

**ÁREA INGENIERÍA QUÍMICA Y
CIENCIAS AMBIENTALES
TRABAJOS COMPLETOS**

ÍNDICE

01TCQA - Análisis exergetico y ambiental para el secado de pulpa de zapallo.....	359
02TCQA - Análisis exergo-ecológico y de ciclo de vida (LCA) para el proceso de pirólisis de 12 biorresiduos.....	366
03TCQA - Comparación de eficiencias teóricas y rendimientos térmicos experimentales en tres prototipos de destiladores solares	373
04TCQA - Construcción de un colector solar experimental con materiales reciclados para calentamiento de agua.....	385
05TCQA - Estudio del proceso de recuperación de agua a partir de salmueras en un destilador solar.....	394
06TCQA - Una contribución al impacto hidrológico cero: zanjas rellenas de agregados.....	401
07TCQA - Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar	411
08TCQA - Cambio climático. Una mirada desde la Lexicometría.	420
09TCQA - Análisis de costos en la industrialización de alfalfa para promover el aumento del área cultivada como acción para mitigar la Emergencia Ambiental de la Cuenca del Morro.	427
10TCQA - Embalse El Nihuil: Características hidroquímicas, macro y microflora acuática y estado trófico.....	436
11TCQA - Fabricación de morteros de cemento con sustitución parcial de carozo de oliva.	446
12TCQA - Biomateriales constructivos: Reutilización de cáscaras de naranja con micelio de <i>Pleurotus ostreatus</i>	452
13TCQA - Evaluación térmica y espectrofotométrica de materiales compuestos elaborados a partir de raquis de palma africana y resina termoplástica.	459
14TCQA - Estudio cinético de la pirólisis lenta de bio-residuos de membrillo antes y después de la extracción de pectina.....	465
15TCQA - Ensayos a escala laboratorio del alcohol bencílico como trazador químico para futuras aplicaciones en la industria petrolera.....	478
16TCQA - Ensayos de barridos dinámicos para incrementar la recuperación de petróleo con diferentes fluidos desplazantes.....	488
17TCQA - Estudios reológicos de polímeros lineales, asociativos y sus mezclas para su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo.....	500
18TCQA - Cristalización isotérmica de poli(ϵ -caprolactona) PCL, en copolímeros ramificados	513
19TCQA - Calibración del proceso de molienda de maíz bajo el enfoque de modelado por elementos discretos.....	521
20TCQA - Estudio de las curvas de adsorción en una columna de lecho fijo.....	531
21TCQA - Reconciliación No lineal de Datos Robusta con incertidumbre paramétrica y mediciones no gaussianas.....	537
23TCQA - Evaluación de la incidencia de las fases de la digestión anaerobia en la degradación de bisfenol A y sildenafil	548

24TCQA - Optimización mediante dFBA de la producción de lípidos en cultivo batch alimentado a partir de <i>Rhodospiridium toruloides</i>	555
26TCQA - Diseño de redes de sensores para observabilidad de procesos químicos no lineales ...	565
27TCQA - Localización óptima de sensores para estimación de estados en procesos químicos ...	573
28TCQA - Recubrimientos precursores del componente mineral óseo obtenido por deposición electroforética.	581
29TCQA - La respuesta de la comunidad de barros activados ante la presencia de Cloruro de Benzalconio se relaciona con el tiempo de exposición al desinfectante	588
30TCQA - Proceso combinado de electrocoagulación y electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales de la industria pesquera.	595
31TCQA - Remoción de cianobacterias mediante tratamientos convencionales de potabilización.	603
32TCQA - Inactivación de una peroxidasa comercial por peróxido de hidrógeno.	615
33TCQA - Soporte de carbón activado diseñado para el transporte de dacarbazina: dependencia de la adsorción con el pH.	622
34TCQA - Síntesis, caracterización y evaluación de la remoción de Arsénico en matrices de quitosano con hierro.....	630
35TCQA - Colorimetría mediante imágenes digitales para el monitoreo en campo de la eficiencia de la etapa floculación-filtración de una planta de remoción de arsénico.....	637
36TCQA - Adsorbente eco-compatible de PVA/quitosano para la remoción de colorantes sintéticos: Estudio del equilibrio, cinética de adsorción y estabilidad	643
37TCQA - Evaluación de adsorción del colorante Rojo Reactivo 195 mediante ensayos batch y dinámicos usando matriz biocompuesta de quitosano/pellet de alúmina.....	655
38TCQA - Secuestro de Cu^{2+} por matrices poliméricas de alginato: propiedades reológicas y estudio de eficacia	667
39TCQA - Relevancia de la morfología de la superficie de la sílica en la adsorción del fármaco ampyra.	672
40TCQA - Síntesis de 5-hidroximetilfurfural a partir de melaza de remolacha sintética mediante tratamiento hidrotermal asistido por microondas	681
41TCQA - Isótopos Estables de Carbono como Proxy de Estrés Hídrico: Tendencias en Vides de Mendoza.....	691
42TCQA - Valoración de la calidad nutricional de ensilados de sorgo elaborados por productores familiares de la localidad de Vaqueros (Salta, Argentina).....	700
43TCQA - Nano y microfibras orientadas funcionalizadas con aceite esencial de <i>Mentha piperita</i>	707
44TCQA - Gestión integrada del agua en la puna salteña.....	714
45TCQA - Gestión de sustancias y residuos peligrosos en la universidad.....	723
46TCQA - Ensayos con rociado térmico de aluminio por arco eléctrico en la pintura naval.	730

36TCQA - Adsorbente eco-compatible de PVA/quitosano para la remoción de colorantes sintéticos: Estudio del equilibrio, cinética de adsorción y estabilidad

Eco-compatible PVA/chitosan adsorbent for the removal of synthetic dyes: Study of equilibrium, adsorption kinetics and stability

John Pérez-Calderón¹, Diego Alejandro Marín-Silva¹, Noemí Zaritzky^{1,2}, Adriana Pinotti^{1,2}.

1. Centro de I&D en Criotecnología de Alimentos-CONICET-Fac. Cs. Exactas UNLP, CIC-PBA. 2. Departamento de Ingeniería Química- Fac.de Ingeniería-UNLP.

lic.john.pecal@gmail.com; jperezcalderon@ext.ing.unlp.edu.ar

Resumen

El uso de adsorbentes eco-compatibles para la remoción de colorantes es un tema de interés. En este trabajo se utilizaron dos polímeros biodegradables para la formulación de un material adsorbente: alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (QS). El PVA permite formular materiales con buenas propiedades estructurales mientras el QS es un polielectrolito-catiónico con capacidad para captar contaminantes. El objetivo consistió en desarrollar una película híbrida PVA/QS con propiedades adsorbentes. Con el propósito de mejorar la estabilidad se sometió el material a un proceso de curado térmico (160°C-1h). Se testeó el material con un efluente real de agua residual logrando una reducción del 59,1% de la DQO. Se estudió la adsorción del azo-colorante Naranja Acido 7 (NA7) a partir de ensayos batch; el pH de máxima adsorción fue 4,0, corroborando que el proceso de reticulación confirió estabilidad física al material al trabajar en condiciones ácidas. Se evaluó la isoterma de adsorción siendo el modelo de Langmuir el que mejor ajustó, con una capacidad máxima de adsorción de 854,6 mg/g. Asimismo, el modelo cinético de MSR-DCK presentó el mejor ajuste a los datos experimentales. El protocolo de curado condujo a la reticulación de la matriz polimérica aumentando su estabilidad. A partir de los ensayos de adsorción se comprobó la eficiencia del material como adsorbente de colorantes.

Palabras clave: Bio-adsorbentes, películas híbridas, quitosano, PVA, colorantes sintéticos

Abstract

The use of eco-compatible adsorbents for the removal of dyes is a relevant topic. In this work, two biodegradable polymers were used for the formulation of an adsorbent material: polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (QS). PVA allows the formulation of materials with good structural properties, while QS is a cationic polyelectrolyte with the ability to capture pollutants. The objective was to develop a hybrid PVA/QS film with adsorbent properties. In order to improve stability, the material was subjected to a thermal curing process (160°C-1h). The material was tested with real wastewater achieving a reduction by 59.1% in the COD. Acid Orange 7 (NA7) adsorption was studied using batch tests; pH = 4.0 was defined as a condition of maximum adsorption, corroborating that the crosslinking process conferred the material physical stability under acidic conditions. The adsorption isotherm was evaluated, the Langmuir model being the one that best fit, with a maximum adsorption capacity of 854,6 mg/g. Likewise, the MSR-DCK equation was the kinetic model that best fit the experimental data. The curing protocol led to the crosslinking of the polymeric matrix increasing its stability. From the adsorption tests, the efficiency of the material as a dye adsorbent was verified.

Keywords: Bio-adsorbents, hybrid films, chitosan, PVA, synthetic colorants

1. Introducción

Una de las causas de la contaminación del agua es la disposición o vertido de colorantes sintéticos. Actualmente, existe una gran variedad de actividades, como la industria textil que los utilizan. Anualmente se producen alrededor de 700.000 t de colorantes en todo el mundo (Almeida y Corso, 2019). El uso

extensivo de estos compuestos genera un gran volumen de efluentes. En el caso de la industria textil, se estima que anualmente se vierten alrededor de 280.000 t de colorantes a los cuerpos de agua receptores de efluentes, los cuales se caracterizan por tener un tratamiento de depuración mínimo o nulo (Yaseen y Scholz, 2019).

La presencia de colorantes sintéticos en el agua genera condiciones altamente tóxicas para los organismos acuáticos y los seres humanos. Estos compuestos son recalcitrantes siendo estables en condiciones de temperatura elevada (calor), luz y presencia de microorganismos. Por lo tanto, la mayoría de los colorantes no son biodegradables y su eliminación es difícil (Mijinyawa y col., 2022). La contaminación de los cuerpos de agua debido a la presencia de colorantes sintéticos es un reto para el tratamiento eficiente de estos recursos naturales. Dentro de los colorantes sintéticos se encuentran los azoicos que se caracterizan por poseer grupos azo ($-N=N-$) que son cromóforos, además de tener en su estructura grupos sulfonatos ($-SO_3^-$), cuya presencia imparte características aniónicas a la molécula.

La adsorción es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de este tipo de efluentes. La actual tendencia es generar materiales adsorbentes alternativos a los habituales. Consecuentemente, la síntesis de materiales a base de polímeros biodegradables (bioadsorbentes) constituye un prometedor campo de investigación en la generación de materiales sostenibles y ecocompatibles (Crini, 2006).

Los bioadsorbentes pueden ser formulados a partir de la mezcla de más de un polímero biodegradable. En este contexto el uso del quitosano (QS) y el alcohol polivinílico (PVA) permite la generación de matrices híbridas (esponjas, esferas, membranas o películas, entre otras). El QS es un biopolímero natural biodegradable y no tóxico que se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina, la cual se extrae de residuos de crustáceos. La presencia de grupos aminos (NH_2) le confiere un carácter de polielectrolito catiónico natural, característica importante para la remoción de contaminantes aniónicos. Recientemente se ha publicado revisiones denotando que películas de QS son una excelente alternativa para la remoción de colorantes, debido a que estos materiales poseen características fisicoquímicas superiores a las escamas de QS, además de ser su aplicación más práctica (Mijinyawa y col., 2022).

Por otro lado, el PVA es un polímero sintético biodegradable, soluble en agua que permite formular materiales con excelentes propiedades estructurales esenciales en el desarrollo de biosorbentes. Películas formuladas únicamente con QS presentan alto grado de hinchamiento generando materiales con pobre resistencia mecánica en medio acuoso. Por esta razón la mezcla con PVA permite obtener películas adsorbentes con mejores propiedades relacionadas con su hinchamiento y solubilidad en agua. El PVA permite controlar estas propiedades usando reacciones o protocolos físicos de reticulación.

Los grupos hidroxilo libres del PVA interactúan con las cadenas del QS y en especial con los grupos amino y/o hidroxilo generando mayor estabilidad del compuesto (Bispo y col., 2010; Habiba y col., 2017b; Hedayatyanfard y col., 2019). La pérdida de peso por solubilización del material en agua se debe a la fracción de PVA, razón por la cual el principal reto en el desarrollo de bioadsorbentes formulados con PVA consiste en mejorar esta propiedad. Entre las alternativas para superar este inconveniente se encuentran la reticulación química y/o estabilización térmica. Estos tratamientos conllevan a que el hinchamiento y la solubilidad del material disminuyan al mismo tiempo que se mejora la resistencia química y mecánica reforzando la estabilidad de las estructuras (Bolto y col., 2009). Pérez-Calderón y col. (2021) estudiaron el proceso de reticulación física de películas de PVA/QS a partir de diferentes protocolos de curado térmico variando la temperatura y el tiempo; con los resultados obtenidos se puede indicar que la matriz híbrida de PVA/QS sometida a un protocolo de 160°C durante 1 hora resultó la más adecuada para su uso como material adsorbente de colorantes sintéticos. Esta afirmación se sustenta en su comprobada estabilidad mecánica, física y química debido a que no se solubilizó en el medio acuoso logrando altos porcentajes de remoción (>90 %).

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Obtener una película híbrida de PVA/QS usando la técnica de secado por moldeo y someterla a un proceso de reticulación física (curado térmico); b) caracterizar la microestructura del material mediante ATR-FTIR y SEM, c) determinar las propiedades mecánicas (esfuerzo a la tracción y elongación%), hinchamiento%, pérdida de peso%, ángulo de contacto y variación del color; d) testear la película híbrida en un efluente real de la industria textil y evaluar su efectividad para la remoción de carga contaminante; e) determinar el porcentaje de remoción (Re%) del azo-colorante Naranja Ácido 7 (NA7) variando las condiciones del ensayo (dosis y pH); f) evaluar la capacidad adsorbente del material en sistemas con presencia de NA7 y modelar las correspondientes isothermas de adsorción; g) determinar la cinética de adsorción del proceso.

2. Materiales y métodos

2.1. Elaboración de películas híbridas

Se formularon películas con la mezcla PVA/QS partiendo de una solución de PVA al 10% (p/v). El PVA con un grado de hidrólisis de 98% y un peso molecular de 78.000 Mw fue suministrado por Elvanol T-25. El QS adquirido a Parafarm Argentina se preparó al 2% (p/v) usando ácido acético al 1% (v/v). La solución filmogénica consistió en una mezcla PVA/QS 60/40 (p/p) de las soluciones

poliméricas informadas. Las películas se obtuvieron por la técnica de moldeo y posterior secado a 37°C.

2.2. Tratamientos de reticulación física (curado térmico)

La reticulación física de la película híbrida PVA/QS (60/40) se llevó a cabo sometiendo el materiales a un proceso de curado térmico en estufa de convección forzada a 160°C durante 1 h, esta condición se estableció en trabajos posteriores (Pérez-Calderón y col., 2021).

2.3. Caracterización de los materiales

Hinchamiento y pérdida de peso

El efecto del proceso de curado se estudió tomando una muestra de película de 2x2 cm, la cual se sumergió en 50 mL de agua destilada y se mantuvo bajo agitación constante durante 5 horas con control de temperatura (25°C) usando un agitador orbital. Con los resultados obtenidos se determinó el Hinchamiento% (Hc%) y la pérdida de peso % (Wl%) según las ecuaciones 1 y 2, respectivamente, donde m_0 corresponde al peso inicial de la película, m_h es el peso de la película húmeda después del ensayo y m_s es el peso de la película seca.

$$Hc\% = \left(\frac{m_h - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$Wl\% = \left(\frac{m_0 - m_s}{m_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Caracterización estructural y propiedades mecánicas

La caracterización estructural se llevó a cabo por medio de determinaciones de espectroscopía infrarroja usando un espectrómetro FTIR Thermo Nicolet iS10 (ThermoScientific, Estados Unidos), acoplado a un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de diamante. La hidrofobicidad superficial de las películas a temperatura ambiente se determinó con un goniómetro Ramé-Hart Modelo 550 (Ramé-Har Instrument Co., Estados Unidos).

La morfología superficial y transversal de las películas se observó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio FEI modelo Quanta 200 (The Netherlands).

Las propiedades mecánicas se establecieron por medio de ensayos de tracción empleando un texturómetro TA.XT2i (Stable Micro Systems, Inglaterra), equipado con un sistema de mordazas para tensión A/TG. Los resultados se analizaron usando el software Texture Expert V.1.22, del cual se obtuvo el esfuerzo a la tracción y la elongación%.

El color de las películas se midió utilizando un colorímetro Minolta CR 400 Series (Minolta Chroma Co, Japón). Se usó la escala CIELab midiendo luminosidad (L^*) y las coordenadas cromáticas a^* y b^* .

Para cada una de las películas antes y después del proceso de curado térmico se calculó el índice de pardeamiento (IP) por medio de la Ec.3.

$$IP = \frac{\left[100 \left(\frac{a^* + 1,75L}{5,645L + a^* - 3,012 b^*} - 0,31 \right) \right]}{0,172} \quad (3)$$

2.4. Reducción de la carga contaminante en un efluente real y estabilidad del material

Se testeó la performance de adsorción y estabilidad de la película híbrida en contacto con un efluente real obtenido de la localidad de Lanús (Provincia de Buenos Aires, Argentina). La muestra ensayada consistió en el efluente obtenido posterior a la cámara de muestreo y aforo (post-tratamiento DAF).

Como parámetros de calidad se evaluaron la reducción de:

- Demanda química de oxígeno (DQO%): La DQO se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/L). Es un método analítico en química ambiental para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620 nm (Hach Método No.8000). La DQO% se calculó como:

$$DQO\% = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \times 100 \quad (4)$$

- Absorbancia máxima a una longitud de onda de 513 nm ($Abs_{\lambda 513}$), donde el efluente presentó el pico máximo de absorción en el espectro UV-visible. Para esto se usó lector de placas SYNERGY HT-SIAFRT (Biotek Instruments, USA). $Abs_{\lambda 513}$ se calculó:

$$Abs_{\lambda 513} \% = \frac{Abs_{\lambda 513 i} - Abs_{\lambda 513 f}}{Abs_{\lambda 513 i}} \times 100 \quad (5)$$

- Conductividad eléctrica (CE%) y sólido disueltos totales (SDT%). Se usó un conductímetro SevenMulti S47 (Mettler Toledo, Suiza) equipado con un electrodo InLab 731 (mediciones hechas a 25°C). CE% y SDT% se determinaron usando las ecuaciones 6 y 7, respectivamente.

$$CE\% = \frac{CE_i - CE_f}{CE_i} \times 100 \quad (6)$$

$$SDT\% = \frac{SDT_i - SDT_f}{SDT_i} \times 100 \quad (7)$$

En las ecuaciones (4-7) el subíndice i corresponde al efluente industrial antes de estar en contacto con la película de PVA/QS y f corresponde al efluente después de estar en contacto con material adsorbente.

2.5. Ensayos de adsorción tipo batch para el colorante NA7

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en ensayos *batch* evaluando el porcentaje de remoción (Re%) bajo diferentes condiciones experimentales (dosis del adsorbente, valores de pH). El Re% fue determinado por medio de la Ec.8., en la cual C_i es la concentración inicial de la solución (mg/L), C_f es la concentración final.

$$Re\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

Los experimentos tipo *batch* consistieron en usar como adsorbato 10 mL de solución de NA7 con $C_i=25\text{mg/L}$ para los estudios de variación de dosis y 45 mg/L para analizar la variación de pH; el pH del medio se ajustó con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1M.

La velocidad de agitación se mantuvo constante durante los ensayos usando un agitador orbital con control de temperatura. La concentración final de colorante fue determinada mediante espectrofotometría UV-visible usando espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, USA) a una longitud de onda de 484 nm.

2.6. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción

Para estudiar el equilibrio y la cinética de adsorción se determinó la capacidad de adsorción (Q_t) del material híbrido PVA/QS. Q_t , a un tiempo dado de contacto, es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mg/g) y fue determinada mediante la Ec.9.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{W} \times V \quad (9)$$

donde, C_i es la concentración inicial de la solución (mg/L), C_t es la concentración en un tiempo determinado después de iniciar el proceso, V es el volumen de la solución (L) y W es la dosis de película (g) en términos de QS presente en el material. Cuando los tiempos de ensayo son largos y se ha alcanzado el equilibrio Q_t se denomina Q_e .

Las isotermas de adsorción en el equilibrio del NA7 en las películas PVA/QS se analizaron usando los

modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson (RP). La cinética de adsorción fue analizada usando los modelos de pseudo-primer orden (Ps1), pseudo-segundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK). Las condiciones experimentales para determinar la isoterma y la cinética fueron: temperatura del medio= 25°C, velocidad de agitación= 150 rev/min y volumen=10 mL; para el caso de la cinética la C_i fue 45 mg/L.

2.7. Análisis estadístico

Los resultados de los diferentes modelos aplicados se evaluaron analizando el coeficiente de determinación (R^2), el error porcentual absoluto medio (e%) y el parámetro estadístico chi-cuadrado (χ^2). Además se realizó un análisis de varianza ANOVA para evaluar las diferencias significativas entre muestras; las medias se compararon mediante una prueba de LSD- Fisher utilizando un nivel de confianza del 95 % (diferencia significativa $p<0.05$). Los diferentes modelos evaluados y el análisis estadístico se llevó a cabo usando el software Oring Pro 9.0 (Origin Lab. Corporation, USA).

3. Resultados y Discusión





3.1. Caracterización física del material híbrido adsorbente

Se obtuvieron películas de PVA/QS con un espesor de 137,7 μm ($DE=24,1$), las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico de curado (160°C durante 1 h) según resultados previos (Pérez-Calderón y col., 2021). En la Tabla 1 se presentan los resultados de diferentes parámetros obtenidos a partir de la caracterización de las propiedades tanto de las películas PVA/QS control como de las sometidas a tratamiento de curado a 160°C-1h.

Con respecto al Hc% y la W1%, la película control de PVA/QS (película sin tratamiento térmico) se disolvió por completo después de 5 h de ensayo. Por otro lado la película sometida a curado no se solubilizó en el medio acuoso, demostrando que la estructura polimérica de la matriz híbrida se modificó drásticamente por efecto del curado térmico.

Se realizaron ensayos de tensión a las películas de PVA/QS; a partir de los perfiles mecánicos se calculó el esfuerzo a la tracción (E) y el porcentaje de elongación ($\epsilon_r\%$) de las muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 1. De acuerdo a los resultados, la presencia de PVA en las películas brindó propiedades elásticas al material; para el control (PVA/QS) se obtuvo el mayor valor de $\epsilon_r\%$ que disminuyó con el tratamiento térmico ($p<0,05$).

Tabla 1: Ángulo de contacto, hinchamiento% (Hc%), pérdida de peso% (WI%), esfuerzo a la tracción (E), elongación porcentual (ϵ_r %), índice de pardemiento (IP) y ángulo de contacto (AC) de las películas híbridas: control (películas PVA/QS sin tratamiento térmico) y después del curado a 160°C durante 1 h

Película	PVA/QS sin curado	PVA/QS con curado 160°C-1h
Hc%	-----	75,4 (2,1)
WI%	-----	0,17 (0,08)
E (MPa)	41,9 ^a (3,9)	53, ^b (9,6)
ϵ_r %	114,0 ^b (6,2)	80,6 ^a (8,2)
IP	8,05 ^a (1,43)	107,6 ^b (5,1)
Ángulo contacto	 93,2 ^b (4,4)	 59,8 ^a (6,6)
Fotografía película		

Valores reportados corresponden al promedio, en paréntesis, desviación estándar. Diferentes letras minúsculas indican diferencias significativas entre los valores de las filas (test de comparación Fisher LSD, $p < 0,05$).

Un comportamiento contrario se obtuvo para el esfuerzo a la tracción E. El tratamiento térmico propició la aparición de mayores interacciones intermoleculares entre: (i) los grupos hidroxilos libres del PVA donde el hidrógeno actúa como aceptor de electrones y (ii) los grupos amino e hidroxilos del QS, actuando los grupos amino como donadores. Porestas condiciones se establecieron interacciones dipolo-dipolo que explican los procesos de reticulación física que experimentó el material.

Usando los parámetros cromáticos se calculó el IP para las muestras, como se puede ver en la Tabla 1. En la muestra que fue sometida al curado térmico, el IP fue mayor, indicando que el aspecto físico de la película cambió tornándose más oscuro en comparación con la película control PVA/QS. Este cambio se produjo debido a las reacciones de pardeamiento por causa de los compuestos presentes en la matriz biopolimérica y las altas temperaturas. En la fotografías de la Tabla 1 se evidenciaron los resultados obtenidos.

El ángulo de contacto de las películas (Tabla 1) indicó que el proceso de curado térmico afectó la higroscopicidad superficial de los materiales obtenidos. A medida que aumentó el tiempo de tratamiento y la temperatura el ángulo de contacto el AC disminuyó mostrando que la superficie fue más afín al agua. Esto puede atribuirse a la mayor presencia de grupos hidroxilo del PVA expuestos al medio por causa del proceso de curado, lo que le

permitiría una mayor interacción con el agua por medio de puentes de hidrógeno. La exposición de los grupos debido al proceso de curado térmico se produjo como consecuencia de que a altas temperaturas se generan las condiciones para que se establezca una “hidrólisis” de los grupos vinílicos en las unidades monoméricas del PVA (Pervez y col., 2020).

3.2. Caracterización estructural y morfológica

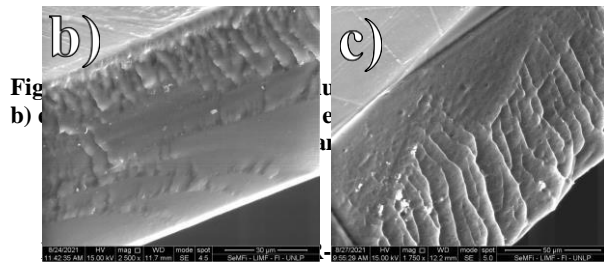
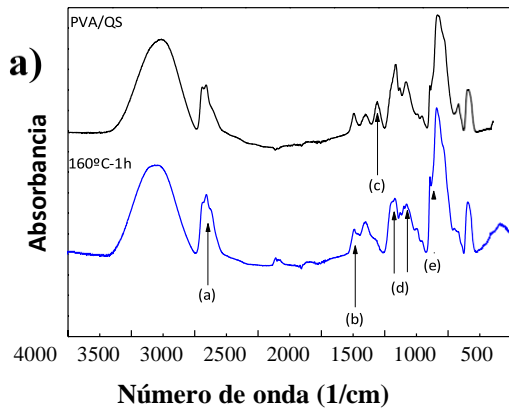
ATR-FTIR

Se obtuvieron los espectros ATR-FTIR (Fig. 1a) para las películas híbridas antes y después del proceso de curado térmico. En los espectros se observó a 3252 cm^{-1} el pico característico de los puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos hidroxilos de los C2 y C3 del quitosano y los grupos hidroxilos del PVA (Habiba y col., 2017b; Hedayatyanfard y col., 2019).

Para la película control PVA/QS se presentaron señales a 1646 cm^{-1} atribuida al estiramiento del grupo carbonilo C=O de la amida-I y las vibraciones de la amida-I, a 1562 cm^{-1} la señal asignada a la vibración de flexión del grupo amida-II, la cual se solapa con la flexión del grupo amino a 1549 cm^{-1} ; estas dos señales se deben a la presencia de QS. A 1414 cm^{-1} el espectro exhibió la banda característica de las interacciones entre el PVA y el QS afectando el movimiento vibracional C-H del PVA (Habiba y col., 2017b); por último se observó una banda a 1142 cm^{-1} debida a los grupos que conforman la estructura cristalina del PVA (Çay y col., 2014).

Los espectros ATR-FTIR de las películas PVA/QS después del proceso de curado térmico presentaron cambios con respecto a la película control. En la Fig. 1a se observan las modificaciones señaladas con letras entre paréntesis, las cuales indican: (a) las señales entre 2949-2913 cm^{-1} que corresponden a las tensiones vibracionales de las cadenas alifáticas C-H de la mezcla PVA/QS. A causa del tratamiento térmico la señal a 2949 cm^{-1} tendió a reducirse mientras que la ubicada a 2913 cm^{-1} se mostró más pronunciada. (b) el pico a 1745 cm^{-1} experimentó cambios que indicaron la existencia de una reticulación física del PVA (Nataraj y col., 2020). Esta señal característica de los enlaces éster no hidrolizados de la cadena polivinil acetato (estiramiento vibracional C=O) experimentaron rupturas durante el proceso de curado. (c) no se observó el pico a 1562 cm^{-1} atribuido a vibración de flexión del grupo amida II del QS; (d) se observaron cambios de los picos a 1424 cm^{-1} y 1336 cm^{-1} con respecto al control PVA/Q los cuales corresponden al movimiento vibracional C-H (Habiba y col., 2017b) y a la señal característica del $-\text{CH}_2$ que enlaza al grupo OH (Habiba y col., 2017a),

respectivamente. (e) Después del tratamiento térmico se definió el pico ubicado a 1147 cm^{-1} adscrito al estiramiento de grupos que conforman la estructura cristalina del PVA (Zhang y col., 2013) que se modificaron durante el proceso de curado, la reducción de la intensidad de la señal y ensanchamiento especialmente del pico a 1088 cm^{-1} fue debida al entrecruzamiento de la red polimérica del PVA (Kim y col., 1992).



PVA/QS antes y después del curado térmico.
Micrografías SEM obtenidas de los cortes transversales de las películas: b) control PVA/QS sintratamiento térmico; c) después del tratamiento térmico de curado

Microestructura y morfología transversal

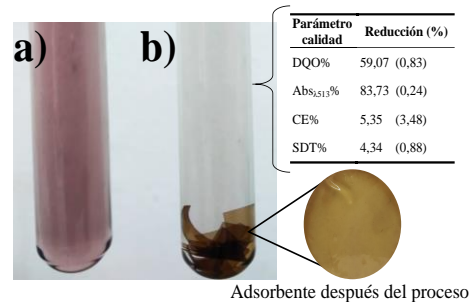
En la Fig. 1b-c se muestran las micrografías obtenidas a partir de SEM de los cortes transversales de películas donde se puede observar que el curado afectó la morfología del material. Para el caso de la película que no experimentó tratamiento de curado (Fig. 1b), el corte transversal mostró una superficie no uniforme con presencia de pliegues rugosos y suavizados. Cuando las películas fueron sometidas a los tratamientos térmicos (Fig. 1c) se observó que la estructura rugosa se pronunció, generando que las cavidades porosas que interconectan con el interior del material permitan que el material tenga un hinchamiento más controlado, siendo esto positivo al momento del desarrollo de un material adsorbente.

3.3. Ensayo con efluente real

Se testeó la eficacia y estabilidad de la película híbrida de PVA/QS reticulada físicamente con un

efluente real con $\text{pH}=7,0$ proveniente de la industria textil. Los resultados alcanzados con respecto a la reducción de: (i) la DQO (DQO%), (ii) máximo de absorbancia a la longitud de onda 513 nm ($\text{Abs}_{\lambda 513}\%$) para el efluente, (iii) conductividad eléctrica (CE%) y (iv) contenido de sólidos disueltos totales (SDT%), se muestran en Fig. 2.

En base a los resultados presentados (Fig.2) se puede evidenciar que la muestra experimentó una reducción de la DQO. Aunque la DQOb fue $>50\%$ no alcanzó valores mayores debido a la posible presencia de otro tipo de compuestos que aportan carga orgánica al efluente.



e. En Tabla resultados obtenidos en la película híbrida de PVA/QS reticulada físicamente, en condición estándar, n=3

La DQO final obtenida fue de $778\text{ (DE=16)}\text{ mg/L}$ siendo cercana al límite permitido (700 mg/L) para la disposición de un efluente en colector cloacal (Autoridad del Agua, 2003). Hay que tener en cuenta que la evaluación se realizó con un efluente pre-tratado por la industria (muestreo después de la cámara de muestras y aforo; post-tratamiento DAF), por lo cual el uso del material adsorbente puede llegar a mejorar la calidad del efluente en términos de la reducción de la carga orgánica si se mejoraran los pretratamientos efectuados.

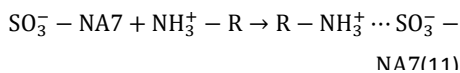
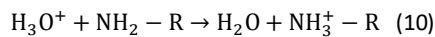
Por otro lado se logró una reducción significativa de la intensidad del color ($\text{Abs}_{\lambda 513}\%$) asociada a la presencia del colorante sintético. Es importante mencionar que no se tiene conocimiento sobre el tipo de colorante usado en la línea productiva de la industria. Este resultado es positivo porque manifiesta la efectividad de la película híbrida para adsorber moléculas del colorante. Con respecto a la CE% y SDT% se presentó una baja reducción indicando que el material testeado no interactuó con especies químicas diferentes a las moléculas del colorante, aseverando la selectividad del material. En los ensayos realizados ($n=3$) se determinó la WI%, siendo menor que $0,025\%$ ($\text{DE}=0,01$), por lo cual el material es altamente estable en el efluente real. La pérdida de peso presentada se asocia a los errores

experimentales en la determinación.

3.4. Ensayos de adsorción del colorante NA7

La Fig. 3 muestra los resultados de los ensayos tipo *batch* variando diferentes condiciones de ensayo. Para el caso de la variación de dosis, en los ensayos efectuados se alcanzó $Re\% > 97\%$; sólo para el caso de 0,15 mg/L se presentó una $Re\%$ de 85,11 %. Con respecto a la capacidad de adsorción (Q), esta fue más alta para una dosis de 0,09 g/L, siendo por lo tanto la dosis seleccionada.

Para el caso de la variación de pH, se encontró que esta variable juega un rol importante en la adsorción. El pH óptimo para la adsorción estuvo entre 2,5-4,0 debido a que no se observaron diferencias significativas entre ambos (Fig.3b). En estas condiciones ácidas (Ec.10) la mayoría de los grupos amino del QS se encuentran protonados, debido a que el pKa de este biopolímero es 6,55. Esto indica que se generen interacciones electrostáticas fuertes con los grupos sulfonatos ($-SO_3^-$) del colorante (Ec.11) (Tan y col., 2015). El mecanismo de interacción propuesto para esto es:



La reticulación física que experimentó el material después del proceso de curado permitió la mejora en las propiedades de adsorción de las películas; aún en valores de pH altamente ácidos (2,5) la película no se desintegró a causa de la disolución del QS. A $pH=2,5$ el $Re\%$ fue alto (Fig 3b) y no presentaron diferencias significativas con el $pH=4,0$. Este fenómeno es típico de los materiales adsorbentes de QS reticulados (Crini y Badot, 2008). Por otro lado en condiciones alcalinas, el $Re\%$ fue bajo, y también la capacidad de adsorción en el equilibrio (Q_e); esto se debió a que en esas condiciones los grupos amino no se encontraban protonados.

Las fotografías de la Fig.3c muestran la película híbrida reticulada físicamente antes y después del ensayo de adsorción con el colorante NA7, mostrando que el material adquirió la tonalidad característica del colorante en solución (Fig.3d), además se corroboró que después del ensayo el material fue estable físicamente, conservó su estructura y no presentó pérdidas de peso.

Los espectros ATR-FTIR del material antes y después de la adsorción y del colorante NA7 se muestran en la Fig.4. La descripción de las señales características de la película de PVA/QS después del tratamiento térmico a $160^\circ C-1h$ se mencionan en la sección 3.2.

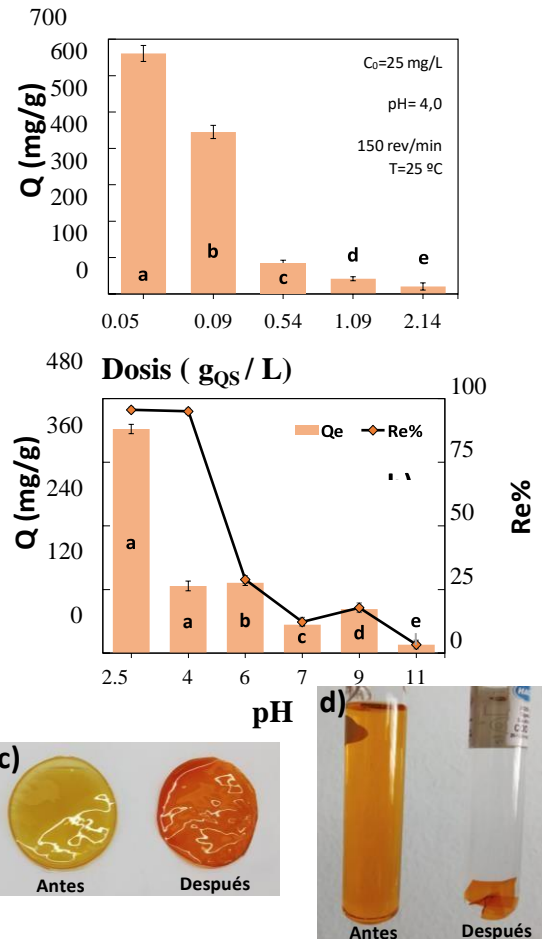


Figura 3. Efecto de diferentes condiciones de ensayo para la remoción ($Re\%$) y la capacidad de adsorción (Q) del colorante NA7: a) dosis de película híbrida; b) pH del medio. Diferentes letras en las barras indican diferencias significativas entre las muestras (test de comparación Fisher LSD, $p < 0,05$). Fotografías antes y después del proceso de adsorción: c) películas híbridas reticuladas y d) muestra de solución de NA7

El espectro del colorante NA7 mostró las bandas a a) $3673-3084\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento grupos $-NH$, $-OH$ y la estructura aromática resonante $=CH$), b) $2925-2854\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento asimétrico del CH alifático), c) 1556 cm^{-1} (estiramiento del grupo azo $N=N$) (Çeliky col., 2012), d) 1453 cm^{-1} estiramiento simétricos del $-N-C=N-$, e) 1627 cm^{-1} vibraciones del anillo aromático (Wang y col., 2016), f) 1598 cm^{-1} estiramiento del $C=N$, g) 1506 y 1394 cm^{-1} estiramiento vibracional del enlace $C-N$, h) 1318 cm^{-1} (vibraciones del grupo $S=O$ del SO_2), i) 1032 cm^{-1} (estiramiento del $-C-OH$ y/o $-CN$) y 1180 cm^{-1} (vibraciones del grupo $-C-OH$ fenólico), j) 697 cm^{-1} estiramiento $-S=O$ (Ghodake y col., 2009).

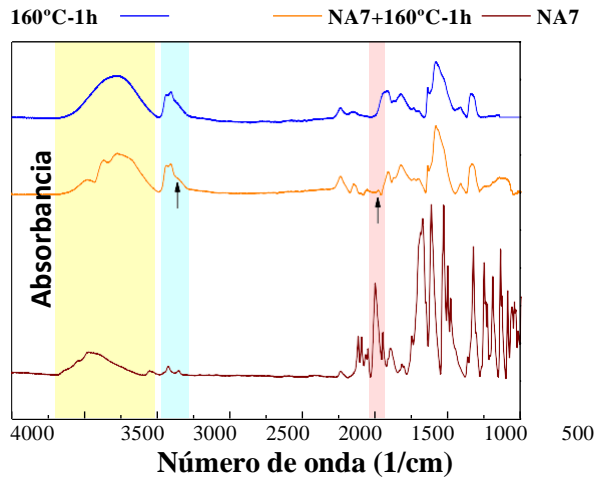


Figura 4. Espectros ATR- FTIR obtenidos para: Películas de PVA/QS después del curado térmico a 160°C-1h (160°C-1h); películas después de la adsorción del colorante NA7 (160°C-1h +NA7) y el colorante (NA7)

El espectro del material después de la adsorción (NA7+160°C-1h) presentó diferencias en la intensidad de las bandas con respecto al espectro del material antes del proceso atribuidas a la incorporación del colorante a la matriz de PVA/QS.

Las diferencias entre espectros se debieron a la interacción de los grupos amino (-NH⁺) protonados de las películas híbridas y el grupo sulfonato (R-SO₃⁻) del colorante, que generaron cambios en los espectros: (i) debilitamiento de las bandas alrededor de 3623-2996 cm⁻¹ (fuerzas intermoleculares entre las moléculas presentes), además aparición de una señal a 3487 cm⁻¹ característica del colorante; (ii) al terminar la banda 2913cm⁻¹ disminuyó la intensidad del hombro a causa de la interacción -NH⁺---SO⁻ (Takayama y col., 1990), (iii) aparición de una pequeña banda en 1486 cm⁻¹ debido al estiramiento vibracional de C-N indicando un desplazamiento de este radical del colorante que originalmente se ubica en 1506 cm⁻¹; esto confirmó que en el proceso de adsorción hay involucrados enlaces de hidrógeno y/o interacciones electrostáticas (Wang y col., 2016).

3.5. Isoterma de adsorción

Se realizaron las regresiones no lineales de diferentes modelos de isothermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson (RP)); cada uno de estos posee distintas constantes y parámetros característicos (Tabla 2). La isoterma de Langmuir (Ec.12) describe un proceso de adsorción en monocapa.

De la Ec.12 el parámetro Q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante K_L (L/mg) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente. La Ec.13 describe el modelo de

Freundlich, en el cual existe heterogeneidad en los sitios activos en la superficie del adsorbente, y por lo tanto los sitios activos de unión tienen distintas afinidades. Los parámetros de este modelo son K_F (mg/g (mg/L)^{-1/n}) y n que son la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente.

El modelo de RP (Ec.14) incorpora tres parámetros en una ecuación empírica; esta isoterma utiliza elementos de los modelos de Langmuir y Freundlich proponiendo un modelo híbrido donde la adsorción no está dada únicamente en la monocapa (Redlich y Peterson, 1959). La Ec.14 describe esta isoterma donde, K_{RP} (L/g) y α_{RP} (L/mg) son las constantes de la isoterma de RP y β_{RP} es un exponente con valores entre 0 y 1.

Tabla 2. Ecuaciones utilizadas para las regresiones no lineales de los distintos modelos de isothermas de adsorción

Modelo	Ecuación
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$ (12)
Freundlich	$Q_e = K_F c_e^{1/n}$ (13)
RP	$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot c_e}{1 + (\alpha_{RP} \cdot c_e^{\beta_{RP}})}$ (14)

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos de los ajustes; se puede observar que el modelo de Langmuir fue el que mejor ajustó los resultados experimentales. La Fig. 5 muestra la isoterma de adsorción (valores experimentales y predichos por el modelo).

Tabla 3. Parámetros de las isothermas de adsorción, en paréntesis desviación estándar

	Langmuir	Freundlich	RP
			β _{RP} = 1,01 (0,009)
Q _m =	854,6 (2,9)	n= 4,5(0,5)	α _{RP} = 0,05 (0,004)
K _L =	0,06 (0,009)	K _F = 245,2 (29,9)	K _{RP} = 48,4 (1,6)
R ²	0,99	0,92	0,99
e%	0,84	1,56	6,50
γ ²	19,4	273,2	20,6

Unidades en que se expresan los parámetros:
Q_m [mg .g⁻¹] K_L [L .mg⁻¹] K_F [(mg.g⁻¹)(mg.L)^{-1/n}]
α_{RP} [L.mg⁻¹] K_{RP} [L.g⁻¹] α_{RP} [(L.mg⁻¹)β]

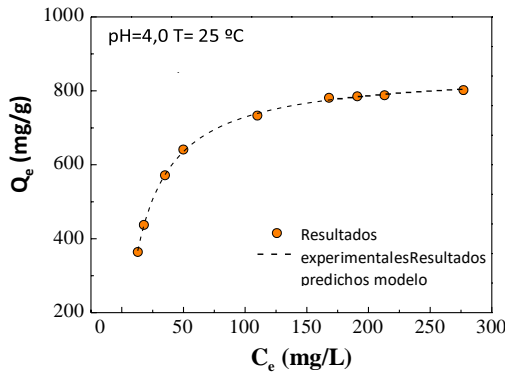


Figura 5. Isoterma de adsorción de NA7 usando película PVA/QS reticulada físicamente; los valores experimentales mostrados son el promedio de n=3

Según los parámetros determinados Q_m presentó un valor de 854,6 mg/g_{QS}. Este resultado posiciona a las películas de PVA/QS reticuladas físicamente con unade las Q_m más altas según los datos reportados en bibliografía. Las Q_m alcanzadas por otros tipos de materiales para la adsorción del NA7 fueron 181,4 mg/g usando matriz nanocompuesta de silica/polipirrol (Sillanpää y col., 2021), 137,0 mg/g usando películas bicapas de hidróxidos (LDHs) (Mersly y col., 2021), 117,7 mg/g usando Goethita mesoporosa (Balarak y col., 2021) y 30,7 mg/g usando bagazo cervecero (Silva y col., 2004).

3.6. Cinética de adsorción

Se estudió la cinética de adsorción del NA7; los resultados se analizaron según los modelos de pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DCK). Las ecuaciones usadas para cada uno de estos casos se presentan en la Tabla 4.

La Ec.15 describe el modelo de Ps1, donde K_1 (h^{-1}) es la constante cinética de adsorción de primer orden y Q_e (mg/g) es la carga de colorante en el equilibrio. El modelo de Ps2 (Ec.16) implica mecanismos de quimi-sorción, siendo K_2 (h^{-1}) la constante cinética de adsorción de segundo orden.

El modelo de Elovich se aplica a procesos de quimi-sorción donde los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación. En la Ec.17 se describe este modelo donde α (mg/g.min) es la velocidad inicial de adsorción y β está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimi-sorción.

El modelo MSR-DK incluye dos mecanismos que ocurren simultáneamente, una etapa de difusión de moléculas de colorante dentro de la matriz del adsorbente y otra que corresponde a un proceso de adsorción en los sitios activos. La Ec.18 describe este modelo en la cual $u_{eq}=1-(C_e/C_0)$ representa el equilibrio relativo de consumo ($0 \leq u_{eq} \leq 1$).

Tabla 4. Ecuaciones utilizadas para las regresiones no lineales de los distintos modelos de cinéticas de adsorción

Modelo	Ecuación
Pseudo primer orden (Ps1)	$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (15)
Pseudo segundo orden (Ps2)	$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$ (16)
Elovich	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t)$ (17)
MSR-DCK	$Q_t = Q_e \frac{e^{\left(\frac{1}{a+t+b \cdot t^2}\right)} - 1}{u_{eq} \cdot e^{\left(\frac{1}{a+t+b \cdot t^2}\right)} - 1}$ (18)

El efecto de la difusión es introducido por el coeficiente b (especialmente por τ (min)). En la Ec.18 los parámetros α y β son obtenidos a partir de regresiones no lineales, con $\alpha=k \cdot C_0 \cdot (u_{eq}-1)$ (Haerifar y Azizian, 2013) y $\beta=2 \cdot k \cdot C_0 \cdot \tau^{1/2} \cdot (u_{eq}-1)$ donde $\tau=r^2/\pi \cdot D$, r es el radio del sitio de reacción y D es el coeficiente de difusión del adsorbato sobre la superficie del adsorbente en la interface.

La Fig.6 muestra los resultados experimentales obtenidos. Con estos datos se realizaron las regresiones no lineales obteniendo los resultados presentados en la Tabla 5.

Analizando la bondad del ajuste según los parámetros estadísticos determinados, el modelo de MSR-DCK fue el que mejor ajustó los resultados experimentales, por lo tanto el mecanismo es dual, de difusión y de adsorción actuando simultáneamente.

Al finalizar los ensayos de cinética e isoterma de adsorción se estimó la pérdida de peso (W1%) del material siendo el resultado despreciable ($< 0,03\%$ ($DE=0.04$)), por lo que se concluye que el material fue altamente estable durante los ensayos de adsorción.

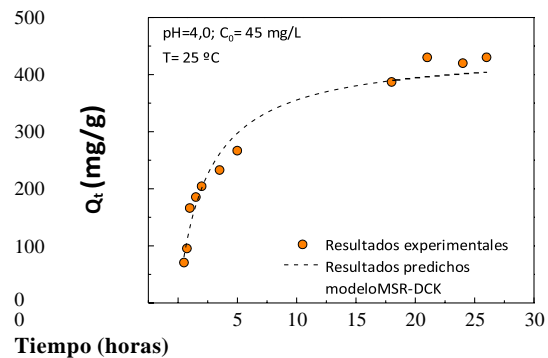


Figura 6. Cinética de adsorción de NA7 usando película PVA/QS reticulada físicamente; los valores experimentales mostrados son el promedio de n=3

Tabla 5. Parámetros experimentales de los modelos cinéticos en paréntesis desviación estándar

	Ps1	Ps2	Elovich	MSR- DCK
Q_e = 410,5 (17,4)	Q_e = 462,3 (16,9)	$\beta_E \times 10^{-3}$ = 10,1(5,8)	$k \times 10^{-3}$ = 8,9 (0,4)	τ $\times 10^{-3}$ =3,0 (0,02)
k_1 = 0,31 (0,04)	$k_2 \times 10^{-4}$ = 8,1(1,3)	α_E = 301,7 (42,2)		
R²	0,93	0,97	0,98	0,98
e%	179,5	198,7	196,1	19,2
χ^2	104,34	47,09	299,2	53,16

Unidades en que se expresan los parámetros:
 Q_e [mg.g⁻¹] k_1 y k_2 [h⁻¹] β_E [g.mg⁻¹] α_E [mg.g⁻¹.h⁻¹] k [L.mg⁻¹.h⁻¹] τ [h]

4. Conclusiones

Se logró generar una matriz biopolimérica híbrida de PVA/QS. A partir un protocolo de curado térmico a 160°C durante 1 hora se obtuvo un material con características estructurales adecuadas para un material adsorbente de contaminantes en fase acuosa. Se mejoraron las propiedades de la película después del proceso de curado debido al fenómeno de reticulación física de la red polimérica, fenómeno que se comprobó a partir de mediciones de ATR-FTIR. La reticulación generó cambios en parámetros como el ángulo de contacto además de la mejora de propiedades de hinchamiento y solubilidad.

La reticulación física afectó drásticamente las propiedades de textura, color y morfología de las películas. El material adsorbente se ensayó estudiando su comportamiento frente a un efluente real obteniéndose una reducción de la DQO y la absorbancia a 513 nm asociada a la presencia de colorante sintético comprobándose la efectividad del material hacia las moléculas de colorante.

A partir de los ensayos de adsorción para el colorante azoico Naranja Ácido 7 se estableció que la película híbrida desarrollada generó una alta remoción (>90 %) a pH=4,0; además el material presentó estabilidad química y física bajo condiciones altamente ácidas (pH=2,5) debido a la reticulación de la red polimérica del PVA presente en la película. En esta condición se mantuvo un alto Re% de colorante.

Con los resultados experimentales se pudieron modelar la cinética e isoterma de adsorción siendo los modelos de MSR-DCK y Langmuir los que mejor ajustaron, respectivamente. A partir del modelo de Langmuir se pudo calcular la capacidad máxima de

adsorción (Q_m) siendo la mayor reportada hasta el momento en la bibliografía.

En todos los ensayos de adsorción se comprobó la estabilidad mecánica, física y química del material debido a que no se presentaron pérdidas de peso en medio acuoso logrando altos porcentajes de remoción. En conclusión, el material reticulado desarrollado permitiría ser usado eficazmente como matriz adsorbente eco-compatible de colorantes sintéticos.

5. Referencias

Almeida, E.J.R., Corso, C.R. (2019). *Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes using fungal biomass pelletized*. International Journal of Environmental Science and Technology. 16, 1319–1328.

Autoridad del Agua. (2003). Resolución N° 336/2003. <http://www.ada.gba.gov.ar/normativa/RESOLUCIONES/RESOL336-2003.pdf>.

Azlan, K., y col. (2009). *Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption*. Journal of Environmental Sciences. 21, 296–302.

Balarak, D., y col. (2021). *Ultimate Eradication of Acid Orange 7 from Contaminated Liquid via Synthesized Mesoporous Goethite*. Journal of the Turkish Chemical Society. 4, 13–26.

Bispo, V.M., y col. (2010). *Biocompatibility of nanostructured chitosan/poly(vinyl alcohol) blends chemically crosslinked with genipin for biomedical applications*. Journal of Biomedical Nanotechnology 166–175.

Bolto, B., y col., (2009). *Progress in Polymer Science Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes*. Progress in Polymer Science. 34, 969–981.

Çay, A., y col. (2014). *Characterization and swelling performance of physically stabilized electrospun poly(vinyl alcohol)/chitosan nanofibres*. European Polymer Journal. 61, 253–262.

Çelik, L., y col. (2012). *Biodegradation of reactive red 195 azo dye by the bacterium Rhodospseudomonas palustris 51ATA*. African Journal of Microbiology Research. 6, 120–126.

Crini, G. (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresour. Technol. 97, 1061–1085.

109484.

Crini, G., Badot, P.M. (2008). *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. Progress in Polymer Science (Oxford). 33,399–447.

EL Mersly, L., y col. (2021). *ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices.Devices. 6, 118–126.

Ghodake, G.S., y col. (2009). *Potential of Brassica juncea in order to treat textile-effluent-contaminated sites*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices.11, 297–312.

Habiba, U., y col. (2017a). *Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺*. Journal of Hazardous Materials. 322, 182–194.

Habiba, U., y col. (2017b). *Effect of deacetylation on property of electrospun Chitosan/PVA nanofibrous membrane and removal of Methyl orange, Fe (III) and Cr (VI) ions*. Carbohydrate Polymers. 177, 32– 39.

Hedayatyanfard, K., y col. (2019). *Semi-IPN films and electrospun nanofibers based on chitosan/PVA as an antibacterial wound dressing*. Iranian Journal of Pharmaceutical Research. 18, 1156–1167.

Haerifar, M., Azizian, S. (2013). *Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface*. Journal of Physical Chemistry C. 117, 8310–8317.

Kim, J.H., y col. (1992). *Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane*. Journal of Applied Polymer Science. 45, 1711–1717.

Mijinyawa, A.H., y col.(2022). *Preparation and Application of Chitosan-Based Membrane: Focusing on Dye Removal*, en: Muthu, S., Khadir, A. (Eds.), *Membrane Based Methods for Dye Containing Wastewater. Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry*. Springer, Singapore, pp. 121–179.

Nataraj, D., y col. (2020). *Crosslinking electrospun poly (vinyl) alcohol fibers with citric acid to impart aqueous stability for medical applications*. European Polymer Journal. 124,

Pérez-Calderón, J., y col. (2021). *Protocolos de reticulación física de películas híbridas a base de PVA/quitosano para su uso como biosorbentes*, en: 5to. Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería 2021-CADI. FIUBA, CONDEFI, Buenos Aires, Argentina.

Pervez, N., y col. (2020). *Low-temperature synthesis of novel polyvinylalcohol (PVA) nano fibrous membranes for catalytic dye degradation*. Journal of Cleaner Production. 262, 121301.

Redlich, O. y Peterson, D.L. (1959). *A useful adsorption isotherm*. J. The Journal of Physical Chemistry. 63, 1024.

Sillanpää, M., y col. (2021). *Adsorption of Acid orange 7 dyes from aqueous solution using Polypyrrole/nanosilica composite: Experimental and modelling*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1–18.

Silva, J.P., y col. (2004). *Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains*. Separation and Purification Technology. 40, 309–315.

Takayama, K., y col. (1990). *Effect of interpolymer complex formation on bioadhesive*

property and drug release phenomenon of compressed tablet consisting of chitosan and sodium hyaluronate. Chemical & pharmaceutical bulletin. 38, 1993–1997.

Tan, K.B., y col. (2015). *Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms*. Separation and Purification Technology. 150, 229–242.

Wang, W., y col. (2016). *All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high- efficient adsorbents*. Nature: Scientific Reports 6.

Yaseen, D.A y Scholz, M. (2019). *Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review*. International Journal of Environmental Science and Technology. 16, 1193–1226.

Zhang, L., y col. (2013). *Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Film as a Potential Coating Material*. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 52, 163–167.