

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADO:

ESTUDIO DE QUITOSANO MODIFICADO PARA LA REMOCIÓN DE
METALES PESADOS

PRESENTADO POR:

MARILUZ KAREN CAÑI CONDORI

ASESORA:

DRA. ANA VALDERRAMA NEGRÓN

LIMA - PERU

2014

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos, y de manera muy especial a mi esposo Abel y a nuestro bebé Bastián, son el motor que me obliga a funcionar y ser cada día mejor.

“Gracias por ser parte de lo que más amo.

Gracias por entender mis enfados.

Gracias por demostrarme que se puede.

Gracias por la simpleza con que ves las cosas.

Gracias por no reprocharme nada.

Gracias por tomar lo poco que te doy.

Gracias por estar en mi vida.”

Anónimo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por estar siempre conmigo.

A mis padres por su apoyo y confianza, por ayudarme a cumplir mis objetivos, por estar a mi lado siempre aconsejándome, por hacer de mí una mejor persona con sus enseñanzas y amor.

A mis hermanos, por estar siempre presentes, acompañándome y aconsejándome.

A mi hijo Bastián, por el tiempo sacrificado y esa sonrisa sin igual.

A mis amigos, por los grandes momentos y el apoyo que recibo cuando más lo necesito.

A mis profesores por sus enseñanzas y consejos, no sólo académicos sino también personales.

Un agradecimiento especial a mi asesora Ana Valderrama, por su apoyo brindado.

Y finalmente a mi compañero de aventuras y amado esposo Abel, por su apoyo y ánimo. Tu ayuda fue fundamental y la motivación que me brindaste infinita, me ayudaste hasta cuando el tiempo no te lo permitía. Te lo agradezco muchísimo.

ÍNDICE

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	VIII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCION	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 3. METALES PESADOS Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	4
3.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	4
3.2 METALES PESADOS	5
3.2.1 DEFINICIÓN Y TOXICIDAD	5
3.2.2 FUENTES DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	6
3.2.3 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PARA METALES PESADOS	7
CAPÍTULO 4. QUITOSANO	11
4.1 ESTRUCTURA QUIMICA	11
4.2 SOLUBILIDAD	13
4.3 PREPARACIÓN DE QUITOSANO: AISLAMIENTO DE LA QUITINA Y N-DESACETILACIÓN	14
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO	16
4.4.1 GRADO DE ACETILACIÓN.....	17
4.4.2 PESO MOLECULAR	20
4.4.3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD	21
4.5 REMOCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE QUITOSANO	21
4.6 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA INTRÍNSECA DE LOS IONES METÁLICOS EN LA CAPACIDAD DE SORCIÓN	22
4.7 FACTORES AMBIENTALES EN LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL METAL	23
4.8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	24
4.8.1 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	24
4.8.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH	25
4.8.3 ISOTERMA DUBININ-RADUSHKEVITCH (D-R).....	25
4.9 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	26
CAPÍTULO 5. QUITOSANO MODIFICADO	28
5.1 ¿POR QUÉ MODIFICAR?	28
5.2 DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS	31

5.3	MODIFICACIONES FISICAS.....	34
5.3.1	MODOS DE APLICACIÓN.....	34
5.3.2	PREPARACIÓN DE DIFERENTES FORMAS DE QUITOSANO.....	36
5.4	MODIFICACIÓN QUÍMICA.....	38
5.4.1	INTRODUCCIÓN.....	38
5.4.2	QUITOSANO RETICULADO.....	39
5.4.3	QUITOSANO INJERTADO.....	62
<i>CAPÍTULO 6.</i>	<i>CONCLUSIONES.....</i>	<i>79</i>
<i>CAPÍTULO 7.</i>	<i>RECOMENDACIONES.....</i>	<i>80</i>
<i>CAPÍTULO 8.</i>	<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>81</i>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Las normas MCL para los metales pesados más peligrosos.....	6
Tabla 2	Capacidad de sorción para Cu(II) mediante materiales a base de quitosano.....	22
Tabla 3	Selectividad o afinidad del metal con el quitosano y sus derivados	23
Tabla 4	Caracterización de las perlas de CTPP.....	40
Tabla 5	Composición de perlas CTPP y quitosano	40
Tabla 6	Constantes isotermas de adsorción para iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP en un sistema de metal único y binario	49
Tabla 7	Constantes de isoterma de Langmuir y parámetros termodinámicos para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP.....	53
Tabla 8	Parámetros cinéticos para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP basados en las ecuaciones de cinética de primer y segundo orden y difusión intraparticular	53
Tabla 9	Comportamiento de adsorción y desorción de iones Cu(II) y Pb(II) en las perlas de CTPP.....	57
Tabla 10	Resultados del análisis elemental para quitosano antes y después de la modificación con EGTA.....	65
Tabla 11	Bandas de IR de la adsorción para EGTA-quitosano y complejos EGTA-quitosano-metal.....	69
Tabla 12	Cargas puntuales en átomos de grupos EGTA calculados usando el programa Gaussian 03 en el nivel B3LYP/6-31	71
Tabla 13	Regeneración de EGTA-quitosano para Cd(II) y Pb(II) mediante HNO ₃ 2M.....	73
Tabla 14	Datos cinéticos para la adsorción de Cd(II) y Pb(II) mediante EGTA-quitosano	75
Tabla 15	Constantes isotérmicas para la adsorción de un componente de Cd(II) y Pb(II) en EGTA-quitosano.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de quitosano, un copolímero lineal de D-glucosamina (R=H) y N-acetil D-glucosamina (R =COCH ₃). La glucosamina es la unidad predominante.....	13
Figura 2. Espectro infrarrojo de quitosano de calamar, que muestra las líneas de base propuestos por Brugnerotto y otros (10) y Baxter y otros (9) para la determinación de la relación A ₁₃₂₀ /A ₁₄₂₀ y A ₁₆₅₅ /A ₃₄₅₀ , respectivamente.	19
Figura 3. Espectro FTIR de perlas de quitosano y CTPP.....	41
Figura 4. Efecto del pH inicial en la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP.	44
Figura 5. Efecto del periodo de agitación en la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP.....	46
Figura 6. Isotermas No-lineal de Langmuir y Freundlich para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP en un sistema de un solo metal.	47
Figura 7. Isotermas D-R No-lineal para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP en un sistema de un solo metal.....	48
Figura 8. Isoterma No-lineal de Langmuir y Freundlich para adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP en un sistema binario de especies metálicas.	51
Figura 9. Gráfico de ln b versus 1/T para la estimación de parámetros termodinámicos para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP.	52
Figura 10. Gráfico de pseudo-primer orden para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP.....	54
Figura 11. Cinética para la difusión intraparticular para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP.....	55
Figura 12. Gráfico de segundo orden para adsorción de Pb(II) y Cu(II) en perlas CTPP.....	56
Figura 13. FTIR de las perlas de CTPP antes y después de la adsorción de iones Pb(II) (A) y Cu(II) (B).....	60
Figura 14. Mecanismo de enlace para la adsorción de iones metálicos en las perlas de CTPP....	61
Figura 15. Síntesis de EGTA-quitosano.....	63
Figura 16. Espectro FTIR de EGTA-quitosano y quitosano sin modificar.....	64
Figura 17. Efectos del pH en la adsorción de Cd(II) y Pb(II) por quitosano modificado con EGTA y quitosano sin modificar.	66
Figura 18. Distribución de especies calculada con Visual MINTEQ ver.3.0 en solución Cd(II)/EGTA 1:2.....	67
Figura 19. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cd(II) y Pb(II) por EGTA-quitosano.....	68
Figura 20. Espectro FTIR de EGTA-quitosano antes y después de la formación de complejos con metales.....	71
Figura 21. Propuesta de formación de quelatos de EGTA-quitosano con iones metálicos divalentes.....	72
Figura 22. Modelo cinético de adsorción de Cd(II) y Pb(II) mediante EGTA-quitosano.....	74
Figura 23. Isotermas de adsorción de (a) Cd(II) y (b) Pb(II) en EGTA-quitosano.....	77

RESUMEN

La contaminación por metales pesados constituye un problema serio en el mundo. Entre las diferentes técnicas de tratamiento, la biosorción parece ser una alternativa prometedora. Los biosorbentes basados en quitosano son efectivos para la remoción de metales pesados en solución.

El presente informe recopila información bibliográfica acerca de las principales características y propiedades fisicoquímicas del quitosano. Se documentó la preparación y caracterización del polímero natural quitosano y su estructura química.

Además se explica por qué se modifica el quitosano, los diferentes tipos de modificación, pasando por la física y química, presentando casos particulares que ilustran los dos tipos de modificación química.

Se discutió acerca de la capacidad de biosorción respecto de algunos metales, la influencia del pH de la solución, el tiempo de contacto y de los modelos de isothermas y cinéticos de adsorción.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por iones de metales pesados, a través del agua, suelo y aire, es un problema grave para el ecosistema y para el ser humano. Éstos constituyen un peligro a la salud pública y al medio ambiente cuando son descargados de manera inapropiada. Se han desarrollado muchas técnicas como precipitación química, adsorción, intercambio iónico entre otros para la eliminación de estos iones metálicos tóxicos. El mayor objetivo de los tratamientos de aguas de desecho es remover tanto como sea posible los contaminantes antes de su vertido al medio. La adsorción es reconocida como una técnica efectiva y económica para la remoción de contaminantes de aguas residuales. El carbón activado es uno de los adsorbentes más usados; sin embargo, como éste es caro, se está prestando mayor atención a biosorbentes que reducen los costos en el sistema de adsorción. Uno de ellos es el quitosano que se obtiene de la desacetilación alcalina de la quitina, uno de los biopolímeros naturales más abundantes en el mundo. Este polímero puede ser obtenido en grandes cantidades y de manera barata.

El quitosano muestra una gran afinidad por iones metálicos gracias a sus grupos amino e hidroxilo. Estos grupos funcionan como sitios de coordinación para los iones de metales pesados. Aunque el quitosano tiene buena capacidad de adsorción, debido a su baja porosidad y a sus débiles propiedades mecánicas no se puede aprovechar al máximo sus demás propiedades. Las modificaciones físicas y

químicas le pueden permitir prevenir su disolución en medios ácidos, incrementar sus fuerzas mecánicas y aumentar su capacidad de adsorción.

El presente estudio recopila información acerca de las propiedades del quitosano y de la adsorción de metales pesados en él.

CAPÍTULO 2.

OBJETIVOS

- Estudio bibliográfico del quitosano, sus principales características y propiedades fisicoquímicas; así como la descripción de los diferentes tipos de modificación.
- Presentar el quitosano modificado químicamente como una alternativa innovadora y amigable con el medio ambiente, para la remoción metales pesados Pb(II), Cd(II) y Cu(II), del agua.

CAPÍTULO 3.

METALES PESADOS Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

3.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

La contaminación se refiere a la entrada de contaminantes en el medio ambiente natural que causa trastorno, inestabilidad, y daño o molestia al ecosistema. Los contaminantes, los factores causantes de la contaminación, pueden ser tanto sustancias extrañas o contaminantes de origen natural. La contaminación ambiental es un tema de gran preocupación e influye en la salud de la población. Además de los efectos de la contaminación del medio ambiente en los seres humanos, también afecta a las plantas, árboles y animales. La contaminación del medio ambiente es un problema global y su potencial para influir en la salud de la población humana es grande. Los más graves efectos peligrosos de contaminación del medio ambiente se pueden ver en los centros urbano-industriales densamente poblados de los países más desarrollados. Más del 80 % de agua contaminada se ha utilizado con fines de riego. La industria, agrupada en zonas urbanas y semi-urbanas rodeadas densamente pobladas, en localidades de bajos ingresos, sigue contaminando el medio ambiente. La contaminación puede ser hecha por la actividad humana, así como por las fuerzas naturales. Por otra parte, la empresa privada egoísta y su falta de conciencia sobre el bienestar y los costes sociales públicos y los desastres naturales son los otros factores que contribuyen principales de la contaminación.

La contaminación del agua es un problema mundial importante que requiere una continua evaluación y revisión de la política de los recursos hídricos en todos los niveles. Se ha sugerido que es la causa líder mundial de enfermedades y muertes. Además de los graves problemas de contaminación del agua en los países en desarrollo, los países desarrollados siguen luchando con problemas de contaminación también.

El agua se refiere como contaminada principalmente cuando se ve afectada por los contaminantes antropogénicos y se vuelve incapaz de soportar un uso humano, tales como el agua potable, y/o sufre un marcado cambio en su capacidad para apoyar a sus comunidades bióticas constituyentes, como los peces. Sin embargo, los fenómenos naturales, como los volcanes, la proliferación de algas, tormentas y terremotos también pueden causar grandes cambios en la calidad del agua y el estado ecológico de las aguas. (1)

3.2 METALES PESADOS

3.2.1 DEFINICIÓN Y TOXICIDAD

Los metales pesados son generalmente considerados como aquellos cuya densidad superan los 5 g por centímetro cúbico. Un gran número de elementos entran en esta categoría, pero los que se enumeran en la Tabla 1 son los de relevancia en el contexto del medio ambiente. El arsénico es generalmente considerado como un metal pesado peligroso a pesar de que en realidad es un metaloide. Los metales pesados causan efectos graves para la salud, incluida la reducción del crecimiento y el desarrollo, el cáncer, daño de órganos, daños en el sistema nervioso y, en casos

extremos, la muerte. La exposición a algunos metales, como el mercurio y el plomo, también puede causar el desarrollo de la autoinmunidad, en la que el sistema inmunológico de una persona ataca a sus propias células. Esto puede conducir a enfermedades de las articulaciones tales como artritis reumatoide, y enfermedades de los riñones, el sistema circulatorio, sistema nervioso, y perjudicial del cerebro fetal. En dosis más altas, los metales pesados pueden causar daño cerebral irreversible. Los niños pueden recibir dosis más altas de metales, a partir de los alimentos, que los adultos, ya que consumen más alimentos para su peso corporal que los adultos. Se establecieron las regulaciones de aguas residuales para reducir al mínimo la exposición humana y ambiental a sustancias químicas peligrosas. Esto incluye límites sobre los tipos y concentración de metales pesados que pueden estar presentes en el agua residual descargada. Las normas MCL, por esos metales pesados, establecidos por la USEPA se resumen en la Tabla 1. (2)

Tabla 1 Las normas MCL para los metales pesados más peligrosos

Table 1 The MCL standards for the most hazardous heavy metals (Babel and Kurniawan, 2003).

Heavy metal	Toxicities	MCL (mg/L)
Arsenic	Skin manifestations, visceral cancers, vascular disease	0.050
Cadmium	Kidney damage, renal disorder, human carcinogen	0.01
Chromium	Headache, diarrhea, nausea, vomiting, carcinogenic	0.05
Copper	Liver damage, Wilson disease, insomnia	0.25
Nickel	Dermatitis, nausea, chronic asthma, coughing, human carcinogen	0.20
Zinc	Depression, lethargy, neurological signs and increased thirst	0.80
Lead	Damage the fetal brain, diseases of the kidneys, circulatory system, and nervous system	0.006
Mercury	Rheumatoid arthritis, and diseases of the kidneys, circulatory system, and nervous system	0.00003

Fuente: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Barakat, M. A.

3.2.2 FUENTES DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las corrientes de aguas residuales industriales que contienen metales pesados son producidas a partir de diferentes industrias. Procesos de galvanoplastia y tratamiento de superficies metálicas generan cantidades importantes de aguas

residuales que contienen metales pesados (como el cadmio, zinc, plomo, cromo, níquel, cobre, vanadio, platino, plata y titanio) a partir de una variedad de aplicaciones. Estos incluyen la galvanoplastia, deposiciones sin corriente, la conversión de recubrimiento, limpieza de anodizado, fresado y grabado. Otra fuente significativa de metales pesados resulta de los desechos la fabricación de la placa de circuito impreso (PCB). Placas de soldadura de estaño, plomo y níquel son los más utilizados y resistentes recubrimientos. Otras fuentes para los desechos de metal incluyen; la industria de transformación de la madera, donde un tratamiento de la madera de cobre-arseniato cromado produce desechos que contienen arsénico; la fabricación de pigmento inorgánico produce pigmentos que contienen compuestos de sulfuro de cromo y cadmio; la refinería de petróleo que genera catalizadores de conversión contaminados con níquel, vanadio y cromo; y las operaciones de producción de película fotográfica con altas concentraciones de plata y ferrocianuro. Todos estos generadores producen una gran cantidad de aguas residuales, residuos y lodos que se pueden categorizar como desechos peligrosos que requieran un extenso tratamiento de residuos. (3)

3.2.3 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PARA METALES PESADOS

A pesar que todas las técnicas de tratamiento de aguas residuales para metales pesados se pueden emplear para eliminarlos, estos tienen sus ventajas y limitaciones inherentes.

La precipitación química es la técnica más usada para la eliminación de metales pesados de efluentes inorgánicos. El mecanismo conceptual de eliminación de metales pesados por precipitación química se presenta en la Ec. 1.



donde M^{2+} y OH^{-} representan los iones metálicos disueltos y el precipitante, respectivamente, mientras que $M(OH)_2$ es el hidróxido de metal insoluble.

El ajuste del pH a las condiciones básicas (pH 9-11) es el parámetro principal que mejora significativamente la eliminación de metales pesados por precipitación química. La cal y piedra caliza son los agentes precipitantes más comúnmente empleados debido a su disponibilidad y bajo costo en la mayoría de países. La precipitación de la cal se puede emplear para tratar eficazmente efluentes inorgánicos con una concentración de metal mayor que 1000 mg/L. Otras ventajas de la utilización de precipitación de cal incluyen la simplicidad del proceso, el requisito de equipos de bajo costo, y operaciones seguras. Sin embargo, la precipitación química requiere una gran cantidad de productos químicos para reducir los metales a un nivel aceptable para la descarga. Otros inconvenientes son la producción excesiva de lodos que requiere tratamiento adicional, la precipitación del metal lento, pobre de sedimentación, la agregación de precipitados metálicos, y los impactos ambientales a largo plazo de la eliminación de los lodos. (2)

El intercambio iónico es otra técnica utilizada ampliamente con éxito en la industria para la eliminación de metales pesados en aguas residuales. Un intercambiador de iones es un sólido, capaz de intercambiar cationes o aniones, a

partir de los materiales circundantes. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico deben ser regeneradas por reactivos químicos cuando se han agotado y la regeneración puede causar contaminación secundaria grave. Es costoso, especialmente cuando el tratamiento es de una gran cantidad de aguas residuales que contienen metales pesados en baja concentración, por lo que no se puede utilizar en gran escala. Además el intercambio de iones no es selectivo y es altamente sensible al pH de la solución.

La adsorción es una técnica reconocida para la eliminación de metales pesados de aguas residuales de baja concentración que contiene metales pesados. El alto costo del carbón activado limita su uso en la adsorción. Muchas variedades de adsorbentes de bajo costo se han desarrollado y probado para eliminar los iones de metales pesados. Sin embargo, la deficiencia de adsorción depende del tipo de adsorbentes. La biosorción de metales pesados de soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo que ha demostrado ser muy prometedor para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales.

La filtración por membrana puede eliminar iones de metales pesados con alta eficiencia, pero sus problemas como el alto costo, la complejidad del proceso, ensuciamiento de la membrana y el flujo permeado bajo han limitado su uso en la eliminación de metales pesados.

El uso de la técnica de coagulación/floculación en aguas residuales para metales pesados, produce un lodo con buenas características de decantación y deshidratación. Pero esta técnica implica consumo de productos químicos y el aumento de la generación de volumen de lodo.

La flotación ofrece varias ventajas sobre las técnicas más convencionales, tales como la alta selectividad del metal, alta eficiencia de remoción, bajo costo de operación y producción de lodos más concentrados. Pero las desventajas implican altos costos de capital inicial, mantenimiento y de operación.

El tratamiento de aguas residuales de metales pesados mediante técnicas electroquímicas es considerado rápido y bien controlado, que requiere menos productos químicos, proporciona buenos rendimientos de reducción y producen menos lodos. Sin embargo, las tecnologías electroquímicas implican una alta inversión de capital inicial y el suministro de electricidad cara, esto limita su desarrollo.

Aunque todas las técnicas anteriores se pueden emplear para el tratamiento de las aguas residuales de metales pesados, es importante mencionar que la selección de la técnica de tratamiento más adecuada depende de la concentración inicial del metal, el componente de las aguas residuales, la inversión de capital y costos operativos, la flexibilidad de la planta y la fiabilidad y el impacto ambiental, entre otros (4).

CAPÍTULO 4.

QUITOSANO

4.1 ESTRUCTURA QUÍMICA

El quitosano es un copolímero lineal de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina en una vinculación β -(1-4), en la que la glucosamina es la unidad de repetición predominante (Figura 1). El quitosano en sí mismo se puede encontrar en los micelios de ciertos hongos en asociación con otros polisacáridos, pero se obtiene principalmente por la desacetilación de la quitina. La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa, que se producen en las paredes celulares de ciertos hongos y las levaduras, en las plantas como el equivalente a la celulosa, y en muchos grupos de invertebrados tales como moluscos y artrópodos como el soporte fibroso de la fase mineral inorgánica de su exoesqueleto, como una alternativa al colágeno. La quitina es un polisacárido cristalino de peso molecular alto, que es teóricamente compuesto en su totalidad de unidades de D-glucosamina N-acetilados. La quitina de origen natural; sin embargo, está presente principalmente como un copolímero, que contiene diferentes proporciones de unidades de N-glucosamina, dependiendo de la fuente. (5) (6) En la quitina, las cadenas están dispuestas en hojas o pilas, las cadenas de cada hoja tienen la misma dirección y están unidas a través de enlaces de hidrógeno dentro de la hoja entre dos cadenas adyacentes. La quitina se produce naturalmente y se encuentran en tres formas polimórficas, α -, β y γ -quitina, que difieren en la disposición de las cadenas dentro de las regiones cristalinas. En la α -quitina, que se encuentra en el

cangrejo, la langosta, y las cáscaras de gambas, las hojas adyacentes tienen direcciones opuestas, y por lo tanto tiene una disposición de cadena antiparalela. En la β -quitina, que es la forma que ocurre en el calamar género *Loligo*, las hojas adyacentes tienen la misma dirección, y por lo tanto tiene una disposición de cadena paralela. En γ -quitina, cada tercera hoja tiene la dirección opuesta a las dos hojas anteriores. Además de los enlaces de hidrógeno entre cadenas de la misma hoja, α -quitina también presenta enlaces de hidrógeno entre cadenas adyacentes. Estos enlaces entre las hojas son responsables de la falta de hinchamiento en el agua de α -quitina, mientras que la β -quitina se hincha fácilmente en agua y forma hidratos. El quitosano también es cristalino, pero en comparación con la quitina, presenta una distancia más larga entre cadenas adyacentes pertenecientes a la misma hoja, debido a la eliminación de los grupos N-acetilo durante la conversión de quitina a quitosano, que mantiene unidas las cadenas adyacentes a través de enlaces de hidrógeno C(2) N-H \cdots O=C(7). La diferenciación instantánea entre quitina y quitosano se puede hacer en base a su solubilidad. Mientras que la quitina es soluble en N,N-dimetilacetamida (DMAc) en presencia de 5-10% (w/v) de cloruro de litio e insoluble en soluciones de ácido diluido, lo contrario es cierto para quitosano. En la terminología de la quitina/quitosano, la fracción molar de las unidades N-acetiladas se denomina el grado de acetilación (DA), expresada en porcentaje o fracción de unidades de N-acetilados (F_A).^{4,5} Puesto que un DA alrededor o inferior al 50% se requiere generalmente para la solubilidad de quitosano en soluciones ácidas diluidas, el término quitosano se aplica tanto a la quitina totalmente desacetilada y quitina parcialmente desacetilada con $DA \leq 50\%$. (7; 5; 6)

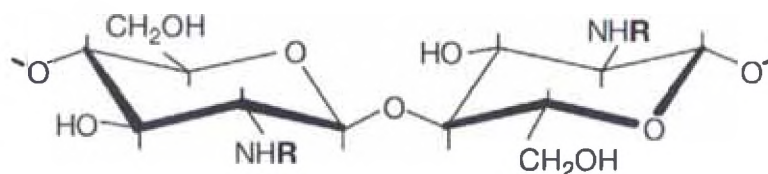


Figura 1. Estructura química de quitosano, un copolímero lineal de D-glucosamina ($R=H$) y N-acetil D-glucosamina ($R=COCH_3$). La glucosamina es la unidad predominante

4.2 SOLUBILIDAD

El quitosano no es soluble en agua ni en disolventes orgánicos. Sin embargo, después de la protonación de grupos aminos de unidades de glucosamina mediante ácido, las repulsiones electrostáticas entre grupos NH_3^+ conducen a la destrucción de interacciones atractivas entre cadenas, tales como enlaces de hidrógeno e interacciones hidrófobas, y por lo tanto a la solubilidad del quitosano. A pH inferiores que su pK_a , cuyo intervalo puede estar entre 6,5 a 7, el quitosano es un polication y a pH 4,0 y por debajo, está completamente protonado. La solubilidad del quitosano depende de la densidad de carga quitosano, que está estrechamente conectada con los parámetros estructurales tales como el grado de acetilación (DA), longitud de la cadena, y la distribución de unidades de glucosamina N-acetilados, así como en los parámetros ambientales, tales como pH, fuerza iónica, y la constante dieléctrica del medio. Los intervalos de solubilidad aumentan cuando aumenta el grado de acetilación (DA), debido al incremento del impedimento estérico relacionado con el aumento del número de grupos acetilo, junto con el aumento del pK_a intrínseco. Según Sorlier y otros (8) el pK_a intrínseco de quitosano se incrementa desde 6,46 a 6,8 a medida que aumenta el grado de acetilación (DA) de 5% a 35%, respectivamente, revelando un aumento de carga catiónica de los grupos amino de

acuerdo al aumento del DA. Como resultado, los quitosanos con DAs en el rango de 45-55% son solubles en agua, siempre que las unidades de N-acetiladas se distribuyan al azar. En la presencia de altas fuerzas iónicas, la solubilidad se reduce. La alta concentración de protones conduce a la detección de las interacciones electrostáticas que se producen entre las cadenas poliméricas, con la consiguiente creación de interacciones de la cadena y la precipitación del polímero. Como resultado, el quitosano no es soluble en ácidos fuertes tales como soluciones de ácido clorhídrico con molaridades superior a 0,1 M. (7)

4.3 PREPARACIÓN DE QUITOSANO: AISLAMIENTO DE LA QUITINA Y N-DESACETILACIÓN

La quitina comercialmente disponible se prepara usualmente a partir de los exoesqueletos de cangrejo, camarón y langostino, obtenidos como residuos de la industria de procesamiento de pescados y mariscos. En estos, la quitina está estrechamente asociada con proteínas, material inorgánico (principalmente CaCO_3), pigmentos, y lípidos. La desproteínización y desmineralización generalmente se llevan a cabo mediante tratamiento con 1-2M de NaOH a una temperatura de 70°C o más alta, y 1,25 M de HCl a temperatura ambiente, respectivamente, la desproteínización se realiza generalmente antes de la desmineralización. Ambos tratamientos pueden dar lugar a la ruptura de las cadenas poliméricas de quitina. En este sentido, se han propuesto una serie de métodos alternativos para minimizar la hidrólisis de enlaces glicosídicos durante la extracción, incluyendo el uso de enzimas proteolíticas para eliminar proteína y EDTA para eliminar mineral. Finalmente, los pigmentos presentes en los exoesqueletos de los crustáceos pueden ser extraídos con

etanol, acetona, o agentes oxidantes tales como KMnO_4 (5). La preparación de la quitina de calamar, aunque similar, se produce en condiciones más suaves, como β -quitina se compone exclusivamente de quitina y proteínas, con sólo trazas de sales metálicas.

La desacetilación se puede llevar a cabo bajo condiciones ácidas o básicas, pero se prefieren condiciones básicas, debido a la susceptibilidad de los enlaces glicosídicos de la quitina a hidrólisis ácida. La desacetilación de la α -quitina se lleva a cabo generalmente usando bases acuosas fuertes a 90-150°C durante unas pocas horas, para producir el quitosano con un DA entre 5% y 30%. Las altas temperaturas de reacción reducen el tiempo requerido para la desacetilación, pero resultan en un aumento de la hidrólisis de las cadenas poliméricas. La desacetilación de la quitina procede rápidamente en 50% (w/v) de NaOH acuoso a 100°C durante la primera hora de tratamiento con álcali, pero la extensión del tiempo de reacción más bien en la hidrólisis de la cadena que en una desacetilación significativa (5). Para obtener quitosano con DA bajos (<15%), se requieren tratamientos alcalinos de varios pasos con lavados intercalados. El lavado con agua en y entre los tratamientos induce la inflamación de las cadenas de quitina, y aumenta la accesibilidad de quitina para su posterior desacetilación. Con el fin de reducir la ruptura de la cadena durante la desacetilación alcalina, las reacciones se llevan a cabo a una temperatura tan baja como sea posible, bajo atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o en presencia de captadores de oxígeno o agentes reductores, tales como NaBH_4 . Como la quitina no es soluble en tales sistemas, la desacetilación se produce en condiciones heterogéneas. Durante la desacetilación de α -quitina, el NaOH actúa inicialmente en

las regiones amorfas del polímero, y sólo después en las regiones cristalinas. La desacetilación heterogénea conduce por lo tanto a una distribución de bloque de unidades acetiladas, en lugar de una distribución aleatoria de la misma. Como resultado, las bandas características de infrarrojo (IR) atribuidas a la cristalización de bloques de poli [β - (1 \rightarrow 4) D-glucosamina] sólo son perceptibles para $DA \leq 9\%$, debido a la desacetilación posterior de segmentos presentes originalmente en la región cristalina de la quitina. En comparación con la α -quitina, la β -quitina presente en las plumas de calamar es mucho más fácil de desacetilar, debido a la ausencia de enlaces de hidrógeno entre hojas, lo que hace que las regiones cristalinas sean más accesibles a los reactivos. Durante la desacetilación de la β -quitina, la cristalinidad disminuye rápidamente comparado con la α -quitina, y se obtiene un producto completamente amorfo (7).

El quitosano aislado de las paredes celulares de los hongos ya se encuentra disponible en el mercado. En comparación al quitosano obtenido a partir de recursos animales marinos, el quitosano aislado de hongos cultivados bajo condiciones de crecimiento controladas presenta una mayor reproducibilidad entre lotes y trazabilidad, que hace interesante su uso en aplicaciones médicas y farmacéuticas.

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO

Independientemente de la aplicación que se le dé al quitosano, el grado de N-acetilación (DA) y el peso molecular promedio son los parámetros más frecuentemente evaluados por su impacto en las propiedades del quitosano. La cristalinidad, la viscosidad en soluciones acuosas, el contenido de materia seca, la

cantidad de las impurezas insolubles, y el contenido de cenizas, son otros parámetros comúnmente analizados. Para la aplicación de quitosano como biomaterial, su caracterización en términos de contaminación microbiana (carga biológica), metales pesados tóxicos, contenido de proteína, y los niveles de endotoxinas bacterianas es de crucial importancia. Para ello, la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) ha establecido directrices estándar para la caracterización y ensayo de quitosano para su uso en aplicaciones de productos biomédicos y médicos de ingeniería tisular. Los dos parámetros más importantes que afectan a las propiedades de quitosano así como el porcentaje de humedad se discuten a continuación. (7)

4.4.1 GRADO DE ACETILACIÓN

La DA es un parámetro estructural que influye en la densidad de carga, la cristalinidad, la solubilidad, así como en la susceptibilidad a la degradabilidad enzimática de quitosano. Por lo tanto, su determinación exacta es de gran importancia. Un número de métodos se han desarrollado para la determinación de la DA de quitosano, incluyendo el análisis elemental, la titulación coloidal con un polianión, la adsorción del colorante, y espectroscopias como la luz ultravioleta (UV), IR, y la resonancia magnética nuclear (RMN) en estado líquido/sólido. Se han debatido las ventajas y desventajas de cada técnica (5). Entre estos, RMN de alta resolución de protón (^1H RMN) se considera la técnica más exacta para la determinación de la DA de quitosano. ^1H RMN se realiza generalmente en D_2O que contiene DCl, el valor DA se determina a partir de las integrales relativas de acetilo (N-acetilo y AcOH) y combinados protones $\text{H}_2\text{-H}_6$. Para quitosanos con alto contenido de acetilo, el uso de estado sólido ^{13}C CP/MAS NMR se prefiere a ^1H

RMN, ya que se requiere la disolución completa de la muestra antes del análisis para ^1H RMN. Debido a su simplicidad asociada con la exactitud, la espectroscopia IR es la técnica más frecuentemente utilizada. El uso de la espectroscopia FT-IR para la determinación de la DA se basa en la variación de una banda característica de absorción de los grupos N-acetilo, como una función de una banda de referencia interna. El valor DA puede extrapolarse a partir de una curva de calibración establecida usando una técnica absoluta, tales como RMN. Se han propuesto una serie de métodos diferentes, que difieren en términos de las bandas de IR y de análisis de referencia utilizados, así como en términos de las líneas de base utilizados para la determinación de los valores de absorbancia correspondientes. Uno de los métodos más frecuentemente empleado es el descrito por Baxter y otros (9). Se utiliza la banda de amida I en 1655 cm^{-1} como la banda analítica (la línea de base la originalmente propuesto para la proporción A_{1655}/A_{2867}) y la banda de hidroxilo en 3450 cm^{-1} como la banda de referencia interna. La muestra tiene, por lo tanto, que estar perfectamente seca y registrarse el espectro IR inmediatamente. El DA se determina como sigue:

$$DA(\%) = \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 115 \quad \text{Ec. 2}$$

Esta relación fue validada por adsorción de colorante, para DAs comprendidas entre 0 y 55%. Más tarde, Brugnerotto y otros. (10) propusieron el uso de la banda amida III (estiramiento C-N junto con la deformación plana en N-H) en 1320 cm^{-1} como la banda analítica y la banda a 1420 cm^{-1} como la banda de referencia interna. Los autores analizaron las muestras quitina/quitosano que cubren toda la gama de DAs, y de diferentes fuentes. Una muy buena correlación lineal entre

la relación de bandas de absorbancia (A_{1320}/A_{1420}) y los valores experimentales obtenidos a partir de RMN se encuentran en todo el rango de valores de DA, lo que podría ser expresado por la siguiente relación (Ec. 3):

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0.3822 + 0.03133 \times DA(\%)$$

Ec. 3

Brugnerotto y otros encontraron un acuerdo superior entre el valor DA experimental y estimado usando esta relación de bandas de absorbancia que la banda a 3450 cm^{-1} .

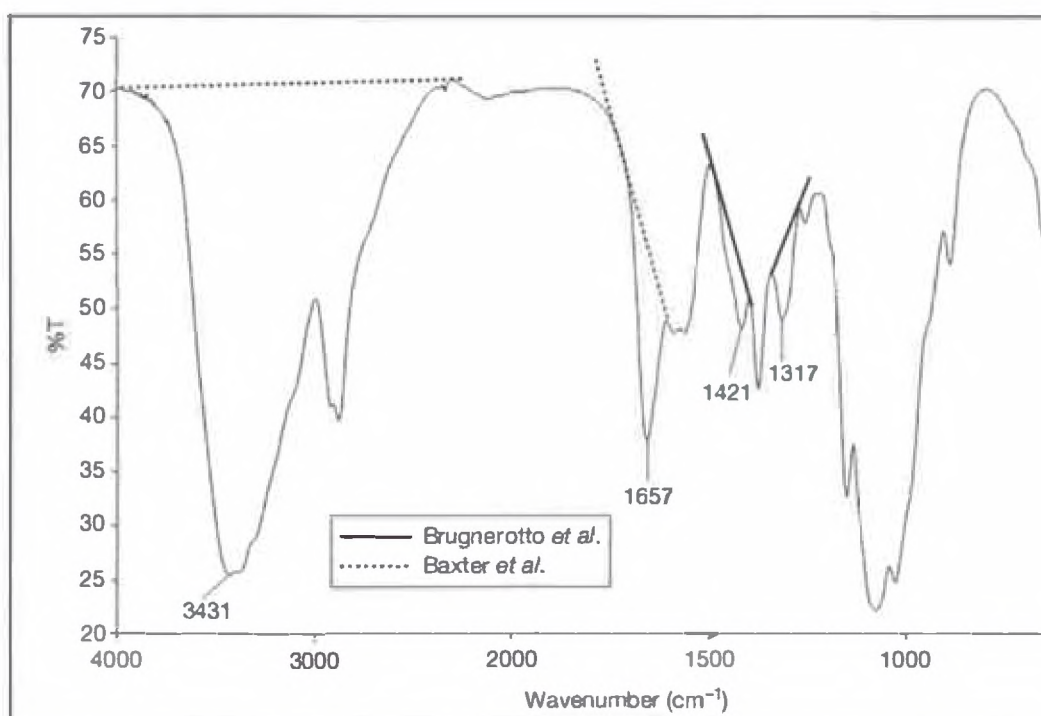


Figura 2. Espectro infrarrojo de quitosano de calamar, que muestra las líneas de base propuestas por Brugnerotto y otros (10) y Baxter y otros (9) para la determinación de la relación A_{1320}/A_{1420} y A_{1655}/A_{3450} , respectivamente.

4.4.2 PESO MOLECULAR

Dependiendo de su origen y procedimiento de preparación, el peso molecular de quitosano puede variar de 300 a más de 1.000 kD, el quitosano de calamar presenta por lo general mayor peso molecular, en comparación con los quitosanos obtenidos a partir de los exoesqueletos de los crustáceos. Varias técnicas pueden ser utilizadas para estimar el peso molecular medio del quitosano. Entre ellos se encuentran la viscosimetría capilar, ultracentrifugación, y la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) junto con la dispersión de luz. Cualquiera que sea la técnica utilizada, la tendencia de las cadenas de polímero a agregarse en solución constituye un problema. SEC es la más directa, proporcionando, en una sola medición, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número. A partir de estos dos valores, el índice de polidispersidad M_w/M_n se puede determinar fácilmente. Sin embargo, esta técnica requiere calibración anterior del sistema SEC con las normas estrechas de polidispersidad de peso molecular conocido. La asociación de un detector de dispersión de luz con SEC proporciona información sobre el peso molecular absoluto, así como sobre los parámetros de tamaño molecular, tales como el radio de giro (R_g). El análisis se lleva a cabo generalmente utilizando tampones $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ a un pH cercano a 4,5 como fase móvil, la sal se añade para probar la repulsión electrostática entre grupos amino protonados en el quitosano. Para el análisis se requiere del incremento del valor del índice de refracción (dn/dc) del quitosano en el sistema $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$. Los valores dn/dc de quitosano se pueden encontrar en la literatura, incluyendo algunos que son dependientes del DA. En este caso, puede ser necesario la caracterización previa del DA. Alternativamente y si es posible, el valor

dn/dC se puede medir utilizando un refractómetro diferencial. SEC junto con dispersión de la luz es también la técnica descrita en las directrices de ASTM para la determinación del peso molecular de quitosano (5; 7).

4.4.3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD

El porcentaje de humedad normalmente se determina por gravimetría, para ello, se lleva a peso constante una muestra calentada en un horno a 105 °C. En otros casos, se puede utilizar el análisis térmico diferencial y se determina el porcentaje de agua a partir de la pérdida de peso de la muestra a temperaturas entre 50 y 160 °C.

4.5 REMOCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE QUITOSANO

Los materiales a base de quitosano tienen buenas capacidades de adsorción para metales pesados tóxicos, metales preciosos y radionúclidos, como se muestra en la Tabla 2 (11). Los rangos de capacidad de adsorción de metales se enumeran tanto en unidades de “mg/g” o “mmol/g”. Algunos materiales a base de quitosano poseen una extraordinaria capacidad de sorción para metales blandos, tales como Hg (II) y metales preciosos como Pd, Pt y Au, así como para aniones de metales Mo (VI) y V (V). La Tabla 2 muestra una información en bruto y básica para evaluar la posibilidad de utilizar biosorbentes a base de quitosano para eliminación de metal y de radionúclidos, aunque no es posible la comparación de data debido a la variedad de las condiciones experimentales.

Tabla 2 Capacidad de sorción para Cu(II) mediante materiales a base de quitosano

Materials	Sorption capacity		pH	Form	References
	mg/g	mmol/g			
Oligomers					
Chitosan	80.71	1.27	6	Bead	Rhazi et al. (2002b) Nghah et al. (2002)
Chitosan-crosslinked GLA	59.67	0.94	6	Bead	Nghah et al. (2002)
Chitosan-crosslinked ECH	62.47	0.98	6	Bead	Nghah et al. (2002)
Chitosan-crosslinked EGDE	45.94	0.72	6	Bead	Nghah et al. (2002)
Copper(II)-imprinted chitosan	201.66	3.18		Microspheres	
Non-Imprinted chitosan without template	89.51	1.41		Microspheres	
Cross-linked carboxyl-grafted chitosan	318	5.01	6		
N,O-carboxymethyl-chitosan	162.5	2.56			Sun et al. (2006)
Xanthate-modified magnetic chitosan	34.5	0.54			Zhu et al. (2012)
Carboxymethylated chitosan-bound Fe ₃ O ₄ nanoparticles	21.5	0.34	2-5	Nanoparticles	Chang and chen (2005)
Chitosan-tripolyphosphate beads	26.06	0.41	5	Bead	Nghah and Farinathan (2010)
Chitosan-tripolyphosphate chelating resin	200	3.15	5	Gel beads	
Cross-linked magnetic chitosan-Isatin Schiff's base resin (CSIS)	103.16	1.62			Monier et al. (2010)
Chitosan electrospun nanofiber mats	485.44	7.64			Haider and Park (2009)
Porous chitosan functionalized with histidine	127-190	2.0-3.0		Membranes	
Diferent chitosan-zeolite composites	14.75-51.32	0.23-0.81			Nghah et al. (2013)
<i>Bacillus subtilis</i> immobilized on chitosan	100.7	1.59	6	Bead	Liu et al. (2013)

Fuente: *Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides*. Wang, Jianlong and Chen, Can.

4.6 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA INTRÍNSECA DE LOS IONES METÁLICOS EN LA CAPACIDAD DE SORCIÓN

Hay muchos factores que podrían influir en la capacidad de sorción del quitosano y sus derivados. Para materiales a base de quitosano, la naturaleza intrínseca de los iones metálicos, la estructura química y la construcción física de los materiales, así como los factores ambientales (pH, fuerza iónica, temperatura, etc.) contribuirán al desempeño de sorción del metal.

La naturaleza intrínseca de los iones metálicos tiene una influencia importante en su función de adsorción. Es de gran importancia determinar la selectividad del quitosano hacia los iones metálicos; sin embargo, no hay muchos estudios que hayan implicado la determinación de la selectividad de diferentes iones metálicos hacia el quitosano. El polímero muestra una selectividad o afinidad para diferentes iones metálicos. Sun y otros (12) propusieron que el orden de clasificación del quitosano para iones metálicos en general, siguió el orden de afinidad como

sigue: $\text{Cr} < \text{Pb}^{2+} < \text{Mn}^{2+} \ll \text{Cd}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$. Algunos ejemplos se muestran en la Tabla 3 (11).

Tabla 3 Selectividad o afinidad del metal con el quitosano y sus derivados

Sorbent types	Affinity or selectivity order
Magnetic chitosan microspheres modified with thiourea	65.2, 66.7, and 15.3 mg/g for Hg^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+}
Xanthate-modified magnetic chitosan beads	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
Chitosan film	$\text{Cu(II)} \geq \text{Hg(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} \sim \text{Ca(II)}$. And, $\text{Eu(III)} \geq \text{Nd(III)} > \text{Cr(III)} \sim \text{Pr(III)}$.
Crown ether grafted chitosan	$\text{Pd(II)} \text{ or } \text{Ag(I)} > \text{Pb(II)} \text{ and } \text{Cr(III)}$
EDTA-chitosan	Cu^{2+} similar or equal to $\text{MoO}_4^{2-} > \text{Ni}^{2+} > \text{VO}_2^+ > \text{Zn}^{2+}$ greater than or equal to $\text{Co}^{2+} > \text{Al}^{3+}$

Fuente: *Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides*. Wang, Jianlong and Chen, Can.

4.7 FACTORES AMBIENTALES EN LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL METAL

Muchos factores tales como el pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración inicial del metal y de la biomasa influyen en el proceso y mecanismo de adsorción del metal.

El pH de la solución suele ser el factor más importante en la biosorción de metales pesados en materiales basados en quitosano. El valor del pH influye fuertemente en la solución, no sólo en el sitio de disociación de la superficie de la biomasa, sino también en la química de la solución de metales pesados: hidrólisis, complejación por ligandos orgánicos y/o inorgánicos, reacciones redox, precipitación, especies presentes del metal y la disponibilidad para la biosorción de los metales pesados. Los valores de pH pueden variar en un sistema de biosorción durante la adsorción del metal en el quitosano. Esto hace que el análisis de la influencia sea más difícil. Por eso es necesario conocer la función del pH, para

explorar los mecanismos de biosorción de biosorbentes basados en quitosano para iones metálicos (11).

Muchos quitosanos modificados mostraron buena reutilización después de la adsorción del metal.

4.8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Estudios de equilibrio se llevan a cabo para determinar la capacidad de sorción del metal por el biosorbente a base de quitosano; y de cinética para modelar la velocidad de adsorción de los iones metálicos de la solución. Se han utilizado isotermas como: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich para describir el equilibrio de la adsorción del metal por biosorbentes a base de quitosano.

4.8.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

La forma no lineal de la isoterma de Langmuir se expresa:

$$q_e = \frac{bQC_e}{1 + bC_e} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde C_e es la concentración del ion metálico restante en la solución (mg/L); q_e es la cantidad de iones metálicos pesados adsorbidos por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g), Q es la cantidad de ion metálico pesado en una monocapa completa (mg/g) y b , la constante de Langmuir relacionada a la afinidad de los sitios de enlace (ml/mg) y es una medida de la energía de la adsorción. La isoterma de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios de adsorción homogéneos específicos dentro del adsorbente. Además, asume que ocurre una adsorción de monocapa y máxima cuando las moléculas adsorbidas en la

superficie del adsorbente forman una monocapa saturada. Todos los sitios de adsorción involucrados son energéticamente idénticos y la fuerza intermolecular disminuye como la distancia de la superficie de adsorción aumenta.

4.8.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich expresa adsorción a multicapas y una superficie energéticamente heterogénea. Es una ecuación empírica adecuada para rangos de alta y mediana concentración. Sin embargo, esta isoterma no es adecuada para bajas concentraciones. La isoterma no lineal se expresa:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde K_F y n son constantes de Freundlich indicando la capacidad de adsorción (mg/g) y su intensidad, respectivamente.

4.8.3 ISOTERMA DUBININ-RADUSHKEVITCH (D-R)

Esta isoterma describe la adsorción de un solo tipo de poros uniformes y puede ser aplicado para distinguir entre adsorción química y física. Esta isoterma no asume una superficie homogénea o una constante de adsorción. La isoterma no lineal de D-R se expresa:

$$Q = Q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde ε (potencial Polanyi) es $[RT \ln(1+(1/C_e))]$, Q es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mol/g), k es la constante relacionada a la energía de adsorción (mol^2/kJ^2) y Q_m es la capacidad de adsorción (mol/g). La energía libre media (E) de la adsorción por molécula del adsorbato cuando es

transferida a la superficie del sólido desde la solución se calcula basado en el valor k usando la siguiente ecuación:

$$E = (2k)^{-0.5} \quad \text{Ec. 7}$$

El valor E es útil porque puede ser usado para estimar el tipo de proceso de adsorción. Si el valor cae entre 8 y 16 kJ/mol, el proceso de adsorción se puede explicar por un mecanismo de intercambio iónico. Mientras tanto, si el valor es menor que 8 kJ/mol, el proceso de adsorción es de naturaleza física (13).

4.9 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Muchos modelos cinéticos de adsorción tales como el de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden se usan para entender la cinética de adsorción y el paso de velocidad limitante durante el proceso de adsorción. Algunos de estos pasos determinantes de velocidad incluyen control de difusión, reacciones químicas y reacción particular. El modelo de pseudo-primer orden de Lagergren se da como sigue:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ec. 8}$$

Donde q_e y q_t son cantidades de los iones metálicos adsorbidos en el biosorbente (mg/g o mmol/g) en el equilibrio y al tiempo t , respectivamente. K_1 es la constante de velocidad del modelo cinético de pseudo-primer orden (min^{-1}). La línea recta del gráfico de $\log(q_e - q_t)$ en función de t se usa para determinar el k_1 y el coeficiente de correlación r .

El modelo cinético de pseudo-segundo orden se puede expresar como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} = \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde q_e y q_t son cantidades de los iones metálicos adsorbidos en el biosorbente (mg/g) en el equilibrio y al tiempo t , respectivamente. K_2 es la constante de velocidad del modelo cinético de pseudo-segundo orden (g/mg.min o g/mmol.min).

Con el propósito de estudiar cómo influye la difusión intraparticular (paso que controla la adsorción) en la velocidad de adsorción, se evalúa la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad \text{Ec. 10}$$

Donde k_{id} (mmol.g⁻¹min^{-1/2} o mg.g⁻¹min^{-1/2}) es la constante de velocidad de difusión intraparticular y C (mmol.g⁻¹ o mg.g⁻¹) representa el espesor de la capa de enlace.

CAPÍTULO 5.

QUITOSANO MODIFICADO

5.1 ¿POR QUÉ MODIFICAR?

El quitosano en su forma original no es adecuado para el uso práctico debido a su relativamente baja resistencia mecánica y por ser una base débil soluble en medios ácidos. El quitosano con grupos amina en solución ácida no es estable debido a la formación de quitosano protonado. Además, el quitosano en su forma original normalmente no posee selectividad específica para un cierto tipo de metales pesados o muy alta capacidad de sorción de agua contaminada o residuales complejas, aunque con un alto contenido de grupos amino e hidroxilo muestra buena capacidad de sorción para metales de transición y poca o ninguna sorción para elementos de tierras alcalinas o alcalinas.

Dos objetivos principales para las modificaciones del quitosano para la sorción de metal son:

1. Para aumentar la estabilidad del material en medio ácido (buenas propiedades mecánicas, etc.), y
2. Para mejorar el rendimiento de sorción de metal, incluyendo capacidad de sorción, selectividad del metal, buena difusión y comportamiento hidrodinámico. La fácil separación del efluente real después del tratamiento y el costo-efectividad de la preparación de absorbentes son también importantes.

Por lo tanto, la modificación de quitosano mediante la introducción de propiedades deseadas a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, es el asunto clave para mejorar su capacidad de sorción de metales, su afinidad para el metal, cambiar la serie de selectividad para la sorción de metal, y de alterar el intervalo de pH óptimo.

La preparación de nuevos materiales a base de quitosano generalmente incluye la mezcla, reticulación, formación de enlace de hidrógeno interno y polimerización de injerto.

Se han reportado varios métodos físicos, químicos o híbridos para la modificación de quitosano. El quitosano puede ser fácilmente modificado utilizando la reactividad del grupo amino primario y los grupos hidroxilos primarios y secundarios.

Por ejemplo, carboximetilquitosano (CM-quitosano) es el derivado de quitosano más explorado debido a su buena capacidad de sorción para metales pesados y su solubilidad dependiendo del pH. El amonio cuaternario de la sal de quitosano mostró una buena capacidad de sorción de metal (14).

En la mayoría de los casos, el quitosano insoluble en agua y sus derivados pueden ser utilizados para separar los metales de una solución acuosa (Uragami y Tokura, 2006). Algunos polímeros solubles en agua también pueden ser utilizados para la eliminación de metales en solución y a continuación ser separados por métodos de membrana, tales como ultrafiltración. El procedimiento de reticulación y

de injerto son modificaciones que se utilizan con mayor frecuencia para preparar quitosano insoluble en agua y sus derivados para la adsorción de metal.

El quitosano se reticula para obtener una mejor resistencia microbiológica y mecánica. El procedimiento de reticulación normalmente utiliza agentes de reticulación bi/polifuncional tal como el glutaraldehído (GLA), que podría fabricar polímeros de quitosano estables para su aplicación en solución ácida. Sin embargo, la reticulación generalmente disminuye la capacidad de sorción de metal.

Mediante procedimiento de injerto, diversos grupos funcionales u otros polímeros o moléculas se introducen para mejorar la capacidad de sorción de metales. El injerto químico introduce algunos nuevos ligandos funcionales específicos dentro del quitosano, que mejorarán el rendimiento de sorción de metal mediante el aumento de la densidad de sitios de sorción, el cambio de los sitios de sorción para aumentar la selectividad de sorción y alterar el rango de pH para la sorción de metal. Nuevos grupos funcionales (tales como grupos amina, grupos carboxílicos, fosfato, compuestos de azufre, que contienen nitrógeno, fósforo y azufre como heteroátomos, etc.), molécula de estructura especial (éter corona, ciclodextrina, azúcar, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) / ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) complejos etc.) y copolímeros (tales como polivinilpirrolidona) se han injertado con éxito en el quitosano a través de diferentes procesos tales como la reticulación y la reacción de base de Schiff (15).

El injerto de compuestos que contienen azufre generalmente aumenta la capacidad de sorción y la selectividad de iones metálicos “suaves” (como Ag y Hg).

Para aumentar la selectividad del metal objetivo del agua en presencia de otros tipos de metales, vale la pena mencionar otros tres métodos.

- Quitosano reticulado impreso con el metal objetivo como plantilla.
- Estructuras especiales injertados al quitosano tal como éter corona y ciclodextrinas (CDs) para la captación de metal.
- Moléculas de injerto con una buena función de captación de metales tales como EDTA / DTPA, azúcares o sustancia multi-amina.

Los compósitos de quitosano son importantes también debido a sus características únicas, tales como para la recuperación de uranio de entornos radiactivos y para la mejora de su porosidad mediante la unión a otros compuestos. El quitosano magnético puede separarse fácilmente del sistema de sorción mediante el uso de campo magnético, aumentar en gran medida la viabilidad polímeros en el tratamiento de aguas residuales. La magnetita (Fe_3O_4) ha sido ampliamente utilizada como material magnético debido a sus excelentes propiedades magnéticas, la estabilidad química y biocompatibilidad. También puede mejorar las propiedades mecánicas de quitosano (11).

5.2 DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

Para diseñar un adecuado biosorbente basado en quitosano debe basarse en un cierto tipo de metal o de un determinado tipo de aguas residuales. Las características generales de una buen biosorbente para sorción de metales pesados incluyen los siguientes aspectos:

- Buena estabilidad bajo condiciones de aplicación (solución de ácido, el pH, la temperatura, el choque hidráulico, etc.);
- alto rendimiento y capacidad de los metales objetivos;
- buena selectividad para los metales objetivos;
- fácil separación de sorbentes de metal adsorbidas a partir de solución acuosa;
- Fácil regeneración de adsorbentes de metales adsorbidos por el método simple o reactivos comunes tales como ácido o bases;
- La forma adecuada del adsorbente con porosidad óptima, la difusión y las propiedades mecánicas para un proceso seleccionado, como la operación de columna o lecho fijo.

El estado físico del material influenciará significativamente en la selección del proceso de aplicación para su uso en la eliminación de metales de la solución acuosa. El rendimiento de sorción de quitosano también depende de sus parámetros estructurales físicas, tales como el área superficial, determinado en gran medida por su forma. El biopolímero puede acondicionarse fácilmente para preparar diferentes tipos de membranas, perlas de gel, fibras, fibras huecas, partículas, hilos y escamas. Una buena construcción física en el polímero puede mejorar la permeabilidad, selectividad y durabilidad del material resultante. Los métodos de preparación determinarán en gran medida las estructuras físicas de polímeros.

Los modificadores de superficie incluyen dos tipos de técnicas: técnicas de tratamiento químico (tratamiento con un reactivo químico, solvente, agente de acoplamiento, vapor, agente de superficie activa, injerto superficial u otros aditivos)

y las técnicas de tratamiento físico (con la ayuda de la irradiación ultravioleta, irradiación de plasma y de pulverización catódica, irradiación γ -ray, irradiación de haz de electrones, ultrasonidos).

El quitosano puede ser fácilmente modificado por métodos químicos debido a la presencia de los grupos amino y los grupos hidroxilo, para preparar quitosano modificado y derivado. La función amino puede causar reacciones químicas tales como acetilación, cuaternización, reacción con aldehídos y cetonas para dar (bases de Schiff), alquilación, injerto, quelación de metales, etc. Los grupos hidroxilo también conducen a algunas reacciones como o-acetilación, enlace hidrógeno con átomos polares, injertos, etc. Ambos pueden someterse a muchos tipos de reacciones tales como acilación, alquilación, carboximetilación, cuaternización, eterificación, esterificación, reticulación, y copolimerización de injerto.

Los productos comerciales de quitosano de varias compañías difieren en la pureza, la forma de sal, color, granulación, contenido de agua, DD o el grado de acetilación (DA), el contenido del grupo amino, el peso molecular (MW), la cristalinidad y la solubilidad, por lo general en forma de polvo y de escamas. Para diseñar un biosorbente basado en quitosano, estos parámetros deben ser determinados porque controlan las propiedades de hinchazón y difusión, propiedades de sorción y la influencia en sus características. También es necesario seleccionar un método de preparación adecuado.

5.3 MODIFICACIONES FÍSICAS

5.3.1 MODOS DE APLICACIÓN

La construcción física de quitosano y sus derivados influenciarán en gran medida en la selección del reactor para el proceso de sorción del metal, su rendimiento de operación, tanto en términos cinéticos y de equilibrio controlados por mecanismos de difusión, así como en su comportamiento de aplicación.

El rendimiento de adsorción depende de las propiedades fisico-químicas del sorbente, tales como su área superficial, porosidad y su tamaño de partícula. Por tanto, la forma del sorbente es muy importante. El quitosano y sus derivados pueden ser fácilmente acondicionados para preparar diferentes formas del polímero, tales como polvo, partículas, escamas, hilos, membranas, nano partículas, perlas de gel, fibras y fibras huecas, resinas, esponjas, etc.

A. QUITOSANO INSOLUBLE EN AGUA

En investigación a escala de laboratorio, se usa generalmente sistemas por lotes con agitación o en un agitador, como reactor de sorción y luego el biosorbente cargado con el metal se separa mediante centrifugación o filtración. En el laboratorio y/o experimentos a escala piloto o aplicaciones en la industria, se usa una columna fija para recuperar iones metálicos con perlas de gel de quitosano.

La forma de las partículas pequeñas de polímero tales como el polvo pueden aumentar la cinética de la sorción y disminuir la resistencia a la transferencia de masa intraparticular en un sistema por lotes a escala de laboratorio. Sin embargo,

para una columna fija en el laboratorio o en una aplicación real, las partículas de tamaño pequeño pueden ocasionar una obstrucción grave, gran caída de presión y limitaciones hidrodinámicas graves. Las forma de escama o polvo de quitosano no se sugieren como un adsorbente adecuado debido a su baja área superficial y falta de porosidad, que puede causar un problema de obstrucción en la columna a escala industrial. Las perlas de gel se consideran generalmente como la mejor forma como adsorbentes para adsorción de metales pesados en solución acuosa.

La formación de perlas de gel de quitosano, con alta porosidad y gran área superficial, junto con el reticulado para hacer las perlas insolubles en medio ácido, podrían mejorar los mecanismos de difusión mediante el aumento de acceso de los sitios de sorción internos.

Para la eliminación o recuperación de iones metálicos se debe poner más atención al uso de biosorbentes basados en quitosano de tipo fibra en comparación con perlas o tipo granulo. El sorbente basado en quitosano de tipo fibra delgada se puede sorber rápidamente a los iones metálicos y se puede usar en el flujo a través de la columna para eliminación de metales pesados, permitiendo una transferencia hidrodinámica más fácil.

La forma de nano partículas también atrae mucho la atención debido a su enorme área superficial específica.

B. QUITOSANO SOLUBLE EN AGUA Y MEMBRANA DE SEPARACIÓN / PRECIPITACIÓN

El enlace metálico para disolver el material de quitosano por lo general forma macromoléculas cargadas con metal soluble en solución. Entonces un adecuado proceso de separación es necesario para recuperar el polímero. La técnica de separación de membrana se puede utilizar para cumplir con el objetivo, tales como ultra-filtración y/o el procedimiento de floculación asistida con quitosano soluble en agua para la precipitación de metales pesados. En un experimento a escala de laboratorio, se usaron la centrifugación (16) o filtración de membrana de quitosano-mejorado soluble en agua o columna (tubo de vidrio con un diámetro de 0,6 cm) (17).

Una especie de quitosano N-carboximetil-soluble en agua disuelto fue reportado para formar precipitado que contiene Cu después del contacto con una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bajo agitación vigorosa, luego la mezcla se centrifugó y se filtró.

C. MEMBRANA

El quitosano puede ser fabricado en forma de membrana para la remoción de metales de una solución.

5.3.2 PREPARACIÓN DE DIFERENTES FORMAS DE QUITOSANO

El quitosano tiene un área específica baja que se encuentra en el rango de 2 a $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mientras que el carbón activado está entre 800 y $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los

materiales a base de quitosano se utilizan en diferentes campos de aplicación en forma de polvo, escamas y sobretodo como geles: perlas, membranas, esponjas, fibras, fibras huecas, etc. El quitosano en forma de escamas y polvo no son adecuados para ser utilizados como adsorbentes debido a su baja área superficial y porosidad. La modificación de quitosano en escamas a perlas es esencial para la mejora de rendimiento de adsorción. Existen muchos estudios que describen la preparación de geles de quitosano. La fabricación de perlas de gel permite una expansión de la red de polímero, mejorar el acceso a los sitios de sorción internos y mejorar los mecanismos de difusión. A pesar del alto rendimiento de las perlas de quitosano, ha habido dificultades en la transferencia del proceso para aplicaciones industriales, probablemente porque son frágiles en la naturaleza en términos de resistencia mecánica y presentan una baja estabilidad en medios ácidos.

El método de evaporación del disolvente se utiliza principalmente para la preparación de membranas de quitosano y películas. Se obtiene quitosano sólido cuando una solución ácida de quitosano se mezcla con álcali. Este método se utiliza también para producir fibras, pero más importantes, perlas esféricas de diferentes tamaños y porosidades.

Además, se pueden preparar esponjas tridimensionales porosas mediante secado por congelación, donde las soluciones de quitosano o geles se congelan, seguidas por liofilización. La porosidad y morfología del material producido depende del peso molecular quitosano y la composición y la concentración de la solución de partida, y lo más importante de la temperatura de congelación y velocidad de congelación. (18)

5.4 MODIFICACIÓN QUÍMICA

5.4.1 INTRODUCCIÓN

La modificación química de quitosano es de gran interés ya que no cambiaría el esqueleto fundamental de quitosano pero involucra propiedades nuevas o mejoradas. Se han obtenido un gran número de derivados de quitosano con el objetivo de adsorber iones metálicos mediante el injerto de nuevos grupos funcionales en la cadena principal de quitosano. Los nuevos grupos funcionales se incorporan para aumentar la densidad de los sitios de sorción, para cambiar el intervalo de pH para la sorción del metal y para cambiar los sitios de sorción con el fin de aumentar la selectividad de sorción para el metal objetivo. La modificación química ofrece una amplia gama de derivados con propiedades modificadas para aplicaciones y usos específicos en diversas áreas principalmente en el campo farmacéutico, biomédico y biotecnológico.

La modificación química de quitosano tiene dos objetivos principales: (a) mejorar las propiedades de adsorción de metales, y (b) cambiar las propiedades de solubilidad de quitosano en agua o en un medio ácido. Las reacciones químicas de sustitución implican el grupo NH_2 en la posición C2 o los grupos OH en las posiciones C3 y C6 de las unidades acetiladas y desacetiladas. La reacción principal que se lleva a cabo fácilmente e involucra al grupo NH_2 es la cuaternización del grupo amino o la aminación reductiva en la que una función aldehído reacciona con el grupo NH_2 . El injerto de quitosano permite la formación de derivados funcionales mediante la unión covalente de una molécula, el injerto, sobre la cadena principal de quitosano. Las propiedades de los copolímeros de injerto resultantes se controlan por

las características de las cadenas laterales, incluyendo la estructura molecular, la longitud y el número. (18)

5.4.2 QUITOSANO RETICULADO

El método de reticulación se puede lograr por métodos químicos (usando agentes de reticulación) o métodos físicos (radiación o luz ultravioleta) para permitir que el quitosano sea estable en solución ácida para la sorción de metal.

Generalmente, los agentes de reticulación están compuestos por grupos funcionales separados por algunas moléculas y espacios que pueden estructurarse en diversas formas (anillos, cadenas lineales, cadenas ramificadas). Los agentes de reticulación pueden ser de diversa longitud y contener otros grupos funcionales que los que participan en la reticulación. La reticulación parcial por reactivos di/polifuncionales permite el uso de quitosano para la adsorción de metal en medio ácido. De un modo general, la capacidad de adsorción disminuye con el grado de reticulación, ya que disminuye los sitios reactivos en el polímero de quitosano, pero también, puede mejorar la capacidad de adsorción, dependiendo de los grupos funcionales en el agente de reticulación. Se han utilizado varios agentes de reticulación bi- o polifuncionales, tal como glutaraldehído (GLA), éter diglicídico de etilenglicol (EGDE), glioxal, epiclohidrina (EPI), benzoquinona ,ciclodextrina (CD),etc.

A continuación se presenta un ejemplo que ilustra la modificación de quitosano mediante reticulado.

A. Adsorción de Pb(II) y Cu(II) en perlas de quitosano reticuladas con tripolifosfato. (19)

i. Preparación de las perlas con tripolifosfato (TPP)

Se preparó quitosano disolviendo 2.00 g. de escamas de quitosano en 60 ml de ácido acético al 5% (v/v) y se dejó toda la noche. A 100 ml de solución de TPP 0.05M se le ajustó el pH a 8 usando 0.1 HCl. La solución viscosa de quitosano se dejó caer gota a gota en la solución de TPP con agitación continua. Las perlas se dejaron toda la noche en la solución. Las perlas ligeramente amarillas fueron filtradas enjuagadas con agua destilada y secadas al aire. Las perlas se tamizaron a un tamaño de partícula constante ($<200\mu\text{m}$) antes de su uso.

ii. Caracterización de perlas de CTPP

Se determinaron el área superficial BET y Langmuir, así como también el diámetro de poro de las perlas de CTPP.

Tabla 4 Caracterización de las perlas de CTPP.

	Perlas CTPP
Área superficial BET	0.2667 m ² /g
Área superficial Langmuir	0.4188 m ² /g
Diámetro de poro promedio	12.67 nm

Tabla 5 Composición de perlas CTPP y quitosano

	Perlas CTPP (%)	Perlas quitosano (%)
C	27.06	37.51
H	5.42	6.12
N	4.68	6.53

El espectro FTIR obtenido para las perlas de CTPP y quitosano se compararon para diferenciar la existencia de grupos funcionales antes y después del reticulado.

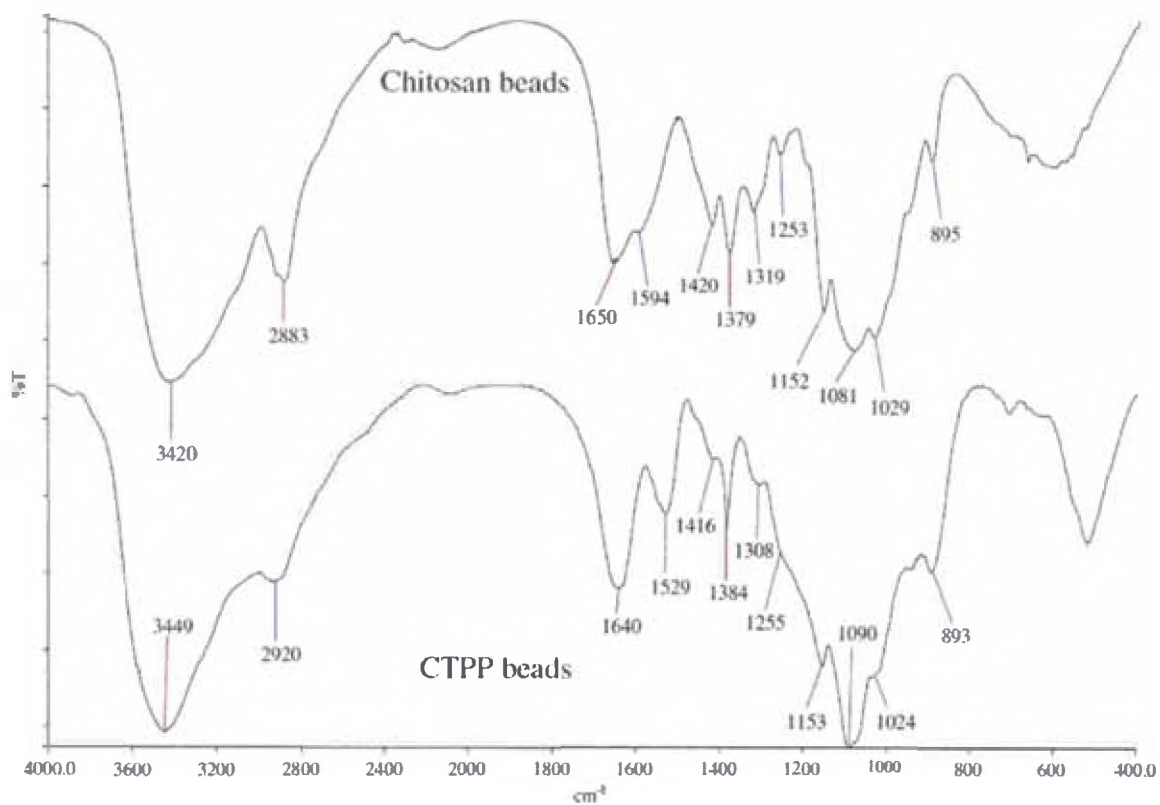


Figura 3. Espectro FTIR de perlas de quitosano y CTPP.

Los picos principales de las perlas de quitosano se observa alrededor de 3420cm^{-1} que se le asigna a la vibración de tensión de los grupos $-\text{OH}$. El pico a 1650 y 1594cm^{-1} se atribuyen al enlace de la amida secundaria $\text{C}=\text{O}$ del resto del grupo acetamida y la vibración de flexión $-\text{NH}$ de los grupos $-\text{NH}_2$ respectivamente. El pico a 1420cm^{-1} se le puede asignar a la vibración de deformación de $-\text{NH}$ en $-\text{NH}_2$, mientras que el pico a 1319 y 1152cm^{-1} se deben a la vibración de tensión $-\text{CN}$. El resto de picos a 1081 y 1029cm^{-1} se atribuyen a la vibración de tensión de $-\text{CO}$ en $-\text{COH}$.

Después del reticulado, el espectro de las perlas CTPP muestran algunos cambios. Un nuevo pico se observa a 1253cm^{-1} indicando la presencia de la tensión $\text{P}=\text{O}$ mientras que el pico a 1640cm^{-1} se le atribuye a $\text{P}=\text{O}$ de los grupos P-OH que

se encuentran en la molécula de tripolifosfato. El pico a 1529 cm^{-1} se le puede atribuir a $-\text{NH}_3^+$ en las perlas CTTP. La intensidad de los picos a 1414, 1314 y 1153 cm^{-1} se redujeron después del proceso de reticulado. Esto indica que la gelación de las perlas de quitosano fue a través de la complejación entre $-\text{NH}_3^+$ y $^-\text{O-P}$.

iii. Pruebas de hinchamiento de las perlas quitosano-tripolifosfato

El estudio de hinchamiento de las perlas CTTP se realizó de la siguiente forma (20): Se introdujo 0.05g de perlas CTTP en un tubo de diámetro 5mm y altura 100mm. Se marca el nivel de las perlas antes del llenado con las soluciones de 1ml y se dejan por 24h. Pasado ese tiempo se vuelve a medir la altura en las soluciones. El porcentaje de hinchamiento se calculó así:

$$S = \left(\frac{h_t - h_0}{h_0} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 11}$$

Donde S es el porcentaje de hinchamiento, h_t es la altura de las perlas hinchadas (cm) a tiempo t y h_0 es la altura inicial de las perlas (cm).

Los porcentajes de hinchamiento de las perlas de quitosano-tripolifosfato en ácido acético al 5% (v/v), agua destilada y solución de NaOH 0.10M fue de 168.5, 54,9 y 79.9% respectivamente. El hinchamiento depende del grado de reticulado. Como bien se sabe las cadenas poliméricas en el quitosano se vendrán abajo y finalmente disolverán a pHs bajos debido a la protonación de los grupos aminos. Sin embargo, las perlas CTTP no se disuelven en solución ácida debido a los enlaces entre las cadenas de la red CTTP bien reticuladas, conducen a una menor cantidad de grupos $-\text{NH}_2$ protonados.

iv. *Efecto del pH inicial, período de agitación y dosaje del adsorbente*

Las soluciones stock de 1000 mg/L de sal de nitrato de plomo y cobre metálico se prepararon usando reactivos de grado analítico. Las soluciones stock fueron diluídas para obtener la concentración adecuada. Los experimentos de adsorción se llevaron en vasos de 250 ml con 50 ml de solución estándar y equilibrados a 400 rpm. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 300 K.

Se estudió en un rango de pH de 1-6. El pH inicial de las soluciones de Pb(II) y Cu(II) en la adsorción se ajustó con soluciones de HCL o NaOH 0.10M. se colocó 0.005g de CTTP en la solución y agitó durante 60 minutos.

La capacidad de adsorción se calcula Ec. 12:

$$\text{Capacidad de Adsorción } (q_e) = \left(\frac{C_0 - C_e}{W} \right) V \quad \text{Ec. 12}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de iones de Pb(II) y Cu(II) en mg/L, C_e es la concentración final de los iones Pb(II) y Cu(II) en mg/L, V es el volumen de la solución de iones de metales pesados (L) y W es el peso de las perlas de CTTP (g).

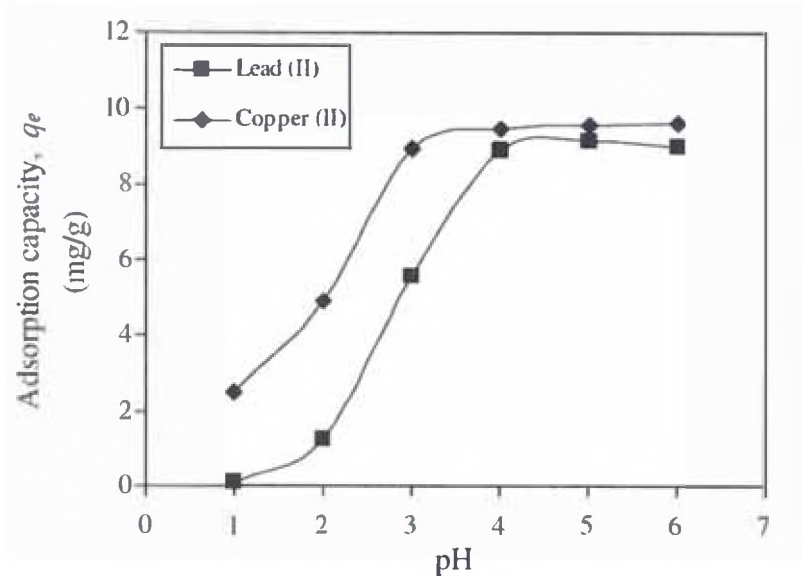


Figura 4. Efecto del pH inicial en la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP.

La adsorción de los iones Pb(II) y Cu(II) dependían del pH inicial de las soluciones de iones metálicos pesados porque el pH influye en la especie del metal y cambia la carga en el adsorbente. Basados en la Figura 4 mientras el pH se incrementa, la capacidad de adsorción también incrementa. La baja capacidad de adsorción de los iones Pb(II) y Cu(II) observados a pH bajos de la solución podría deberse a la repulsión entre los iones metálicos pesados y los sitios activos de la superficie (grupos aminos protonados). Mientras aumenta el pH, habría una reducción de los sitios activos de la superficie con carga positiva, lo que reduciría la repulsión electrostática entre las cargas positivas de los iones metálicos pesados y la superficie del adsorbente, favoreciendo así la adsorción. La máxima capacidad de adsorción de iones de Pb(II) y Cu(II) se dio a pH 4.5, por lo que se usó como pH óptimo a lo largo del estudio.

A medida que el proceso de adsorción procede, el soluto adsorbido tiende a desorberse en la solución. Eventualmente la velocidad de adsorción y desorción alcanzan un estado de equilibrio, no se producirá más adsorción.

v. *Efecto de periodo de agitación*

Se llevó a cabo bajo condiciones similares al efecto de pH. Basados en la Figura 5 se observa una rápida adsorción entre los primeros 50 minutos seguido de un lento incremento hasta que alcanzó un estado de equilibrio después de 90 minutos. Por tanto, se escogió 100 minutos como tiempo de contacto óptimo para la adsorción de iones de Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTTP. Los porcentajes de eliminación de iones de Pb(II) y Cu(II) aumentaron desde 75% a 95% en tanto la dosis del adsorbente se incrementa de 0.025 a 1.00g. La disponibilidad de los sitios para interacción adsorbente-adsorbato contribuyó para esta observación. Sin embargo, la capacidad de adsorción de iones de Pb(II) y Cu(II) se redujo mientras la dosis de adsorbente se incrementaba. Esto sucedió debido a la insaturación de los sitios de adsorción involucrados durante el proceso de adsorción. El estudio adicional de adsorción en el equilibrio se realizó usando 0.20 g de perlas de CTTP por su más alto porcentaje de remoción, un aumento de dosis de adsorbente no mostró cambios.

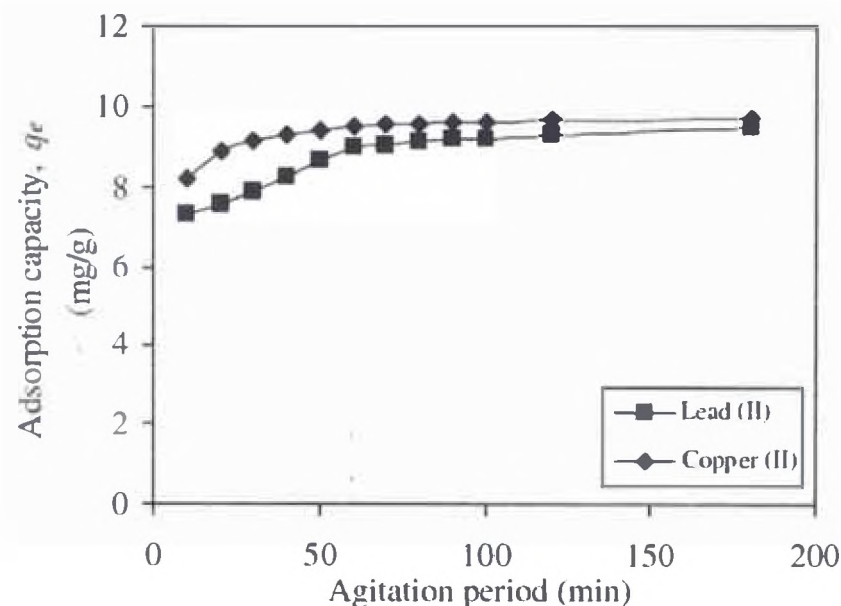


Figura 5. Efecto del periodo de agitación en la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP

vi. *Isoterma de adsorción en el equilibrio (sistema con solo un metal)*

El estudio de adsorción en el equilibrio en un sistema con un solo metal se realizó usando 0.20g de perlas de CTPP con un tiempo de contacto de 100 min a diferentes temperaturas desde 300 a 343K. El pH óptimo usado para ambos iones fue 4.5 y la concentración de la solución de los iones de metal pesados variaron desde 20 a 300 mg/l. Para calcular la cantidad de iones adsorbidos en el equilibrio se usó la Ec. 12.

La isoterma de adsorción es fundamental para entender el mecanismo de adsorción. Se puede interpretar información importante respecto a cómo las moléculas del adsorbato se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida una vez que se logre el estado de equilibrio en la isoterma de adsorción. Se usaron las ecuaciones de isotermas de Langmuir, Drendlich y Dubinin-Raduskevich en este

estudio para describir el equilibrio de adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTTP.

La Figura 6 muestra el gráfico basado en los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich y la Figura 7 muestra el gráfico basado en el modelo de isoterma Dubinin-Radushkevitch(D-R). Los valores calculados para sus respectivos parámetros se presentan en la Tabla 6.

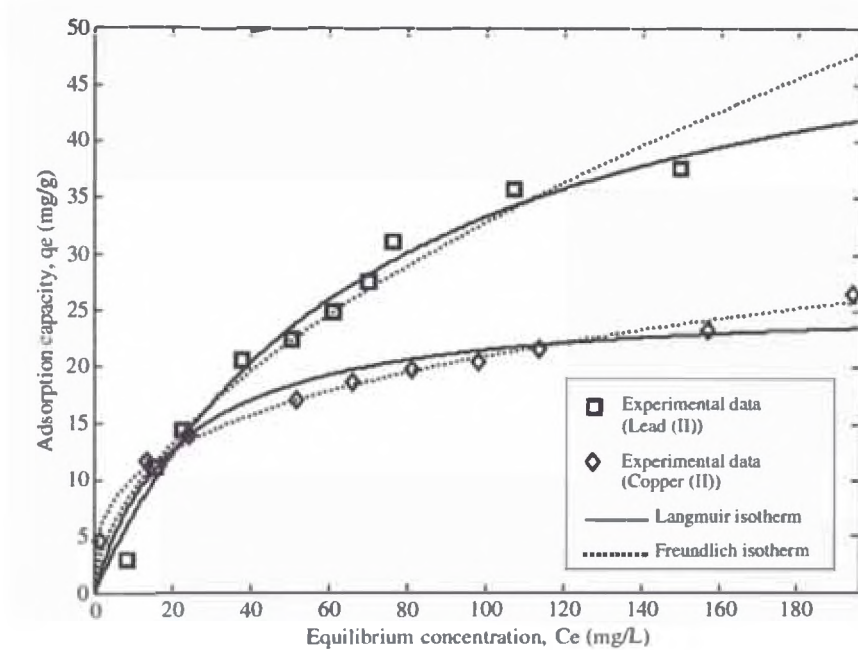


Figura 6. Isotermas No-lineal de Langmuir y Freundlich para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTTP en un sistema de un solo metal.

Basados en los coeficientes de correlación, r , la adsorción de iones de Pb(II) y Cu(II) se correlacionan bien con las tres isotermas. El valor de Q que representa la máxima adsorción de iones metálicos en la monocapa basada en la isoterma de Langmuir, fue mucho mayor para los iones de Pb(II) que para Cu(II). Mientras tanto, la constante Langmuir (b) que está relacionada a la afinidad de los sitios de enlace, mostró que estos últimos tienen mayor afinidad para los iones Cu(II). Esta constante

corresponde a la pendiente inicial de la isoterma. Un valor alto de b se reflejó en la empinada pendiente inicial para la isoterma de adsorción, indicando gran afinidad por el adsorbato. De manera contraria, en este estudio la pendiente inicial no fue empinada para los iones Cu(II) , dando así un bajo valor para b . Sin embargo, este valor fue mayor que para el obtenido para los iones Pb(II) a pesar que la capacidad de adsorción para iones Cu(II) fue menor que para los iones Pb(II) . Esto indica que las perlas de CTPP tienen mayor afinidad para iones Cu(II) en bajas concentraciones de iones de metales pesados, pero tienen tendencia de adsorber más iones Pb(II) a mayores concentraciones. De acuerdo a Volesky (2003), un bioadsorbente puede adsorber mejor a bajas concentraciones y menos a altas concentraciones y viceversa.

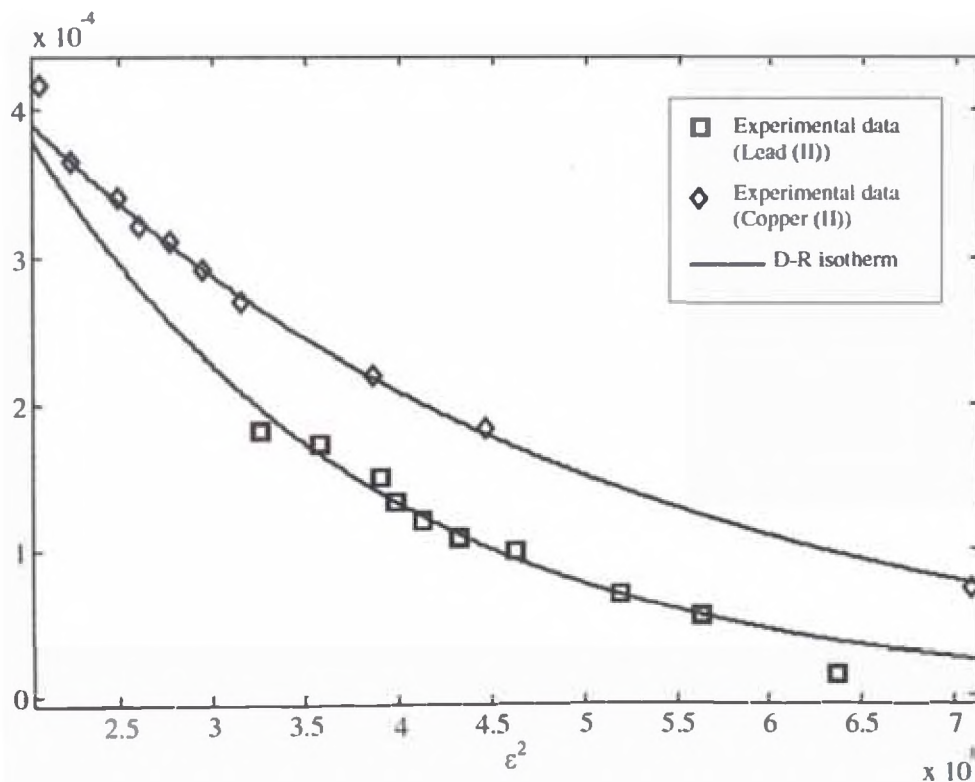


Figura 7. Isotermas D-R No-lineal para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP en un sistema de un solo metal.

Basados en la isoterma de Freundlich, la capacidad de adsorción, K_F obtenida para iones Cu(II) fue mucho más alta que para Pb(II). Pero para ambos iones metálicos el valor n que representa la conveniencia de la adsorción, fue mayor que uno, indicando que la adsorción es buena (favorable) a altas concentraciones. El parámetro n también se puede representar como $1/n$ que está relacionado al grado de heterogeneidad de la superficie. Un valor pequeño de $1/n$ indica más superficie heterogénea mientras que un valor más cercano o incluso uno indica que el adsorbente tiene más sitios de enlaces homogéneos. El valor $1/n$ obtenido fue para Pb(II) 0.56 y para Cu(II) 0.31, indicando que los sitios de enlace involucrados eran más de los homogéneos.

Tabla 6 Constantes isotermas de adsorción para iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP en un sistema de metal único y binario

Isotherm equation	Single metal species system		Binary metal species system	
	Pb(II) ions	Cu(II) ions	Pb(II) ions	Cu(II) ions
Langmuir isotherm				
Q (mg/g)	57.33	26.06	18.58	19.18
b (L/mg)	1.39×10^{-2}	4.77×10^{-2}	3.98×10^{-2}	6.53×10^{-2}
r	0.98	0.96	0.98	0.97
Freundlich isotherm				
KF (mg/g)	2.52	4.96	3.42	4.88
n	1.79	3.19	3.25	3.87
r	0.97	0.99	0.99	0.99
D-R isotherm				
k (mol ² /kJ ²)	0.53	0.48		
Qm (mol/g)	1.00×10^{-4}	2.55×10^{-4}		
E (kJ/mol)	0.98	1.02		
r	0.98	0.99		

De manera alternativa, la energía libre (E) obtenida, basados en la isoterma, D-R para los iones Pb(II) y Cu(II) fue menor que 8kJ/mol, indicando que la adsorción física también estaba involucrada durante el proceso de adsorción.

vii. *Isoterma de adsorción en el equilibrio (sistema binario)*

Se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el sistema de un solo metal, pero variando las concentraciones de iones Pb(II) y Cu(II) en el rango de 20 – 300 mg/L en la misma solución.

La Figura 8 muestra el gráfico basado en los modelos de isothermas no lineales para Langmuir y Freundlich de perlas de CTTP para la adsorción competitiva de un sistema binario. Los valores calculados se muestran en la Tabla 6. Basados en la isoterma de Langmuir, el valor Q obtenido para Cu(II) fue similar al obtenido (un poco menor) en el sistema de un solo metal. Sin embargo, para Pb(II), los resultados fueron diferentes pues Q obtenido en el sistema binario fue tres veces menor que el obtenido en el sistema de un solo metal. Liu y otros (21) hicieron un estudio en donde las perlas CTTP cargadas con 2.18mg/g de iones Pb(II) se añadieron a una solución con 10mg/L de iones Cu(II) y fueron agitadas bajo condiciones óptimas. El filtrado se analizó y mostró que una cantidad de 2.40 mg/g de iones Cu(II) fueron adsorbidas y cerca de 0.81mg/g (37%) de Pb(II) se liberaron en la solución. Mientras que cuando perlas de CTTP cargadas con 2.38 mg/g de iones Cu(II) se usaron para adsorber Pb(II) (10mg/L), se encontró que la cantidad de Pb(II) adsorbido fue sólo de 1.92 mg/g y el desplazamiento de iones Cu(II) fue a penas de 0.12 mg/g (5.21 %). En base a estas observaciones, las perlas de CTTP tienen mayor afinidad para iones Cu(II) que para Pb(II). Además, según la isoterma de Freundlich, el resultado obtenido fue similar al obtenido en el sistema de un solo metal donde el valor de K_F de Cu(II) fue mayor que el Pb(II).

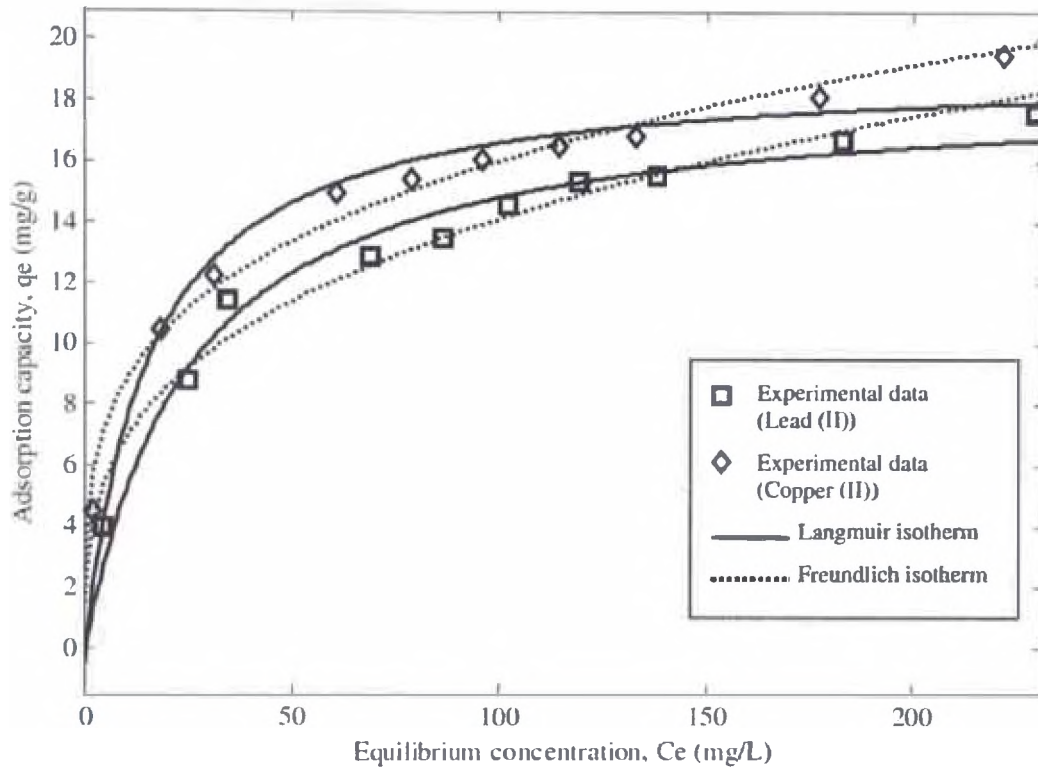


Figura 8. Isotherma No-lineal de Langmuir y Freundlich para adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTP en un sistema binario de especies metálicas.

viii. *Termodinámica de adsorción de iones Pb(II) y Cu(II)*

Como se observa en la Tabla 7 la capacidad de adsorción (Q) aumenta mientras la temperatura aumenta. Debido a la dependencia de la temperatura se usó b para predecir el cambio de la Energía libre Gibbs (ΔG°), de la entalpía (ΔH°) y de la entropía (ΔS°).

Estos parámetros se determinaron usando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad \text{Ec. 13}$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde R es la constante de gases (8.314 J/Kmol), T es la temperatura en grados Kelvin y b es la constante de Langmuir relacionada a la afinidad de los sitios de enlace (mol/L). El gráfico de $\ln b$ versus $1/T$ resulta una línea recta (Figura 9) donde se calcula ΔH° y ΔS° . Los coeficientes de correlación r obtenidos para iones Pb(II) y Cu(II) fueron 0.98 y 0.99 respectivamente.

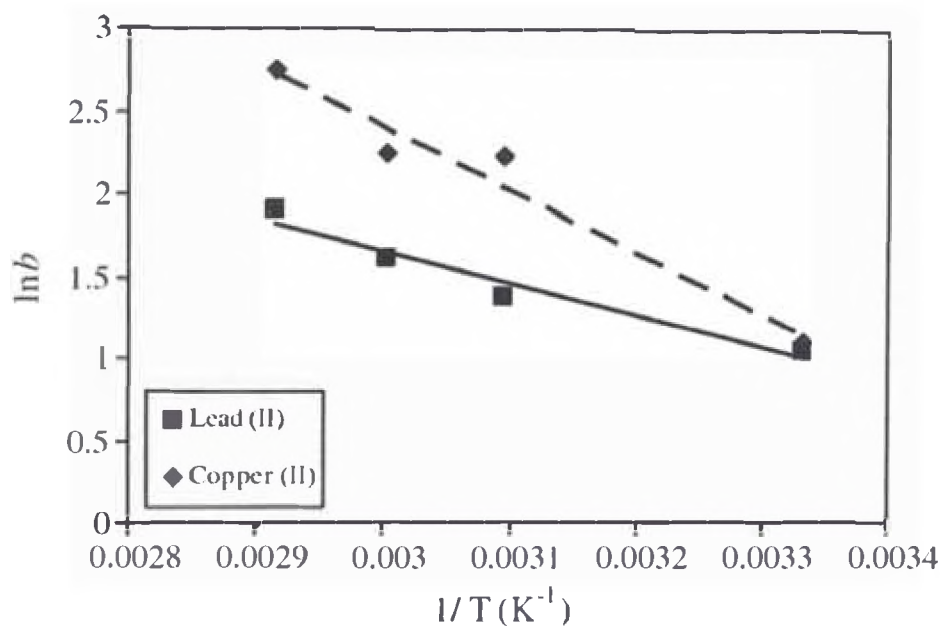


Figura 9. Gráfico de $\ln b$ versus $1/T$ para la estimación de parámetros termodinámicos para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP.

Los valores de los parámetros termodinámicos se encuentran en la Tabla 7. El valor ΔH° para la adsorción de ambos metales fue positivo debido a la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción. El valor para el Cu(II) fue mayor que para el Pb(II) . El ΔG° negativo indica una reacción espontánea, mientras que ΔS° positivo refleja un incremento en la aleatoriedad en la interfase sólido/solución durante el proceso de adsorción.

Tabla 7 Constantes de isoterma de Langmuir y parámetros termodinámicos para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTTP

Metal	T (K)	Langmuir isotherm			ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)
		Q (mg/g)	b (mL/mg)	r			
Pb(II)	300	57.33	1.39×10^{-2}	0.98	-2.64	16.26	62.57
	323	64.38	1.92×10^{-2}	0.99	-3.71		
	333	66.7	2.42×10^{-2}	0.99	-4.47		
	343	67.86	3.24×10^{-2}	0.99	-5.43		
Cu(II)	300	26.06	4.77×10^{-2}	0.96	-2.76	32.64	118.44
	323	24.98	1.46×10^{-1}	0.96	-5.99		
	333	26.96	1.78×10^{-1}	0.97	-6.72		
	343	28.77	2.46×10^{-1}	0.98	-7.83		

ix. *Cinética de adsorción*

El k_1 , $q_e(\text{teórico})$, $q_e(\text{experimental})$ obtenidos en base a este modelo se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Parámetros cinéticos para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTTP basados en las ecuaciones de cinética de primer y segundo y segundo orden y difusión intraparticular

Kinetic equation	Pb(II) ions	Cu(II) ions
$q_{e(\text{exp.})}$ (mg/g)	9.28	9.67
Pseudo-first order		
k_1 (min^{-1})	4.10×10^{-2}	3.82×10^{-2}
$q_e(\text{theor.})$ (mg/g)	3.99	1.76
r	0.99	0.99
Pseudo-second order		
k_2 (g/mg min)	1.86×10^{-2}	4.66×10^{-2}
$q_e(\text{theor.})$ (mg/g)	9.73	9.84
r	0.99	0.99
Intraparticle diffusion		
$k_{\text{int},1}$ ($\text{mg/g min}^{1/2}$)	0.35	0.3
r	0.98	0.97
$k_{\text{int},2}$ ($\text{mg/g}^1 \text{min}^{1/2}$)	0.11	0.04
r	0.95	0.98

Como se observa en la Figura 10, aunque el gráfico es lineal, los valores $q_{e(\text{teórico})}$, $q_{e(\text{experimental})}$ no coinciden entre ellos indicando que no encajaba el modelo cinético de primer orden. Por otra parte, el modelo cinético no encaja bien en todo el rango de tiempo de contacto. Sólo sería aplicable durante la primera etapa de la adsorción.

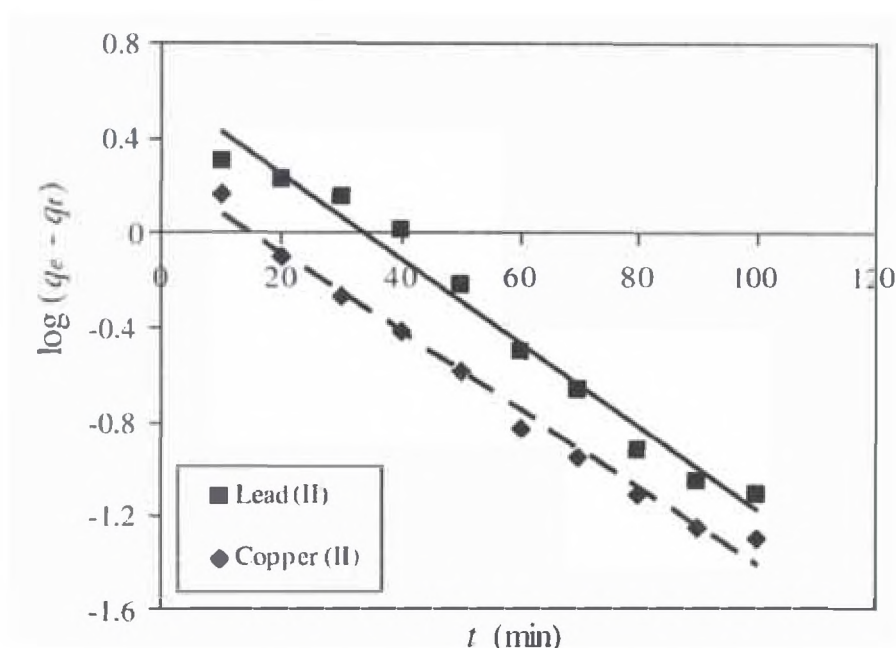


Figura 10. Gráfico de pseudo-primer orden para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP

Las gráficas de líneas rectas de la Figura 12 de t/q_t versus t se usaron para determinar k_2 y el coeficiente de correlación r . El modelo cinético de segundo orden se usó para determinar si el paso limitante de la velocidad era la quimisorción. Este modelo era más probable para predecir el comportamiento durante todo el tiempo de contacto. Según la Tabla 8 el valor de r para el modelo cinético de segundo orden fue mayor que 0.99. Por otra parte, los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio calculado $q_{e(\text{teo.})}$ fueron muy cercanos a los valores experimentales $q_{e(\text{exp.})}$. Por lo tanto, es razonable concluir que el limitante de velocidad durante la adsorción de

iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas CTPP era la quimisorción que involucra las fuerzas de valencia a través de compartir o intercambiar electrones entre los iones metálicos y el adsorbente.

El proceso de adsorción en un adsorbente poroso tendrá generalmente muchos pasos. Estos pasos involucran el transporte del adsorbato del bulk de la solución, difusión de película, difusión intraparticular en los poros y en la fase sólida, y finalmente adsorción en los sitios de adsorción. Basado en la Figura 11, el gráfico muestra una correlación multi-lineal que indica que dos pasos ocurren durante el proceso de adsorción. La primera porción inicial lineal es seguida por una constante. La porción lineal inicial representa la difusión intraparticular mientras que la constante corresponde al equilibrio. La línea no pasa por el origen, lo que indica que la difusión intraparticular no es el único proceso limitante de la velocidad. Los coeficientes de correlación obtenidos (Tabla 8) mostraron un buen ajuste para ambas porciones, por lo cual la constante de difusión intraparticular, $k_{int,1}$ representa la primera porción lineal mientras que $k_{int,2}$ representa la porción de equilibrio.

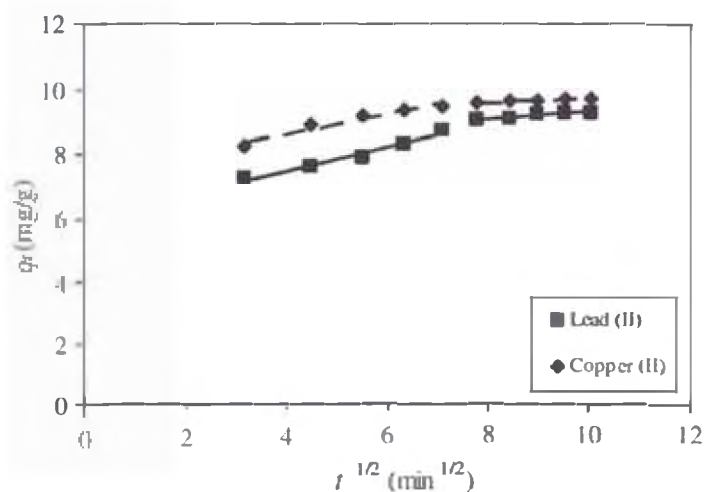


Figura 11. Cinética para la difusión intraparticular para la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en perlas de CTPP

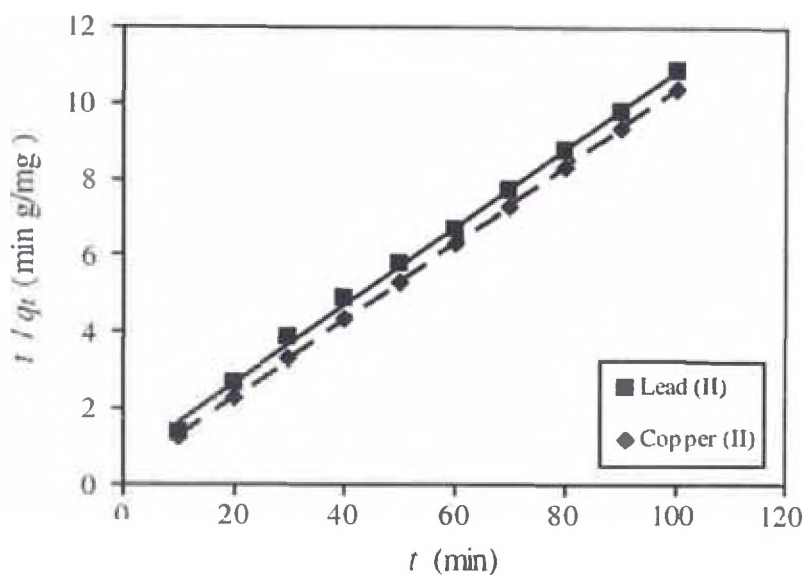


Figura 12. Gráfico de segundo orden para adsorción de Pb(II) y Cu(II) en perlas CTTP

x. *Estudio de desorción*

La desorción de los adsorbentes cargados es esencial para que estos puedan ser reusados. La desorción se llevó a cabo usando soluciones HNO₃, H₂SO₄, EDTA y HCl. La solución de EDTA de 0.1M, 0.01M y 0.001M dieron mejor porcentaje de desorción comparados con las otras soluciones. Las otras soluciones se pueden usar para experimentos de desorción, pero después de un ciclo o bien se hinchaban en el medio usado o su capacidad de adsorción se reducía. La Tabla 9 muestra los resultados experimentales de la cantidad de iones Pb(II) y Cu(II) adsorbidos y el porcentaje de desorción en tres ciclos consecutivos. Se observó que la capacidad de adsorción de los iones metales disminuyó ligeramente después de cada ciclo. Los resultados indicaron que las perlas de CTTP pueden ser recuperados para usos consecutivos.

Tabla 9 Comportamiento de adsorción y desorción de iones Cu(II) y Pb(II) en las perlas de CTPP.

Metal Ion	Desorption medium	Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3	
		Uptake (mg/g)	Recovery (%)	Uptake (mg/g)	Recovery (%)	Uptake (mg/g)	Recovery (%)
Cu(II)	0.1 M EDTA	2.38	77.46	2.09	74.93	1.89	75.63
	0.01 M EDTA	2.38	92.26	2.12	95.14	2.14	96.25
	0.001 M EDTA	2.39	94.56	2.07	96.52	2.09	95.15
Pb(II)	0.1 M EDTA	2.42	98.67	2.41	97.09	-	-
	0.01 M EDTA	2.42	97.6	2.39	95.75	2.24	97.49
	0.001 M EDTA	2.43	92.35	2.16	92.56	2.15	95.81

xi. Análisis FTIR y mecanismo de adsorción de iones Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP

Para estudiar el mecanismo de la adsorción, se midieron los cambios de pH de las soluciones de los iones metálicos pesados durante el proceso de adsorción.

Así se encontró que el pH de la solución después de la adsorción de los metales disminuyó. La disminución en el pH indica un incremento de la concentración de los iones hidronio (H^+) en la solución. Esto muestra que la adsorción de Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP puede estar gobernada por el mecanismo de intercambio iónico. Sin embargo, se necesitó un análisis más, ya que los iones H^+ solos no son los únicos que juegan un papel crucial para el proceso de intercambio iónico. Para evaluar más a fondo el proceso de intercambio iónico, se hizo un análisis usando 0.20g de perlas de CTPP mezclado con 10 mg/L de solución de iones metálicos a pH 4.5. La liberación neta de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y H^+ debido al proceso de adsorción se calculó restando la cantidad de cationes liberados de los blancos de la cantidad de cationes medidos en el efluente después de la adsorción. El mecanismo de intercambio iónico está dado por la relación R_{bfr} :

$$R_{b/r} = \frac{[M^{2+}]}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + \frac{[Na^+]}{2} + \frac{[K^+]}{2} + \frac{[H^+]}{2}} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde M^{2+} representa los iones metálicos pesados en mmol/L y la concentración de los cationes también se expresa de la misma forma. Si $R_{b/r}$ es 1, la adsorción involucra un mecanismo de intercambio iónico de manera predominante, mientras que si es más alto significa que la suma de los cationes eran menor que la cantidad de iones metálicos adsorbidos. El $R_{b/r}$ obtenido para Pb(II) y Cu(II) fueron 0.3909 y 0.691, respectivamente. La cantidad de cationes liberados era mayor que la cantidad de iones adsorbidos. Esto prueba que el intercambio iónico no es el mecanismo predominante en la adsorción.

El espectro FTIR de las perlas de CTPP antes y después de la adsorción se obtuvieron para identificar los posibles sitios en las perlas para el enlace de los iones Pb(II) y Cu(II). Según la Figura 13 el cambio después de la adsorción fue similar en ambos metales. Esto indica que el mecanismo de adsorción de Pb(II) y Cu(II) en las perlas de CTPP es la misma para los dos. La intensidad del ancho de banda de la vibración de tensión de $-OH$ a 3449 cm^{-1} disminuyó debido a la adsorción de iones Pb(II) y Cu(II). Los cambios en 1314 y 1415 cm^{-1} se puede asignar a la vibración de tensión de $-CN$ y vibración de deformación de $-NH$ en $-NH_2$. Con ambos iones, se ven afectados los enlaces relacionados con el átomos de nitrógeno, lo que indica que estos átomos pueden ser los sitios principales de adsorción para la fijación de ambos iones metálicos. Además de ello, la intensidad a 1090 cm^{-1} se redujo, sugiriendo que los átomos de oxígeno en los grupos hidroxilo, en las perlas, también estaban involucradas en la adsorción de los metales. Estas observaciones indicaron que la

adsorción de los iones Pb(II) y Cu(II) probablemente ocurrió a través de la formación de complejos con el átomo de nitrógeno del grupo NH_2 (que no está implicados en el reticulado) y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo (Figura 14). El pico a 1640 cm^{-1} mostró una reducción, indicando que el átomo de oxígeno de los grupos P-OH también participaban en la adsorción. La formación de complejos con el grupo P-O^- ocurrió cuando los grupos P-OH estaban deprotonados (Figura 14). La liberación de H^+ explica la reducción del pH en la solución después de la adsorción de los iones Pb(II) y Cu(II). No hubo un cambio significativo en 1253 cm^{-1} que representa la tensión de P=O .

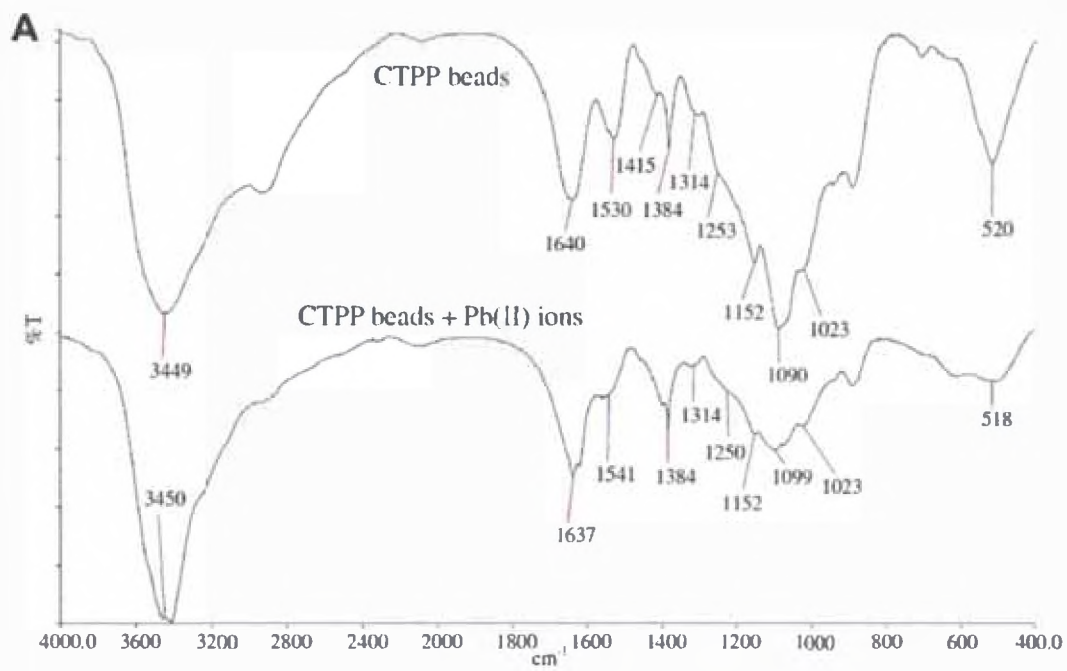
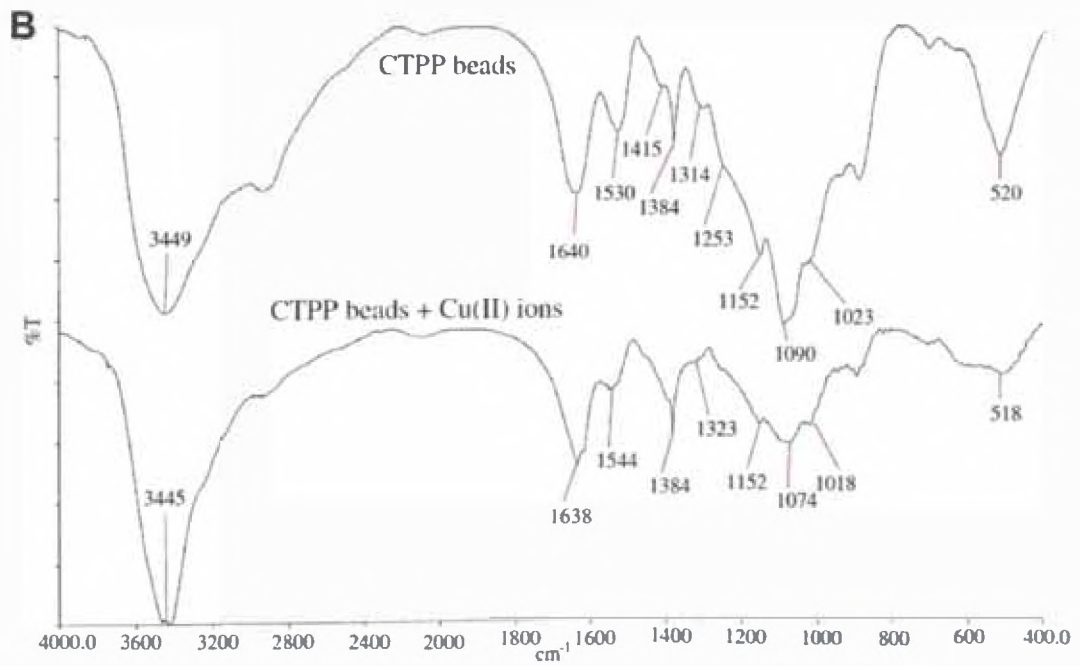


Figura 13. FTIR de las perlas de CTPP antes y después de la adsorción



de iones Pb(II) (A) y Cu(II) (B)

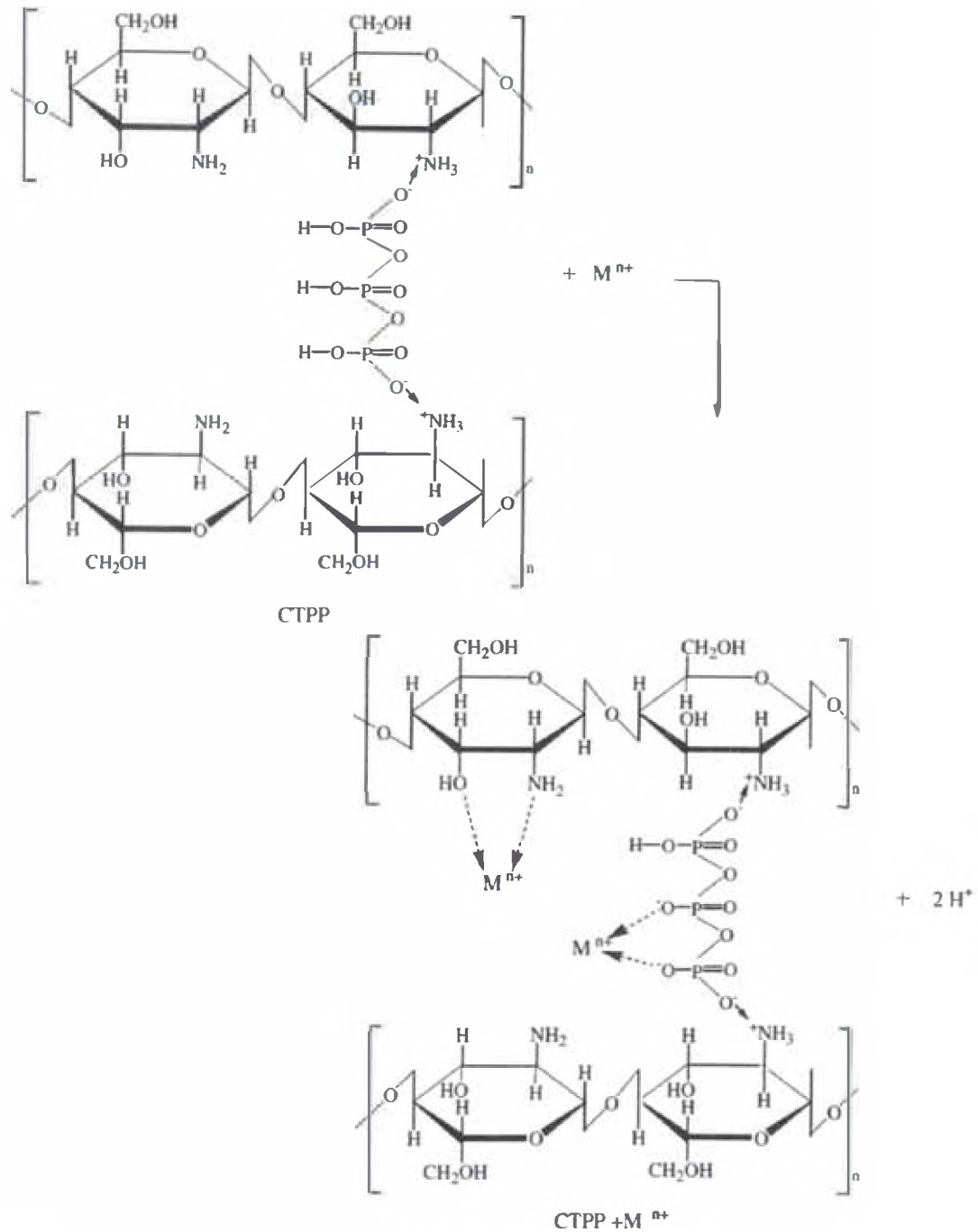


Figura 14. Mecanismo de enlace para la adsorción de iones metálicos en las perlas de CTPP

5.4.3 QUITOSANO INJERTADO

El quitosano con injerto es una forma común para mejorar las propiedades de adsorción, la selectividad del metal objetivo, aumentar las propiedades quelantes o de complejación mediante la introducción de grupos funcionales, tales como el injerto de tiourea, tiocarbamoilo, L-lisina, glicetilendiamina (11). Estas modificaciones pueden controlar las propiedades de difusión del quitosano y también disminuir la sensibilidad de adsorción a condiciones ambientales. El quitosano tiene dos tipos de grupos reactivos donde puede ocurrir el injerto, los grupos amino o hidroxilo. Muchos grupos funcionales diferentes han sido injertados al quitosano mediante enlace covalente de una molécula al esqueleto del quitosano. Aunque el injerto de quitosano modifica sus propiedades, no compromete las características de este biopolímero como su mucoadhesividad, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Con el objetivo de expandir las aplicaciones del quitosano, muchos investigadores han estudiado la copolimerización de injerto de quitosano centrándose en la preparación de materiales avanzados a base de polisacáridos con bioactividades únicas. La copolimerización de injerto en quitosano puede aumentar las propiedades deseadas y extender el campo de aplicaciones potenciales (22).

A título de ejemplo señalo el siguiente caso:

B. Adsorción de Cd(II) y Pb(II) mediante un nuevo material, quitosano modificado con EGTA (23)

i. Síntesis de EGTA-quitosano

El quitosano fue funcionalizado con EGTA (Figura 15). Se disolvió 1g de quitosano y 1.6g de EGTA en 50 ml de agua desionizada y agitada a 60°C por 4h. Luego, cuando la solución se enfrió a 40°C, se añadió 5 ml de NaOH 1M y 0.96g de clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDAC). Se agitó la solución hasta que se observó gelificación, luego se mantuvo a 40°C sin agitación por 1h y a temperatura ambiente por unas 16h más. El gel resultante se lavó con un exceso de ácido acético 5% (en peso) y luego con 140 ml de metanol 5%, ácido acético y anhídrido acético (4:2:1) durante 3h. Finalmente se lavó el gel con NaOH 0.1M, agua desionizada, HCl 0.1M, agua desionizada otra vez, y secado mediante un enjuague con acetona y calentando (60 °C) al vacío por 24h. El quitosano-EGTA se pesó.

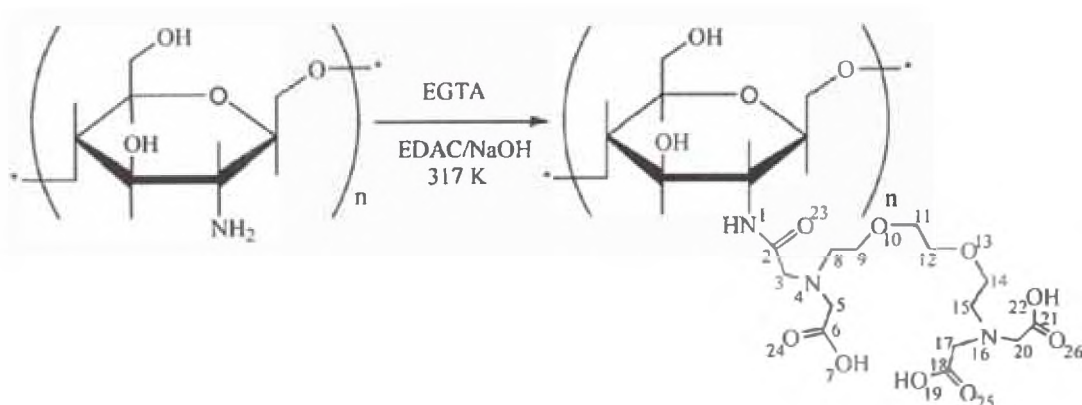


Figura 15. Síntesis de EGTA-quitosano

ii. *Caracterización de EGTA-quitosano*

Como se muestra en la Figura 16, el carbonilo del EGTA-quitosano (banda CO-NH) se observa a 1626 cm^{-1} y la amina (banda -NH-) a 1553 cm^{-1} . Estas bandas también pueden observarse débilmente en el quitosano sin modificar debido a su incompleta desacetilación. Además, la banda entre 3000 y 3400 cm^{-1} , que se distribuye en tensión de grupos -OH y tensión de superposición de grupos -NH₂, se debilitan de manera significativa después de la inmovilización del EGTA. Sin embargo, los grupos -NH₂ no desaparecen completamente después de la modificación, que se podría atribuir a una inmovilización incompleta del EGTA en el quitosano. La banda adicional a 1734 cm^{-1} se debe a la gran cantidad de grupos carboxilos del EGTA injertados satisfactoriamente.

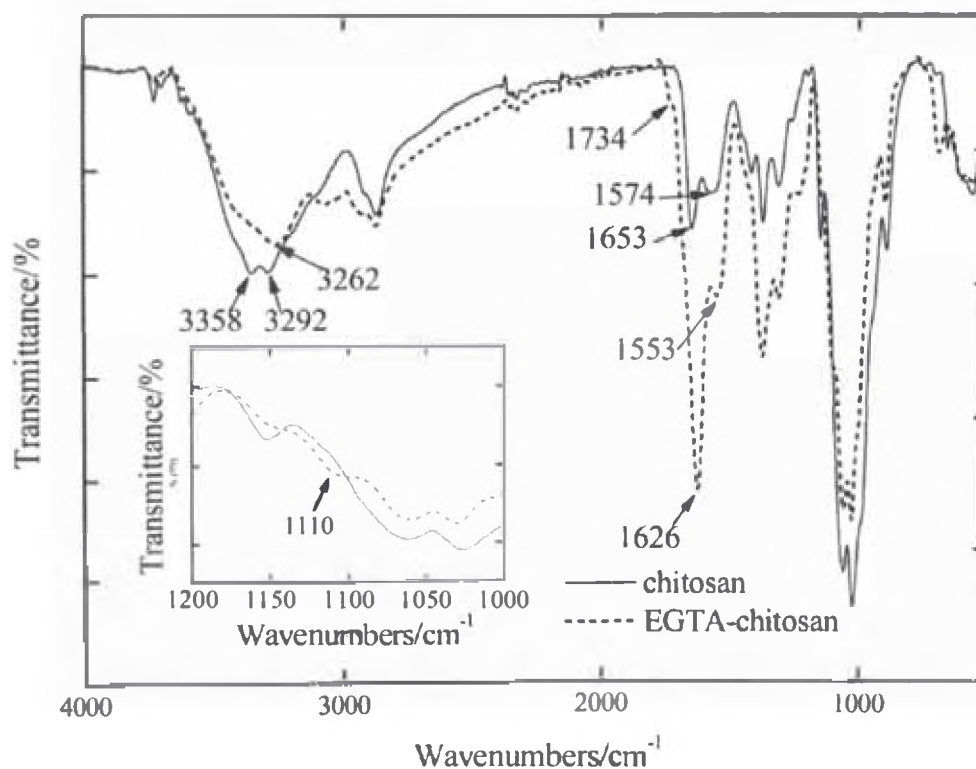


Figura 16. Espectro FTIR de EGTA-quitosano y quitosano sin modificar

En la Tabla 10 se presenta el análisis elemental. El grupo EGTA cargado en el quitosano se calculó de la diferencia entre el nitrógeno contenido en el quitosano sin modificar (6.12%) y el modificado (6.75%) y EGTA (7.36%) mediante la ecuación:

$$W_{EC} = W_E \times \%EGTA + W_C \times (1 - \%EGTA) \quad \text{Ec. 16}$$

Donde W_E , W_C y W_{EC} son los nitrógenos contenidos en el EGTA, quitosano y EGTA-quitosano, respectivamente; $\%EGTA$ es el contenido del grupo EGTA en el EGTA-quitosano.

Los resultados calculados muestran que el contenido de grupos EGTA en el material fue 50.82%, es decir, 508 mg (1.40 mmol) de EGTA estuvo presente en 1 g de EGTA-quitosano. La cobertura de EGTA en el adsorbente fue de 1.40 mmol/g y parte de los grupos $-NH_2$ se mantuvieron en el quitosano, justificando la señal en el espectro IR. De acuerdo a estos resultados, se debería obtener 2.03 g de quitosano modificado, pero sólo se obtuvo 1.59 g probablemente por la pérdida de quitosano durante la síntesis y purificación.

Tabla 10 Resultados del análisis elemental para quitosano antes y después de la modificación con EGTA

Sample	Elemental content (wt.%)			%EGTA (wt.%)	Loading of EGTA (mmol g ⁻¹)
	C	H	N		
Chitosan	36.89	7.82	6.12	0	0
EGTA-chitosan	37.12	7.42	6.75	50.82 ^a	1.4

^acalculado de la ecuación 15

iii. Efectos del pH

Este estudio se realizó a temperatura ambiente, usando 0.01g de adsorbente y 0.005 L de solución de metal Cd^{2+} o Pb^{2+} a una concentración de 0.4 mmol L^{-1} . El efecto del pH influye de manera significativa en la adsorción afectando la protonación de los grupos de la superficie del adsorbente y el grado de ionización de los metales. Por lo tanto, se necesita determinar el pH óptimo para una adsorción eficiente. Los efectos del pH en la adsorción se muestran en la Figura 17 .

Se puede ver que la eficiencia de adsorción fue menor en un medio fuertemente ácido lo que se atribuye a la competencia entre los protones y iones metálicos para los sitios de adsorción disponibles.

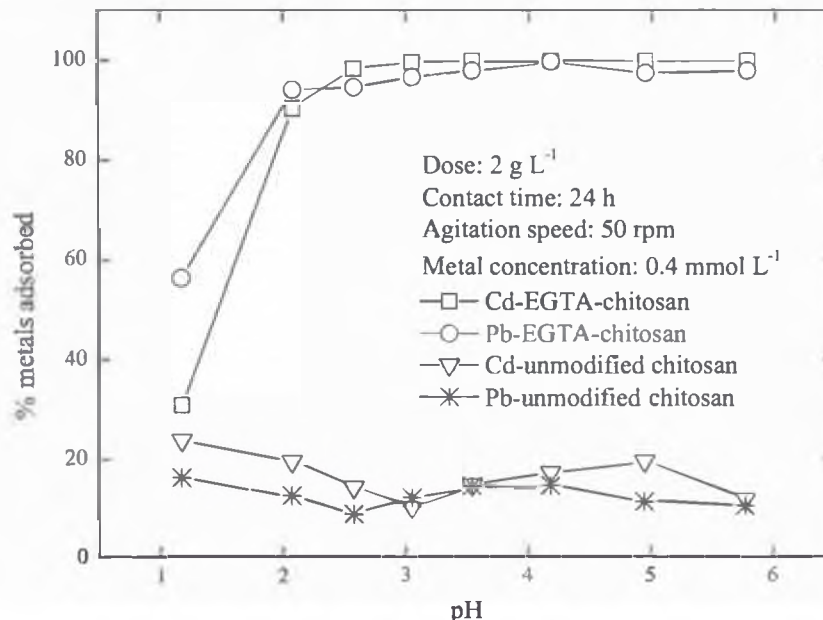


Figura 17. Efectos del pH en la adsorción de Cd(II) y Pb(II) por quitosano modificado con EGTA y quitosano sin modificar.

La remoción de metal se dispara con el incremento del pH de 1 a 3 y alcanza gradualmente un valor constante. Esto se puede deber a la distribución de especies Cd(II)/Pb(II) y EGTA. Mediante el software MINEQL(MINTEQ ver 3.0) se

calculó que la cantidad de Cd^{2+} disminuye a un pH 1-3, y al mismo tiempo se incrementa las formas Cd(II)HEGTA^- y Cd(II)EGTA^{2-} (Figura 18). De manera similar se calcula para Pb(II) . Más allá del pH 4, la adsorción del metal estuvo limitada por el ligando y la estabilidad del quelato unido a la superficie. Por lo tanto, se seleccionó el pH 4 como el óptimo para la adsorción. Vale la pena notar que el quitosano-EGTA tiene una eficiencia de adsorción mucho mayor comparado con el quitosano sin modificar, en el rango de pH de 3 a 6. Esto podría indicar que los grupos EGTA juegan un rol importante en la adsorción.

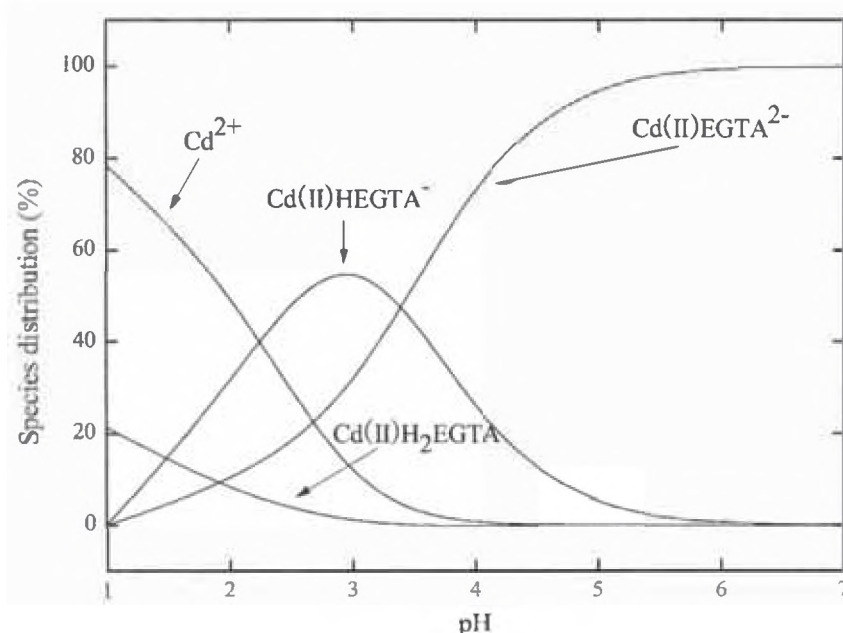


Figura 18. Distribución de especies calculada con Visual MINTEQ ver.3.0 en solución Cd(II)/EGTA 1:2

iv. Efecto del tiempo de contacto

Se varió el tiempo de contacto de 5 a 1440 min con concentración de metal de 1.5 mmol L^{-1} . La Figura 19 muestra que inicialmente la remoción del metal era rápida debido al gran número de sitios vacantes de adsorción en la superficie del adsorbente, y que gradualmente disminuye dado que los sitios van siendo ocupados

por metales adsorbidos, hasta que la adsorción alcanza un equilibrio. Cabe destacar que con sólo 5 minutos de tiempo de contacto, se alcanzó 69.27% y 58.82% de remoción de Cd(II) y Pb(II), respectivamente, por el EGTA-quitosano. La remoción máxima de Cd(II) se alcanza a 90 minutos y resultó 93.79%, la de Pb(II) a 60 minutos con 93.55% de remoción. Debido a la rápida adsorción y al poco incremento de la capacidad de adsorción después de 10 horas de agitación, se eligió este tiempo como tiempo de contacto para la parte de modelos cinéticos de adsorción. Para llegar totalmente al equilibrio, se eligió un tiempo de contacto excesivo de 24h para las pruebas de las isotermas.

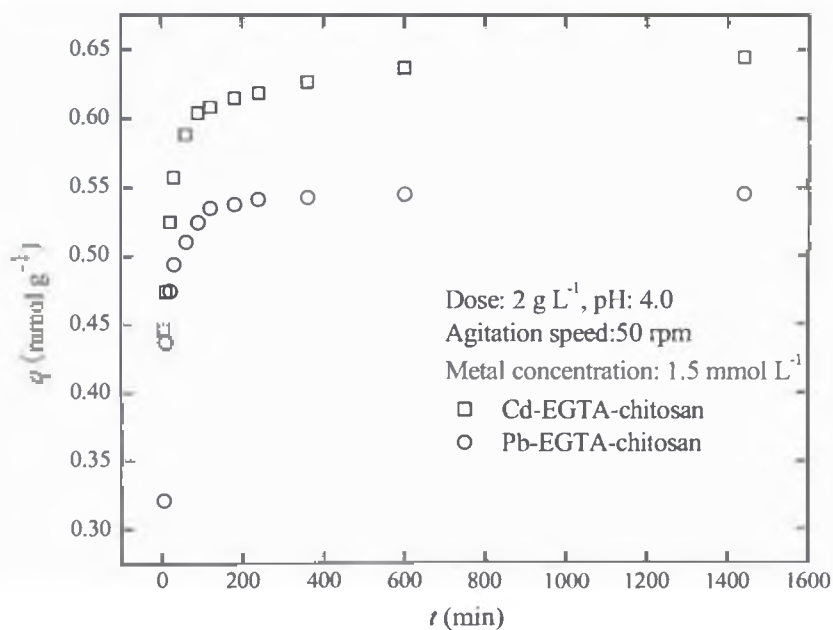


Figura 19. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cd(II) y Pb(II) por EGTA-quitosano

v. Mecanismo de adsorción

En base a datos termodinámicos, EGTA tiene varias especies representadas por H_nEGTA^{n-4} , donde n va desde 0 a 5. El cálculo por el software (MINTEQA2 ver. 3.0) mostró que H_2EGTA^{2-} (42%) y $HEGTA^{3-}$ (48%) eran las especies dominantes a

pH 4, donde fueron llevados la mayoría de los experimentos. Por ello se propone que la remoción del metal por EGTA-quitosano se podría expresar como sigue:



Donde R representa al quitosano e i es el número de iones hidrógeno complejados con EGTA que van desde 0 a 1, mientras que M^{2+} es el metal catión divalente.

La Ec. 17 indica que un ion de Cd(II) o Pb(II) fue coordinado con EGTA, formando quelatos estables. Los 4 oxígenos carboxílicos, 2 nitrógenos de la amina y 2 oxígenos del éter pueden participar en la formación del quelato. Por tanto el EGTA tiene 8 sitios para la formación de complejos y EGTA-quitosano tiene 7 grupos ya que uno está unido al quitosano. Sin embargo, Cd (II) y Pb (II) deben tener un número máximo de coordinación de 6. Por lo tanto, se supone que seis sitios de EGTA-quitosano están implicados en la unión de metal formando una estructura octaédrica y el restante es no complejado. Los sitios que forman y no, complejos, pueden ser determinados por análisis de FTIR y cálculos teóricos.

Tabla 11 Bandas de IR de la adsorción para EGTA-quitosano y complejos EGTA-quitosano-metal

IR vibration	ν band (cm^{-1})		
	EGTA-chitosan	EGTA-chitosan-Cd	EGTA-chitosan-Pb
C=O in -COOH	1734	-	-
C=O in amide I	1626	1580	1572
N-H in amide II, -COO ⁻	1553	-	-
C=O in -COOH	1423	-	-
OC-N in amide III	1312	1304	1310
C-N in EGTA groups	1229	1202	1205
C-O-C in EGTA groups	1110	1104	1001

El espectro FTIR de EGTA-quitosano antes y después de la formación de complejos con los iones metálicos se compararon como se muestra en la Figura 20. La Tabla 11 resume las bandas características. Las bandas a 1626 , 1229 y 1110 cm^{-1} , se desplazaron batocrómicamente después de la unión de metal, como resultado de debilitamiento de los enlaces C-N, C-O y C-O-C, demostrando que el nitrógeno de la amina, el oxígeno del grupo carboxilo y del éter del EGTA son los sitios para la formación de complejos. Además, las bandas a 1734 , 1553 y 1423 cm^{-1} desaparecieron por completo después de la formación de complejo con el metal lo que indica que todos los grupos -COOH y nitrógenos de EGTA pueden participar en la formación de complejos. La banda a 1110 cm^{-1} , también es desplazada batocrómicamente, de manera débil, después de la unión con el metal, lo que indica que algunos o todos los grupos C-O-C participaron en la quimisorción. Por lo tanto, no se puede especificar, en ese momento, dónde era el sitio donde se produce la complejación. El NBO (orbitales naturales de enlace) calculado teóricamente ha sido reconocido como una herramienta para predecir los sitios de adsorción.

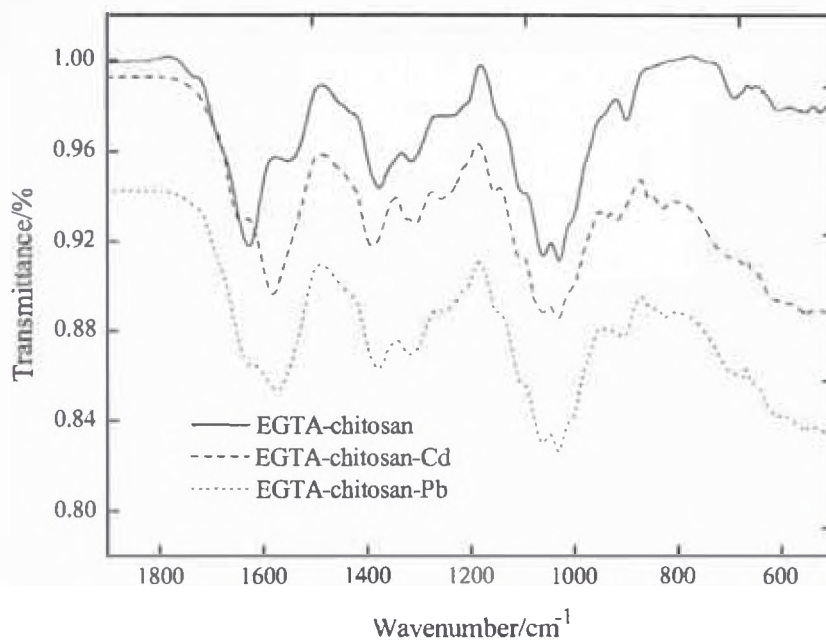


Figura 20. Espectro FTIR de EGTA-quitosano antes y después de la formación de complejos con metales

Se calcularon las cargas puntuales para identificar los sitios de adsorción de los grupos EGTA, los datos se enumeran en la Tabla 12

Tabla 12 Cargas puntuales en átomos de grupos EGTA calculados usando el programa Gaussian 03 en el nivel B3LYP/6-31

Atom	N(4)	O(7)	O(10)	O(13)	N(16)	O(19)	O(22)
Point charge	-0.413	-0.551	-0.487	-0.465	-0.38	-0.6	-0.591

Las cargas puntuales relativamente más negativas fueron encontradas en N4(-0.413), O7(-0.551), O10(-0.487), O13(-0.465), O19(-0.600) and O22(-0.591), mientras cargas mas positivas se encontro a N16 (-0.380). por lo tanto, era de esperarse que el sitio amino N16 estuviera libre y los otros 6 sitios fueran preferenciales para formar complejo con el metal divalente.

Los resultados concuerdan con la presunción que el EGTA-quitosano forma una estructura octahédrica con iones metálicos divalentes, que se ilustra en la Figura

21. En esta estructura el metal está coordinado vía 3 grupos carboxilo, 2 oxígenos de éter, y 1 nitrógeno amino. El otro nitrógeno amino está en el sitio no complejoado.

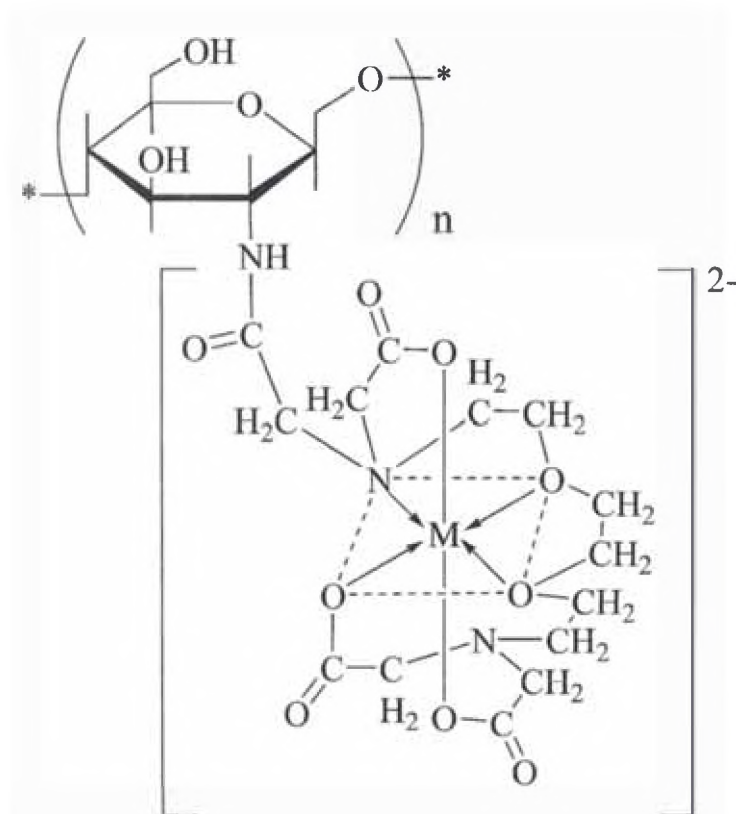


Figura 21. Propuesta de formación de quelatos de EGTA-quitosano con iones metálicos divalentes

Como se mencionó anteriormente, los grupos EGTA juegan un rol dominante durante la adsorción. Sin embargo, de acuerdo a la caracterización del EGTA-quitosano, se ha encontrado que se mantuvieron algunos grupos aminos libres después de la modificación. Por tanto, una pequeña parte de los iones metálicos podría haberse unido al adsorbente mediante grupos amino.

vi. Estudios de regeneración

Para evaluar la reutilización, se estudió la regeneración del adsorbente utilizado.

Tabla 13 Regeneración de EGTA-quitosano para Cd(II) y Pb(II) mediante HNO₃ 2M

Cycle	Adsorption capacity of Cd(II) (mmol g ⁻¹)		Regeneration efficiency (%)	Adsorption capacity of Pb(II) (mmol g ⁻¹)		Regeneration efficiency (%)
	Before regeneration	After regeneration		Before regeneration	After regeneration	
Cycle I	0.64	0.639	99.83	0.499	0.499	99.99
Cycle III	0.64	0.639	99.89	0.499	0.498	99.86
Cycle VI	0.64	0.638	99.58	0.499	0.499	99.95
Cycle X	0.64	0.635	99.18	0.499	0.498	99.91

El efecto de los ciclos de regeneración de EGTA-quitosano en la capacidad de adsorción fue probada 10 veces y sus resultados se muestran en la Tabla 13. Se observa que la capacidad de adsorción de EGTA-quitosano para Cd (II) y Pb (II), casi no fue afectada y la eficiencia de regeneración del adsorbente, fue alta generalmente para ambos metales. Los resultados muestran que el EGTA-quitosano gastado podría regenerarse efectivamente mediante HNO₃, y reusado al menos 10 veces sin disminución significativa de su capacidad de adsorción.

vii. *Modelo Cinético de adsorción*

Con el fin de examinar la velocidad de adsorción así como también el paso determinante de la velocidad tales como la transferencia de masa o reacción química, se usaron modelos cinéticos (de pseudo-primer y segundo orden) para simular los datos.

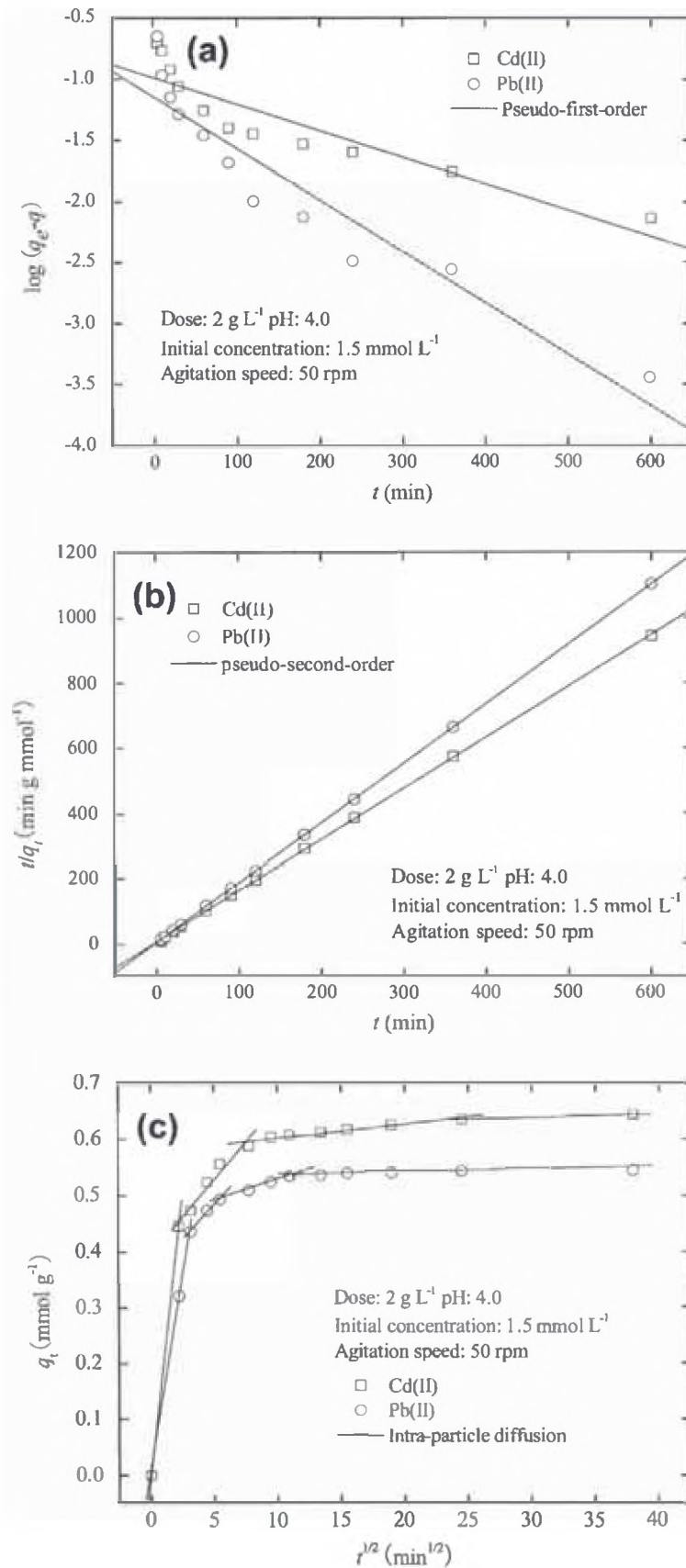


Figura 22. Modelo cinético de adsorción de Cd(II) y Pb(II) mediante EGTA-quitosano

La Figura 22a y la Tabla 14 indican que el modelo cinético de pseudo-primer orden, no describe bien el sistema de sorción. Los valores q_e teóricos calculados del modelo cinético de pseudo-primer orden, fueron evidentemente menores que los experimentales, y los coeficientes de correlación también fueron bajos. Esto podría atribuir al hecho que el modelo pseudo primer orden es adecuado solamente para describir datos no muy lejos del equilibrio. Sin embargo, de acuerdo a la Figura 22b y la Tabla 14, es fácil encontrar que el modelo de pseudo-segundo orden encajó bien con los datos experimentales dado que q_e calculado era extremadamente cercano al experimental, y los coeficientes de correlación eran mayores que 0.999, indicando que la superficie de reacción de quelación podría ser el paso limitante de la velocidad.

Tabla 14 Datos cinéticos para la adsorción de Cd(II) y Pb(II) mediante EGTA-quitosano

Metal	$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	Pseudo-first order constants			Pseudo-second order constants			Intra-particle diffusion model		
		$q_{e,calc}$ (mmol g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	$q_{e,calc}$ (mmol g ⁻¹)	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	$k_{id,1}$ (mmol g ⁻¹ min ^{-1/2})	$k_{id,2}$ (mmol g ⁻¹ min ^{-1/2})	$k_{id,3}$ (mmol g ⁻¹ min ^{-1/2})
Cd(II)	0.644	0.103	4.97x10 ⁻³	0.833	0.638	0.318	0.999	0.199	0.027	0.003
Pb(II)	0.544	0.072	9.70 x10 ⁻³	0.897	0.547	0.546	1.000	0.139	0.024	0.008

Con el fin evaluar cómo influyó la difusión a la velocidad de adsorción, se ensayó un modelo de difusión intraparticular Ec. 10.

La Figura 22 muestra multilinealidad en el gráfico de la capacidad de adsorción vs la raíz cuadrada del tiempo, indicando que ocurrió una difusión multipasos durante la adsorción. La primera pendiente se atribuyó a la capa límite o película externa de difusión. Las velocidades de la capa de difusión fueron mayores para EGTA-quitosano (Tabla 14) cuando son comparados a las de EDTA- y DTPA-

quitosano (24; 25) indicando un proceso de adsorción más rápido para EGTA-quitosano del seno de la fase a la superficie exterior del adsorbente. La segunda y tercera pendiente se asignaron a la difusión de metales en macroporos y en regiones, donde los sitios activos eran más difíciles de alcanzar por los metales debido a la reticulación entre los grupos de la superficie. En este caso la segunda pendiente para Cd(II) y Pb(II) fueron casi paralelas así como las constantes de velocidad calculadas de la tercera pendiente fueron mayores para Pb(II) que para Cd(II), que se puede atribuir a un número de hidratación menor de Pb(II). Las últimas constantes de velocidad de ambos Cd(II) y Pb(II) fueron cercanas a cero mientras se alcanzaba el equilibrio de adsorción.

viii. *Modelo de isoterma de adsorción para sistema de un componente*

En este trabajo se ensayó la ecuación de Langmuir, Freundlich y Bilangmuir (Dos sitios Langmuir) para modelar el equilibrio de un componente. La Figura 23 muestra que el modelo Langmuir se correlaciona considerablemente bien con los datos experimentales para Pb (II), pero no para Cd (II). Esto podría ser debido a una isoterma de tipo L de Pb (II), que propone una saturación progresiva sin una constante estricta, mientras que una isoterma de tipo H para Cd (II) propone una pendiente inicial extremadamente alta, lo que indica muy fuertes interacciones adsorbato-adsorbente.

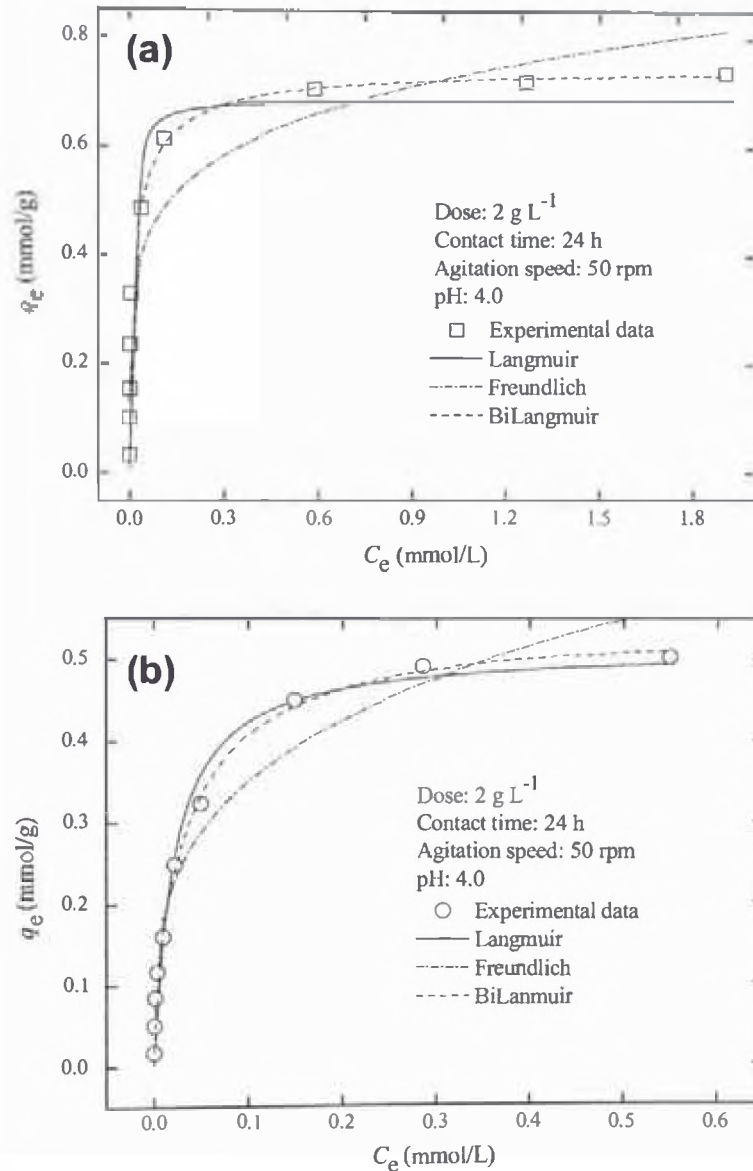


Figura 23. Isotermas de adsorción de (a) Cd(II) y (b) Pb(II) en EGTA-quitosano

A pesar de los altos valores R^2 (Tabla 15), el modelo de Langmuir no puede ser representativo para simular el equilibrio de adsorción de un componente (Cd(II) y Pb(II)) en EGTA-quitosano, porque las capacidades de adsorción máxima no corresponden a los valores experimentales.

La isoterma de Freundlich se usa por lo general para asumir una superficie heterogénea y una distribución no uniforme del calor de adsorción sobre la superficie

sin saturación de los sitios de adsorción. Este modelo tampoco encaja bien con los datos experimentales con coeficientes de correlación menores a los de Langmuir. La Figura 23 muestra que el gráfico de Freundlich no posee un máximo de saturación a concentraciones altas donde los datos experimentales presentan una constante. Todo esto podría sugerir que el modelo de Freundlich no representa el equilibrio de adsorción de un componente de Cd(II) y Pb(II) en EGTA-quitosano.

Tabla 15 Constantes isotérmicas para la adsorción de un componente de Cd(II) y Pb(II) en EGTA-quitosano.

Model	Metal	$q_{m,exp}$ (mmol g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	$K_{L/F}$ (L mmol ⁻¹)	n_F	$Chi^2 \times 10^{-5}$	R^2	
Langmuir	Cd(II)	0.737	0.689	161.949		265	0.968	
	Pb(II)	0.502	0.513	47.087		101	0.974	
Freundlich	Cd(II)	0.737		0.725	5.579	699	0.917	
	Pb(II)	0.502		0.666	3.581	157	0.96	
Model	Metal	$q_{m,exp}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{m,1}$ (mmol g ⁻¹)	K_1 (L mmol ⁻¹)	$q_{m,2}$ (mmol g ⁻¹)	K_2 (L mmol ⁻¹)	$Chi^2 \times 10^{-5}$	R^2
BiLangmuir	Cd(II)	0.737	0.354	14.518	0.391	507.755	3	0.997
	Pb(II)	0.502	0.087	746.007	0.457	23.576	6	0.999

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra que el modelo Bilangmuir da mucho mejor aproximación de los datos experimentales para ambos metales, comparados con los modelos anteriores. También presenta un alto R^2 (0.997, 0.999) y bajo Chi^2 (3,6).

CAPÍTULO 6.

CONCLUSIONES

- Se estudió la química del quitosano, sus características y propiedades para poder comprender la interacción con los posibles modificantes y cómo éstos varían su potencial de adsorción de metales pesados.
- El quitosano puede ser modificado para fabricar biosorbentes con una buena capacidad de adsorción y selectividad para los metales pesados. Los experimentos de adsorción presentados demuestran que el quitosano modificado químicamente puede ser usado como un adsorbente efectivo, por su capacidad de adsorción de metales pesados, y eficiente, comprobado con los estudios de desorción y recuperación del biopolímero.

CAPÍTULO 7.

RECOMENDACIONES

Las aguas contaminadas con metales pesados pueden ser potencialmente purificadas mediante biosorción usando biosorbentes a base de quitosano. El quitosano modificado representa una buena alternativa para reemplazar a otros adsorbentes, como el carbón activado, pero es necesario más estudios para transferir este proceso a escala industrial.

CAPÍTULO 8.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Gupta, V. K. and Ali, I.** *Environmental Water*. s.l. : Elsevier, 2013. pp. 1-2.
2. *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.* **Barakat, M. A.** 4, s.l. : Elsevier, 2011, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 4, pp. 362-377.
3. *Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm.* **Sörme , L. and Lagerkvist , R.** s.l. : Elsevier, 2002, Science of The Total Environment, Vol. 298, pp. 131-145.
4. *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.* **Fu, Fenglian and Wang, Qi.** 3, Guangzhou : Elsevier, 2011, Journal of Environmental Management, Vol. 92, pp. 407-418.
5. **Roberts, G.A.F.** *Chitin chemistry*. Londres : Macmillan, 1992.
6. **Khor, E.** *Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise*. Oxford : Elsevier, 2001.
7. **M.A. Barbosa, A.P. Pêgo, I.F. Amaral.** Chitosan. [ed.] Paul Ducheyne, et al., et al. *Comprehensive Biomaterials*. Porto : ELSEVIER, 2011, Vol. 2.
8. *Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan.* Sorlier P1, Denuzière A, Viton C, Domard A. **Sorlier, P., et al., et al.** 3, 2001, Vol. 2.
9. *Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan.* **Baxter, Alasdair, et al., et al.** 3, s.l. : Elsevier, 1992, Vol. 14, pp. 166-169.
10. *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization.* **Brugnerotto, J., et al., et al.** 8, s.l. : Elsevier, 2001, Polymer, Vol. 42, pp. 3569-3580.
11. *Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides.* **Wang, Jianlong and Chen, Can.** s.l. : Elsevier, 2014, Bioresource Technology, Vol. 160, pp. 129-141.
12. *Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions.* **Sun, Shengling, Wang, Li and Wang, Aiqin.** 3, s.l. : Elsevier, 2006, Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, pp. 930-937.
13. *Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions.* **Ünlü, Nuri and Ersoz, Mustafa.** 2, s.l. : Elsevier, 2006, Vol. 136.
14. *Chitin chemistry.* **Wang, A. Q., [ed.]**. Beijing : Science Press, 2008, Vol. 160.
15. *Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review.* **Varma, A. J., Deshpande, S. V. and Kennedy, J. F.** 1, s.l. : Elsevier, 2004, Carbohydrate Polymers, Vol. 55, pp. 77-93.

16. *Adsorption of metal cations by water-soluble N-alkylated disaccharide chitosan derivatives.* **Yang, Tsui-Chu, et al., et al.** 2, 2005, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98.
17. *Preparation of new water-soluble chitosan containing hyperbranched-vinylsulfonic acid sodium salt and their antimicrobial activities and chelation with metals.* **Chanthatayanonth, R., Ruchirawat, S., Srisitthiratkul, C.** 4, 2010, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 116, pp. 2074-2082.
18. *Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review.* **Miretzky, P. and Fernandez Cirelli, A.** s.l. : Elsevier, 2009, Journal of Hazardous Materials, Vol. 167, pp. 10-23.
19. *Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic.* **Wang Ngah, W.S. and Fatinathan, S.** s.l. : Elsevier, 2010, Journal of Environmental Management, Vol. 91, pp. 958-969.
20. *Chitosan microspheres and sponges: Preparation and characterization.* **Denkbas, Emir Baki and Odabasi, Mehmet.** 11, 2000, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 76, pp. 1637-1643.
21. *Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms.* **Liu, C., Bai, R. and Ly, Q. S.** 6-7, s.l. : Elsevier, 2008, Water Research, Vol. 44, pp. 1511-1522.
22. *Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review.* **Vakili, Mohammadtaghi, et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2014, Carbohydrate Polymers, Vol. 113, pp. 115-130.
23. *Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms.* **Zhao, Feiping, et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2013, Journal of Colloid And Interface Science, Vol. 409, pp. 174-182.
24. *Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling.* **Repo, E., Warchol, J. K. and Kurniawan, T. A.** 1-2, s.l. : Elsevier, 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. 161, pp. 73-82.
25. *Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials.* **Repo, E., et al., et al.** 1, s.l. : Elsevier, 2011, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 358, pp. 261-267.
26. *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment.* **Crini, Grégorio.** 1, s.l. : Elsevier, 2005, Progress in Polymer Science, Vol. 30, pp. 38-70.
27. *Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin.* **Chen, Arh-Hwang, et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2008, Journal of Hazardous Materials, Vol. 154, pp. 184-191.