico [38], por lo que el compósito quitosano-bentonita remueve ambos colorantes, y no es selectivo para un tipo específico de colorante.

En la **Figura 32** muestra el ARnD antes y después de la adsorción, donde se aprecia un cambio de color pasando de una tonalidad naranja a incolora, corroborando así la remoción de tartrazina y amarillo sunset (colorantes aniónicos de tipo azoico), sobre el compósito quitosano-bentonita.

Figura 32. Muestra de ARnD antes y después de la adsorción

Los resultados obtenidos de demanda biológica de oxígeno (DBO_5) y demanda química de oxígeno (DQO), antes y después de la adsorción para el tratamiento del ARnD, se resumen en la **Tabla 19**. La reducción de DBO_5 y DQO fue baja (<3%), sin embargo, la decoloración obtenida fue superior al 98% tras la adsorción, lo que indica que el compósito es afín a los colorantes, pero no a las otras sustancias presentes en la muestra como los azucares, saborizantes y conservantes, que aportan valores de elevados DBO_5 y DQO. A pesar del ligero descenso de ambos parámetros, el cambio de color del agua residual fue considerable, el cual pasó de un color amarillo intenso a translucido (**Figura 32**), lo que hace a la muestra menos contaminante, dado que la remoción de color de la solución permitiría procesos fotosintéticos en la ARnD en tratamiento de depuración. Un estudio realizado Banerjee S. and Dastidar M (2005) encontró que la DBO_5 y DQO disminuyen con la remoción del colorante azul de metileno [39], que al igual que la tartrazina es un colorante orgánico.

Tabla 19. Medición de DBO_5 y DQO antes y después de la adsorción para la muestra de ARnD

	Muestra sin tratar	Muestra tratada
DBO_5 (mg O_2/L)	2902.39	2872.89
DQO (mg O_2/L)	5114.10	5008.65

3.9. Conclusiones

El presente trabajo tuvo como finalidad estudiar la remoción de tartrazina mediante un proceso de adsorción haciendo uso del compósito quitosano-bentonita como adsorbente, el cual se caracterizó química y estructuralmente, confirmando la incorporación de quitosano en el espacio interlaminar de la arcilla, el aumento de la relación de quitosano-bentonita durante la síntesis hace que se incorpore mayor cantidad de biopolímero, dando como

resultado un incremento de sitios activos y un aumento del espaciado basal pasando de 12.8Å a 18.8Å para la Bent-Na y el compósito quitosano-bentonita respectivamente.

El estudio de las variables de adsorción de tartrazina sobre el compósito quitosano-bentonita, permitió determinar los valores de operación de los diferentes parámetros. Para el pH el rango de trabajo está entre 3-4 ya que a condiciones acidas el grupo aniónico de la tartrazina ($-SO_3$) se ve atraído por el grupo amino (NH_3^+). Para la agitación se encontró que a velocidades mayores de 250 rpm la remoción de tartrazina no se veía afectada y a tiempos de contacto mayores a 60 minutos el sistema empezaba a entrar en equilibrio

La metodología de superficie de respuesta permitió determinar que cuando la carga de adsorbente es mayor a 0.36 g/L y la concentración del colorante es inferior a 23.5 mg/L se alcanzan remociones cercanas al 100%.

El análisis de las isotermas y termodinámico permitió determinar que la adsorción de tartrazina sobre el compósito quitosano-bentonita se favorece con el incremento de temperatura siendo un proceso endotérmico y se estableció que el sistema es un proceso de fisisorción.

En los ensayos de adsorción realizados a la muestra de agua residual no doméstica, se encontró que la remoción de tartrazina fue de 99.363% y para el colorante amarillo sunset fue del 98.616%, el cual tiene características similares a la tartrazina. Por lo tanto, el compósito puede utilizarse en el tratamiento de colorantes aniónicos y de tipo azoico.

En este estudio se demostró el potencial del compósito quitosano-bentonita en la remoción de tartrazina sobre muestras preparadas en laboratorio y en una muestra de ARnD, la cual es una matriz compleja que contenía otro colorante y azúcar principalmente, concluyendo que el adsorbente estudiado es un material adecuado para el tratamiento de vertimientos coloreados.

3.10. Recomendaciones

Debido al potencial que tiene el compósito quitosano-bentonita como adsorbente, es importante conocer todas las variables que puedan afectar la adsorción, por lo que se recomienda realizar el estudio cinético del sistema, además de evaluar el adsorbente con otros colorantes, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio.

Dado que el compósito quitosano-bentonita se adecuo mediante un proceso de molienda y tamizado por malla 100 (tamaño inferior a 149.9 µm), limita su uso a procesos por lotes ya que se requiere una etapa de filtración final para separar el material adsorbente. Por tanto, para poder utilizar este adsorbente en procesos continuos, se propone que este material esté soportado sobre diversos materiales como el alginato para su uso en columnas empacadas.

Se recomienda realizar los espectros FT-IR de tartrazina para posteriores estudios, con el fin de observar los picos característicos de este colorante y de esta manera corroborar su incorporación en el compósito

Se recomienda realizar ensayos de desorción con el fin de evaluar la posibilidad de reutilizar el adsorbente.

Se recomienda sintetizar el compósito con quitosano de diferentes pesos moleculares y diferentes agentes reticulantes, ya que la síntesis es una de las etapas más importantes del proceso, debido a que las propiedades del adsorbente dependen del método de preparación.

Bibliografía

1. Silva, S., et al., *Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites*, in *Infrared spectroscopy—materials science, engineering technology*. 2012. p. 43-62.
2. Liu, Q., et al., *Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite.* International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 1129-35.
3. Zhang, L., et al., *Crosslinked quaternized chitosan/bentonite composite for the removal of Amino black 10B from aqueous solutions.* International Journal of Biological Macromolecules, 2016. **93**: p. 217-225.
4. Brown, G., *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Vol. 5. 1982: The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
5. Neira, G., A. Pinilla, and J. Henao, *Chitosan-modified bentonitic clay for biodegradable composite materials.* Dyna, 2011. **78**(167): p. 59-65.
6. Tuesta, E., et al., *Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes.* Revista de la Sociedad Química del Perú, 2005. **71**: p. 26-36.
7. Li, B., et al., *Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde.* Marine drugs, 2013. **11**: p. 1534-1552.
8. Gierszewska, M., E. Jakubowska, and E. Olewnik-Kruszkowska, *Effect of chemical crosslinking on properties of chitosan-montmorillonite composites.* Polymer Testing, 2019. **77**.
9. Salcedo, I., *Nanocomposites de quitosano y montmorillonita como protectores de la permeabilidad celular de oxitetraciclina*. 2014, Universidad de Granada: Granada-España.
10. Gobara, M. and A. Baraka, *Tartrazine solution as dosimeter for gamma radiation measurement.* International Letters of Chemistry, Physics Astronomy, 2014. **14**: p. 106-118.
11. Wan Ngah, W., N. Ariff, and M. Hanafiah, *Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions.* Water, Air, and Soil Pollution, 2010. **206**: p. 225-236.
12. Malviya, R., et al., *Fabrication and Characterization of Chitosan-Tamarind Seed Polysaccharide Composite Film for Transdermal Delivery of Protein/Peptide.* Polymers, 2021. **13**: p. 1531.
13. Ngwabebhoh, F., A. Erdem, and U. Yildiz, *Synergistic removal of Cu (II) and nitrazine yellow dye using an eco-friendly chitosan-montmorillonite hydrogel: Optimization by response surface methodology.* Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(29).
14. Macias, I., G. Giraldo, and N. Sanabria, *Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent.* Scientific World Journal, 2018. **2018**.
15. Flores, A., *Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano*. 2015, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí, México.
16. Mendoza, L.H., *A theoretical study of chemical reactivity of tartrazine through DFT reactivity descriptors.* Journal of the Mexican Chemical Society

2014. **58**: p. 416-423.
17. Oancea, P. and V. Meltzer, *Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H 2 O 2 in aqueous solution.* Chemical Papers, 2014. **68**: p. 105-111.
18. Oancea, P. and V. Meltzer, *Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013. **44**: p. 990-994.
19. Otavo , R., N. Sanabria, and G. Giraldo, *Tartrazine Removal from Aqueous Solution by HDTMA-Br-Modified Colombian Bentonite.* Scientific World Journal, 2019. **2019**.
20. Miller, J. and J.C. Miller, *Métodos de calibración en análisis instrumental: regresión y correlación*, in *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 2012, Prentice Hall. p. 111-156.
21. Bhatnagar, A. and A. Jain, *A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water*. Journal of Colloid Interface Science 2005. **281**: p. 49-55.
22. Gupta, S. and B. Babu. *Economic feasibility analysis of low cost adsorbents for the removal of Cr (VI) from waste water*. in *Proceedings of International Convention on Water Resources Development and Management, BITS Pilani*. 2008. Citeseer.
23. Mittal, A., V. Thakur, and V. Gajbe, *Adsorptive removal of toxic azo dye Amido Black 10B by hen feather.* Environmental Science Pollution Research 2013. **20**: p. 260-269.
24. Bazgir, A., et al., *Modeling of azo dyes adsorption on magnetic NiFe 2 O 4/RGO nanocomposite using response surface methodology*. Journal of Environmental Health Science

Engineering

2019. **17**: p. 931-947.
25. Mittal, A., L. Kurup, and J. Mittal, *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**: p. 243-248.
26. Devi, N. and J. Dutta, *Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application.* International Journal of Biological Macromolecules, 2017. **104**: p. 1897-1904.
27. Dotto, G., M. Vieira, and L. Pinto, *Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**: p. 6862-6868.
28. Wawrzkiewicz, M. and Z. Hubicki, *Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**: p. 502-509.
29. Gautam, R., et al., *Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of Lantana camara: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**: p. 79-88.
30. Ansari, R., B. Mohammad, and F. Ali, *Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions.* Journal of Polymer Research, 2011. **18**: p. 1931-1939.
31. Hall, K.R., et al., *Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions.* Industrial Engineering Chemistry Fundamentals

1966. **5**: p. 212-223.

32. Dada, A., et al., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk.* Journal of Applied Chemistry, 2012. **3**: p. 38-45.
33. Ismadji, S., F. Soetaredjo, and A. Ayucitra, *Clay materials for environmental remediation*. 2015: Springer.
34. Gimbert, F., et al., *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis.* Journal of hazardous materials, 2008. **157**: p. 34-46.
35. Khan, A. and R. Singh, *Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H+, Na+ and Ca2+ forms.* Colloids Surfaces

1987. **24**: p. 33-42.
36. Sahnoun, S. and M. Boutahala, *Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: kinetics and equilibrium studies.* International journal of biological macromolecules, 2018. **114**: p. 1345-1353.
37. Vieira, M., et al., *Azo dyes adsorption in fixed bed column packed with different deacetylation degrees chitosan coated glass beads.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**: p. 3233-3241.
38. Ghoneim, M., H. Desoky, and N. Zidan, *Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions.* Desalination, 2011. **274**: p. 22-30.
39. Banerjee, S. and M. Dastidar, *Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics.* Bioresource technology, 2005. **96**: p. 1919-1928.