UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE BIOSORCIÓN DE COBRE CON QUITOSANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A

JESÚS MIGUEL RIVERA CRUZ

MÉXICO, D.F. **2013**

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	**Profesor: Pedro Villanueva González**
VOCAL:	**Profesor: Adela Castillejos Salazar**
SECRETARIO:	**Profesor: José Luz González Chávez**
1er. SUPLENTE:	**Profesor: Silvia Citlalli Gama González**
2do. SUPLENTE:	**Profesor: Olivia Zamora Martínez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Química Analítica
Laboratorio 104, División de Estudios de Posgrado
Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: José Luz González Chávez _____

SUSTENTANTE: Jesús Miguel Rivera Cruz _____

1 INTRODUCCIÓN 1

1.1 Justificación 3

1.2 Objetivos 3

1.3 Hipótesis 4

2 ANTECEDENTES 5

2.1 Quitina y quitosano 5
2.1.1 Aplicaciones del quitosano 8
2.1.2 Remoción de iones metálicos con quitosano 9
2.1.2.1 Remoción de cobre con quitosano 10

2.2 Mecanismos de las reacciones de superficie 14
2.2.1 Fundamentos de adsorción 14
2.2.2 Isotermas de adsorción 16
2.2.3 Modelos de isotermas de adsorción 18
2.2.3.1 Modelo de Langmuir 18
2.2.3.2 Modelo de Freundlich 20

2.3 Cinética química 21
2.3.1 Ley de Velocidad o ecuación de velocidad 21
2.3.2 Modelos cinéticos de adsorción 22
2.3.2.1 Ecuación de pseudo-primer orden 22
2.3.2.2 Ecuación de pseudo-segundo orden 23
2.3.3 Métodos clásicos para la medición de la cinética química 25

2.4 Características del cobre 26

2.5 Técnicas de caracterización del quitosano 27
2.5.1 Determinación del peso molar por viscosimetría 27
2.5.2 Características ácido-base del quitosano 29
2.5.3 Carga Superficial 31

2.6 Cuantificación del cobre 34
2.6.1 Variables a considerar en una medida con un electrodo de ion selectivo 34

3 METODOLOGÍA 37

3.1 Reactivos y equipo 37

3.2 Caracterización del quitosano 39
3.2.1 Peso molar del quitosano 39

3.2.2 Comportamiento ácido-base del quitosano 39
3.2.2.1 Titulación del quitosano con una disolución de hidróxido de sodio 40
3.2.2.2 Titulación del quitosano con una disolución de ácido clorhídrico 41
3.2.2.3 Determinación del grado de desacetilación del quitosano 41
3.2.2.4 Determinación del pka del quitosano 42

3.3 Carga superficial del quitosano 43

3.4 Cuantificación del cobre 43
3.4.1 Gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre 44

3.5 Sorción de cobre con quitosano 44
3.5.1 Influencia del pH 44
3.5.2 Influencia de la concentración de cobre 45
3.5.3 Saturación del quitosano con cobre 46
3.5.4 Proporcionalidad en la sorción de cobre en el quitosano 46
3.5.5 Carga superficial del quitosano con cobre sorbido 47
3.5.6 Carga superficial del hidróxido de cobre 47

3.6 Cinética de sorción de cobre con quitosano 48
3.6.1 Efecto del pH sobre la velocidad de sorción 48
3.6.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de sorción 49

4.1 Caracterización del quitosano 50
4.1.1 Peso molar del quitosano 50
4.1.2 Comportamiento ácido-base del quitosano 51
4.1.2.1 Titulación del quitosano con una disolución de hidróxido de sodio 52
4.1.2.2 Titulación del quitosano con una disolución de ácido clorhídrico 55
4.1.2.3 Determinación del grado de desacetilación del quitosano 58
4.1.2.4 Determinación del pka del quitosano 59
4.1.3 Carga superficial del quitosano 61

4.2 Cuantificación del cobre 62
4.2.1 Gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre 62

4.3 Sorción de cobre con quitosano 63
4.3.1 Influencia del pH en la sorción del cobre con quitosano 63
4.3.2 Influencia de la concentración de cobre 64
4.3.3 Proporcionalidad en la sorción de cobre en el quitosano 66
4.3.4 Saturación del quitosano con cobre 67
4.3.5 Estequiometría de la sorción de cobre con quitosano 68

4.4 Carga superficial del quitosano con cobre sorbido y de hidróxido de cobre 68

4.5 Cinética de sorción de cobre con quitosano 70
4.5.1 Medición de la velocidad de sorción 70
4.5.1.1 Modelo de Langmuir 71

4.5.1.2 Modelo de Freunlich 72
4.5.2 Orden de reacción de la sorción 73
4.5.2.1 Ecuación de pseudo-primer orden 73
4.5.2.2 Ecuación de pseudo-segundo orden 74
4.5.3 Efecto del pH sobre la velocidad de sorción 75
4.5.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de sorción 75

5 CONCLUSIONES 81

6 REFERENCIAS 83

1 Introducción

Los contaminantes más frecuentes del agua son: microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, metales pesados, plaguicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos. De éstos, los metales pesados son considerados entre los contaminantes más serios de los ecosistemas acuáticos, ya que generalmente no son eliminados de forma natural como los contaminantes orgánicos y éstos pueden entrar en las cadenas alimenticias mediante los procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación, afectando principalmente los sistemas gastrointestinal, neurológico central y periférico, hemático y renal de los humanos.

En la naturaleza se encuentran elementos metálicos en el agua y en los alimentos. Esta presencia es imprescindible en el caso de muchos de ellos, pero resulta tóxica cuando la concentración excede determinados límites o cuando se trata de alguno de los elementos más peligrosos (Hg, Pb, Cr y As).

Los metales considerados imprescindibles para el correcto funcionamiento del organismo en concentraciones traza son: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Sn, V, Si y Ni. Algunos de los alcalinos (Na, K) y alcalinotérreos (Ca, Mg) son cationes de extraordinaria importancia para el correcto funcionamiento celular y se encuentran en alta concentración. Una de las principales funciones de los metales es formar parte de las denominadas metaloenzimas en las que intervienen como coenzimas. En algunos casos, como el Zn, estabilizan estados intermedios. En otros, como el Fe o el Cu, en la citocromoxidasa actúan en reacciones redox como intercambiadores de electrones.

La presencia de los metales se incrementa debido a que las aguas superficiales como los ríos, arroyos, lagos y estuarios, se emplean como vehículo para eliminar toda clase de desechos y no se tiene conciencia sobre el impacto que estos contaminantes podrían tener sobre los ecosistemas y la salud humana.

El término biosorción se utiliza para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basados en la propiedad que ciertos tipos de biomasas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (sorción física, complejación, intercambio iónico, entre otros).

Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (disolvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato), debido a la gran afinidad del biosorbente por el sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

Un material que posee cualidades de sorción es el quitosano, polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos y en los exoesqueletos de crustáceos.

El quitosano es un biomaterial que se ha utilizado para la sorción de metales como Cu, Cd, Zn, Pb, Fe, Mn y Ag, este hecho se debe a la capacidad del polímero a sufrir reacciones de quelación. Una de las desventajas de utilizar este material es que en disoluciones con pH bajo, el quitosano sufre cierta disolución. Una forma de evitar la disolución en medio ácido es modificándolo estructural y funcionalmente mediante reacciones químicas de entrecruzamiento.

Por lo anterior, este trabajo se ocupará de estudiar el comportamiento del quitosano en la sorción de metales pesados, en particular del cobre, así como los parámetros que influyen sobre ésta, para abrir el camino en su posterior aplicación como materia prima en la síntesis de hidrogeles y criogeles.

1.1 Justificación

El río Lerma es el segundo río de mayor importancia en el país por la superficie de su cuenca y también es considerado como uno de los más contaminados. Desde su nacimiento hasta la presa José Antonio Alzate, el río se carga fuertemente con un gran número de contaminantes, ya que existen más de 2 500 industrias que descargan parte de sus aguas residuales, a éstas se suman las descargas domésticas de los poblados aledaños y de la Ciudad de Toluca. Como una consecuencia, la calidad del agua y sedimentos ha sido deteriorada causando un desbalance en la cadena alimenticia de las especies, con la desaparición de peces y otros organismos acuáticos.

Es por eso que junto con el Instituto Tecnológico de Toluca, se decidió estudiar una alternativa económica y de fácil implementación para tratar las aguas residuales que corren por el Río Lerma, los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, o procesos químicos que tienen como inconvenientes altos costos, baja eficiencia para soluciones diluidas y en algunos casos la producción de lodos de difícil manejo o disposición. Es por eso que se decidió estudiar uno de los nuevos métodos para la remoción de metales, la biosorción.

1.2 Objetivos

General:

- Profundizar en el comportamiento del proceso de sorción de cobre con quitosano.

Específicos:

- Caracterizar al quitosano.
- Estudiar la interacción de cobre con quitosano.
- Proponer una estequiometría de interacción entre el cobre y el quitosano.
- Proponer el mecanismo de sorción de cobre por quitosano.
- Trazar las isotermas de sorción de cobre sobre el quitosano.

1.3 Hipótesis

- Cada mol de cobre sorbido liberará 2 moles de protones al medio.
- Por cada amina primaria presente en el quitosano se sorberá un cobre.
- El cobre sorbido presentará equilibrios con grupos hidroxilo.
- El mecanismo de sorción del cobre en el quitosano será por intercambio iónico.
- La velocidad de sorción dependerá directamente de la concentración del cobre.
- La velocidad de sorción aumentará al incrementar la temperatura.

2 Antecedentes

2.1 Quitina y quitosano

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en el mundo después de la celulosa. Es un polisacárido de cadena larga y sin ramificaciones, constituido de poli-β-(1-4)-N-acetil-D-glucosamina. La diferencia entre la quitina y la celulosa es el grupo funcional unido al segundo carbono del ciclo: la celulosa tiene un grupo hidroxilo mientras que la quitina tiene un grupo acetil-amino (Figura 1).

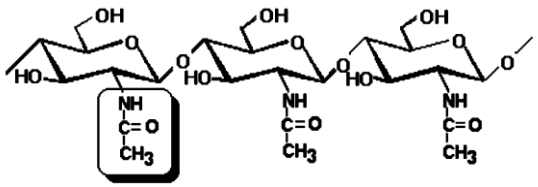
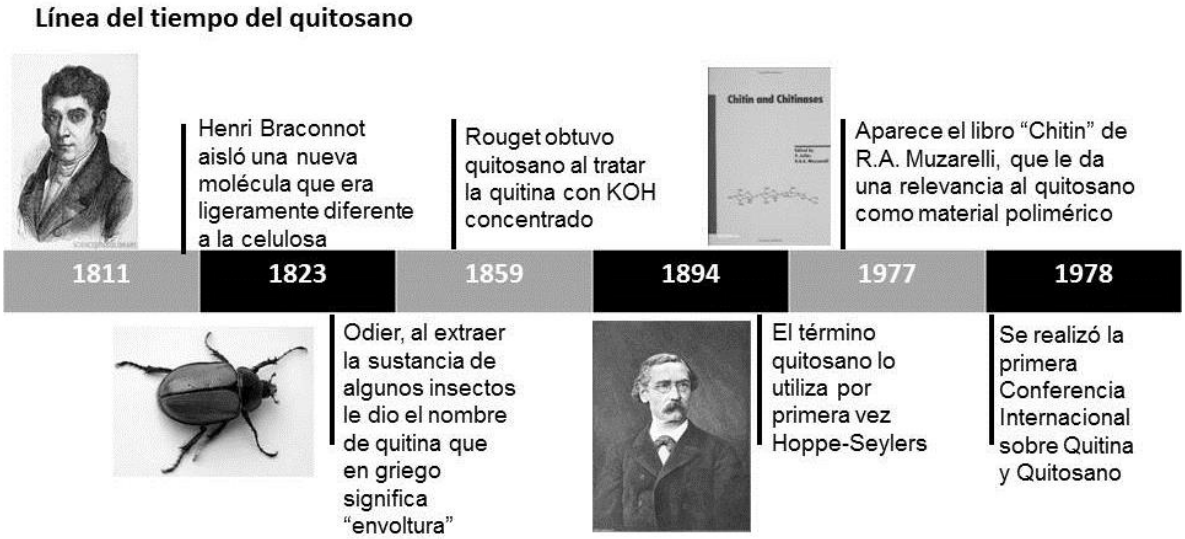


Figura 1. Estructura de la quitina[1]

Algunos de los sucesos más importantes del quitosano han sido englobados en la siguiente línea de tiempo:



Fuentes de quitosano

Los desechos de caparazones de crustáceos como el cangrejo, camarón, langosta, o cangrejos de río, son la fuente más importante de quitina.[1-3] Así mismo, son la única fuente de quitina actualmente disponible en cantidades suficientes para respaldar a una industria comercial de quitina/quitosano. Los caparazones de crustáceos están formados de proteína (30–40 %), carbonato de calcio (30–50 %) y quitina (20–30 %).[1] La quitina es separada en tres pasos básicos:

1. Desproteinización: Separación de la proteína, generalmente con una solución diluida de hidróxido de sodio (1-10 %) a temperaturas cercanas a la de ebullición (65-100 ºC).
2. Desmineralización: Separación del carbonato de calcio y fosfato de calcio con ácido clorhídrico diluido a temperatura ambiente.
3. Decoloración: Remoción de pigmentos con solventes orgánicos o agentes blanqueadores, por ejemplo, usando soluciones de éter/etanol o de hipoclorito de sodio.

La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano; sin embargo, cuando la desacetilación del material de partida es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades β(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y β(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa (Figura 2), cuya relación depende de las condiciones de reacción y que, obviamente, genera materiales con distintas propiedades denominados quitosanos.[2]

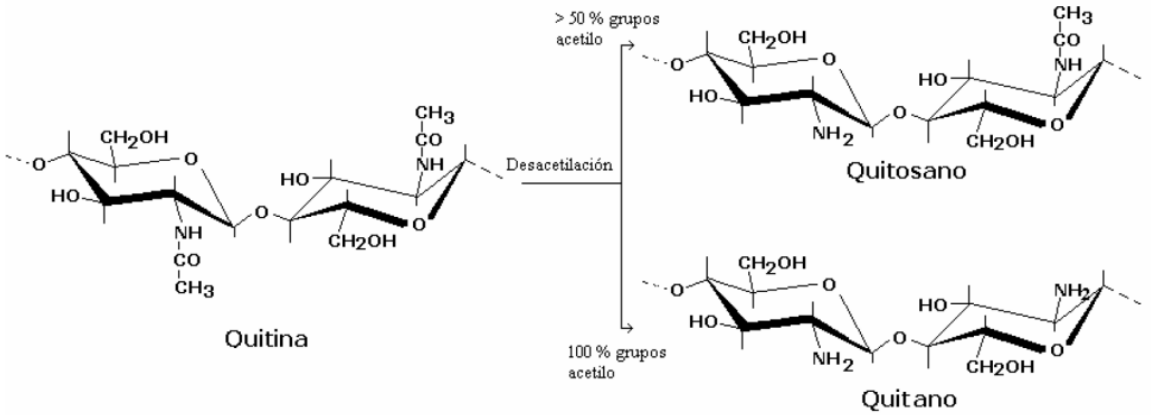


Figura 2. Relación estructural entre quitina, quitosano y quitano.[2]

Desde el punto de vista químico, los procesos para obtener la quitina y el quitosano son relativamente sencillos, aunque el tratamiento con base concentrada implica riesgos importantes para los operadores de plantas de producción y hostilidad hacia el ambiente. Ambos procesos pueden concatenarse fácilmente como se aprecia en el diagrama simplificado de la figura 3.[2]

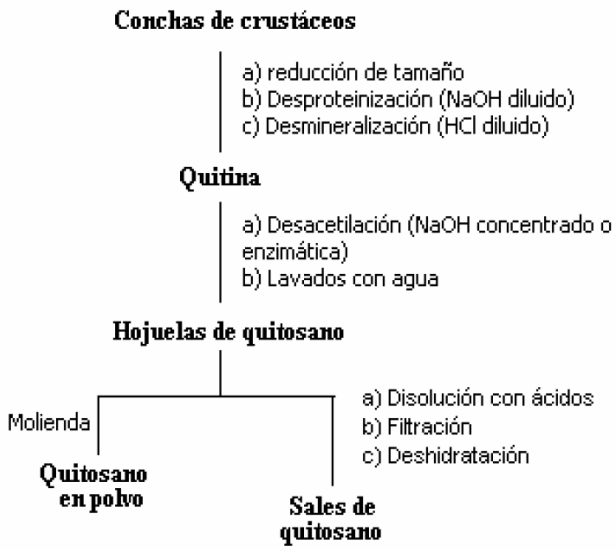


Figura 3. Obtención de quitosano.[2]

El quitosano es un poliéter lineal de alto peso molar, tiene propiedades únicas incluyendo bioactividad, biocompatibilidad y biodegradabilidad, que son favorables para una amplia variedad de aplicaciones industriales y biomédicas.

La característica más importante del quitosano es el grado de desacetilación, ya que éste determina el tipo de aplicación que se le puede dar, por lo que se han propuesto diversas técnicas para determinarlo, como es medir la solubilidad del quitosano en medio acuoso ácido, realizando una titulación ácido-base, utilizando la espectrometría ultravioleta, espectrometría por infrarrojo y resonancia magnética nuclear.[5]

El número de aminas primarias disponibles en una cadena de quitosano se debe al grado de desacetilación, al peso molar y a las condiciones ambientales como pH, temperatura, concentración, entre otras, por lo tanto, se obtienen diferentes tipos de quitosanos, dependiendo del método que se utilice para desacetilar a la quitina, y ellos son estudiados para determinar su capacidad de sorber iones metálicos.[5]

2.1.1 Aplicaciones del quitosano

Los campos de aplicación en donde el quitosano está teniendo gran importancia son:

Tabla 1. Aplicaciones del quitosano

Área	Aplicación
Biomedicina	Suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de piel, agente cicatrizante en quemaduras, control de colesterol, lentes de contacto, producción de vasos sanguíneos artificiales
Cosméticos	Espumas para afeitar, cremas para la piel y el cuerpo
Dietético	Se ofrece el polímero como secuestrante de grasa en el estómago
Química analítica	Aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, fabricación de electrodos específicos para metales
Otras	Remoción de contaminantes presentes en el agua como bifenilospoliclorados (BPC), pinturas. También se está utilizando como filtro, y como agente floculante/coagulante

Se ha demostrado que el quitosano es un sorbente natural excelente para iones metálicos con una mejor selectividad que las resinas quelantes comerciales, así como una alta capacidad de carga. Las excelentes características de sorción del quitosano se deben a los siguientes factores:

- Es hidrofílico debido al gran número de grupos hidroxilo en su estructura.
- El alto número de grupos amino primarios que se cree funcionan como sitios activos para sorción de metales.
- La estructura flexible de la cadena polimérica que permite adaptar la adecuada configuración para formar complejos con los iones metálicos.

El quitosano es un sorbente conocido de iones metálicos como Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} y Cr^{3+}, debido a que sus aminas primarias pueden servir como sitios activos, haciéndolo superior a la habilidad de sorción de la quitina.

2.1.2 Remoción de iones metálicos con quitosano

Se han realizado estudios teóricos sobre los posibles sitios en los que un metal M^{2+} puede enlazarse al quitosano, se ha visto que existen tres formas en las que se pueden llevar a cabo los enlaces entre un metal M^{2+} y el quitosano (Figura 4). En la forma 1; el M^{2+} forma enlaces con dos aminas primarias diferentes de la cadena del quitosano, en la forma 2 el M^{2+} forma enlaces con la amina primaria de una cadena y el oxígeno 6 de otra cadena de quitosano, por último el M^{2+} también podría formar enlaces en los oxígenos 3 de dos cadenas distintas en el quitosano.

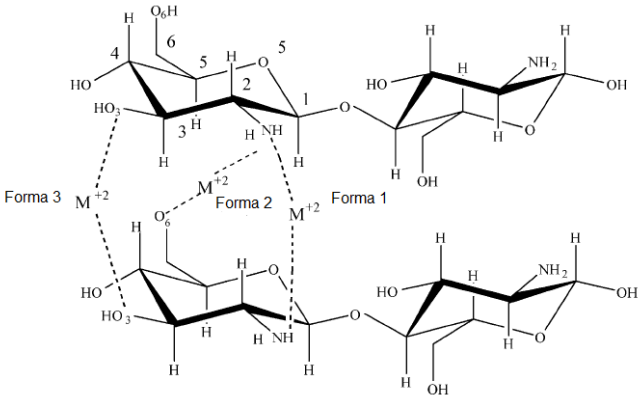


Figura 4. Las tres posibles formas en las que se puede enlazar un M^{2+} al quitosano.[10]

Lo que si se ha confirmado es que las aminas primarias son los mejores sitios para la unión con iones metálicos, a partir de aquí han surgido diversos modelos con los que se trata de explicar el tipo de estructura química que se obtiene entre el quitosano y el ion metálico.[5]

2.1.2.1 Remoción de cobre con quitosano

Se han propuesto los mecanismos de formación de complejos de los iones metálicos con el quitosano. Por ejemplo, para el cobre se han propuesto dos complejos diferentes que dependen de la concentración de cobre y el pH, así como del estado físico del quitosano (polvo, gel, fibra o película) y del grado de desacetilación del quitosano. Las dos formas propuestas son:

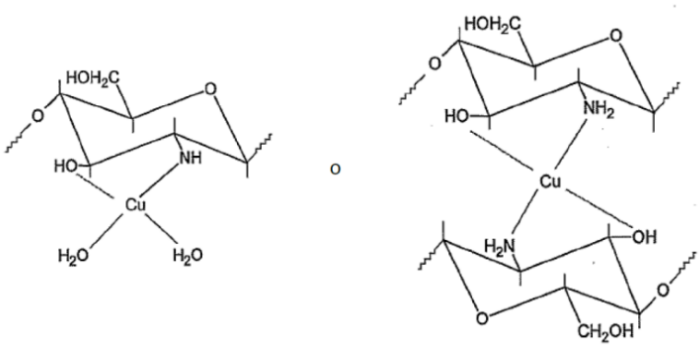


Figura 5. (izquierda) Mecanismo propuesto para un grupo amino, (derecha) mecanismos para dos grupos amino [5]

El primer complejo se forma entre los valores de pH de 5 y 5.8, mientras que el segundo complejo se forma a valores de pH superiores de 5.8.[5]

Los mecanismos de formación de complejos entre el quitosano y el ion metálico pueden ser afectados por una gran variedad de factores, entre los que destacan:

- El pH de la disolución
- La afinidad del quitosano por el ion metálico
- La especie en que se encuentra el ion metálico
- La longitud de la cadena del polímero
- La fracción de las unidades acetiladas
- La forma física del quitosano

En otros estudios, se determinó la capacidad de sorción de cobre por el quitosano, dando de 80 mg cobre g^{-1} quitosano y 70 mg cobre g^{-1} quitosano a pH 3.5 y 4.5 respectivamente.[13,14]

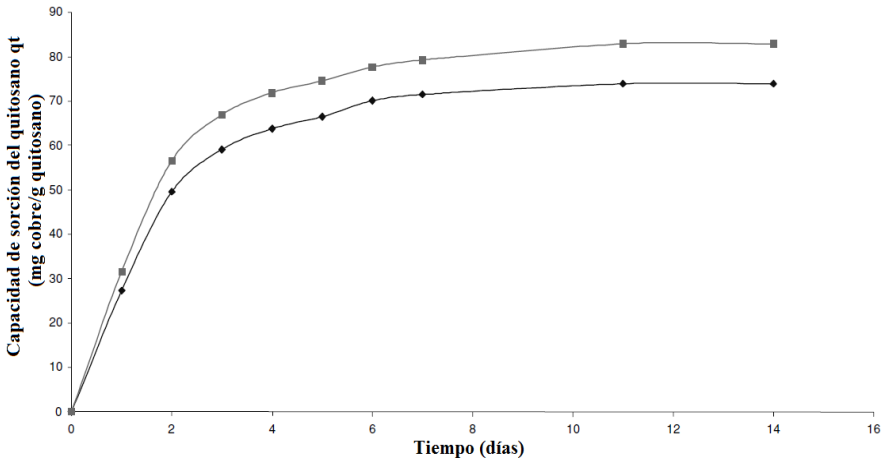


Figura 6. Equilibrio a diferentes tiempos de contacto para cobre en disoluciones con pH fijo; pH = 3.5 (■) y pH = 4.5 (♦).[14]

Los datos experimentales del equilibrio se correlacionaron con las isotermas de Langmuir y de Freunlich, se controló el tamaño de partícula de quitosano, y se obtuvo una mayor correlación con la ecuación de Langmuir.

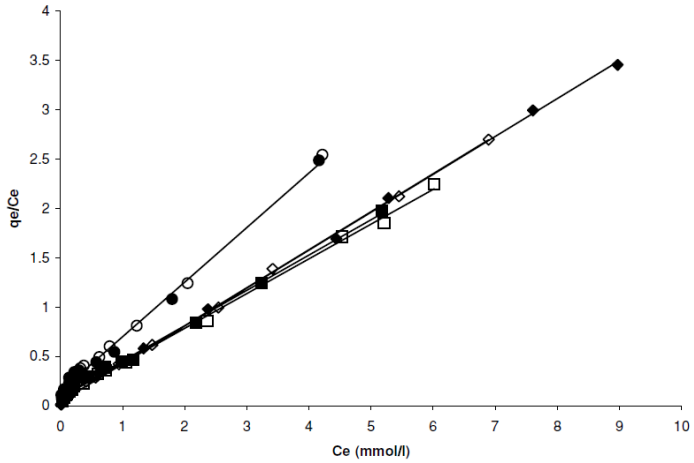


Figura 7. Ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir para el sistema cobre-quitosano: pH = 3.5, 250-355 µm (◊), pH = 4.5, 250-355 µm (♦), pH = 3.5. 355-500 µm(□), pH = 4.5, 355-500 µm (■), pH = 3.5, 500-710 µm (○), pH = 4.5, 500-710 µm (●) [13,14]

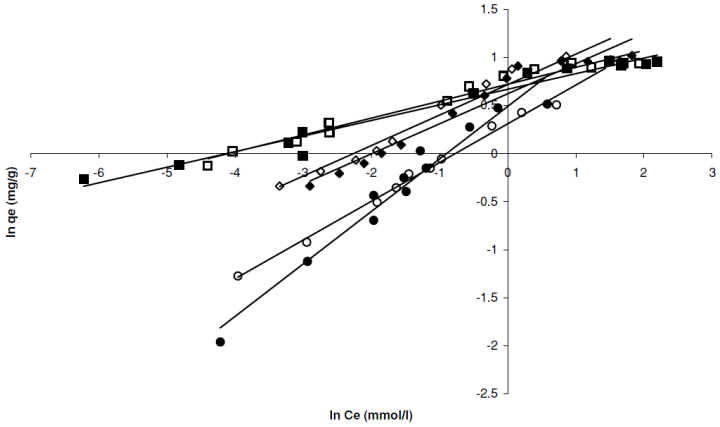


Figura 8. Ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich para el sistema cobre-quitosano: pH = 3.5, 250-355 µm (◊), pH = 4.5, 250-355 µm (♦), pH = 3.5. 355-500 µm(□), pH = 4.5, 355-500 µm (■), pH = 3.5, 500-710 µm (○), pH = 4.5, 500-710 µm (●) [13,14]

La cinética de sorción ha sido estudiada en una disolución de pH de 4.5 y un tamaño de partícula de quitosano de 355-500 µm, empleándose dos modelos cinéticos: de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden.[13]

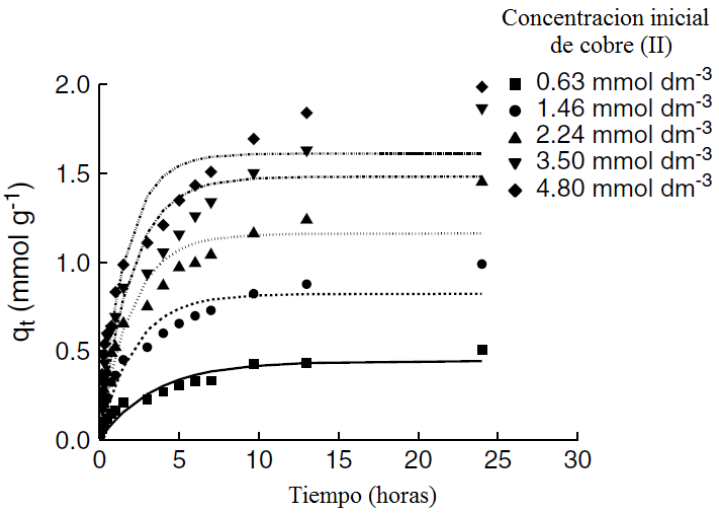


Figura 9. Gráfica de la reacción de pseudo-primer orden para la sorción de cobre en quitosano a 25 °C.[13]

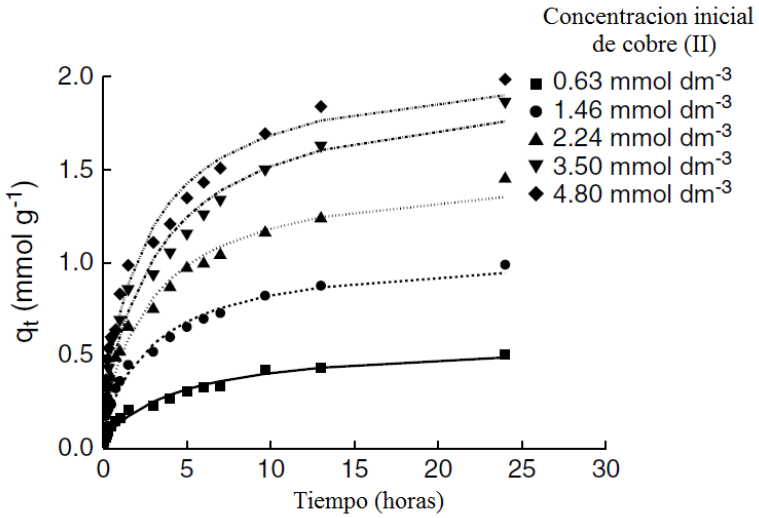


Figura 10. Gráfica de la reacción de pseudo-segundo orden para la sorción de cobre en quitosano a 25 °C.[13]

Para comprobar cuál modelo se ajustó más a la sorción del cobre se linealizaron los datos experimentales obteniéndose una tabla en donde se puede apreciar que el modelo de pseudo-segundo orden tiene una mayor correlación.[13]

Tabla 2. Linealización de los modelos cinéticos

Modelo Cinético	Concentración inicial de cobre (mmol dm^{-3})	R^2
Pseudo-primer orden	0.63	0.67
	1.46	0.64
	2.24	0.64
	3.50	0.64
	4.80	0.64
Pseudo-segundo orden	0.63	0.92
	1.46	0.91
	2.24	0.91
	3.50	0.91
	4.80	0.91

2.2 Mecanismos de las reacciones de superficie

Se considera que una reacción de superficie ocurre en cinco etapas consecutivas:

1. Difusión de las moléculas de reactivo a la superficie
2. Adsorción sobre la superficie
3. Reacción sobre la superficie
4. Desorción de los productos
5. Difusión de los productos no adsorbidos lejos de la superficie.

2.2.1 Fundamentos de adsorción

La adsorción es la adherencia o la retención de una capa fina de moléculas de un gas o una mezcla líquida en contacto con una superficie sólida, resultado del campo de fuerzas en esa superficie. La superficie del sorbente puede presentar afinidades diferentes a los diversos componentes del fluido, y provoca que la composición de la capa adsorbida sea diferente a la composición del seno del

fluido. Este fenómeno es un excelente medio de remoción de contaminantes, ya que se retiran los componentes no deseados de una mezcla fluida, además de que las cantidades retiradas pueden ser muy altas con respecto a otros métodos.

La adsorción es distinta de la absorción y entre ambas debe establecerse una clara diferencia. En la absorción, la sustancia no se retiene en la superficie, sino que penetra y se distribuye por todo el cuerpo de un sólido o un líquido, mientras que la adsorción, la sustancia sólo es retenida a nivel de la superficie. Sin embargo, es prácticamente imposible separar los efectos de adsorción de los de absorción, particularmente en un sistema de gases y sólidos; por ello se emplea frecuentemente el término no comprometedor de sorción. Las superficies de los sólidos son capaces de fijar partículas que se encuentran en sus alrededores, por lo tanto, el sólido recibe el nombre de adsorbente y las partículas que han sido fijadas en la superficie, adsorbatos.

La capacidad de una biomasa es afectada por factores químicos y físicos que influyen sobre ella, algunos son el tipo de biomasa, el pH, la cantidad de biomasa, la temperatura, la concentración del catión, el pretratamiento químico y físico de la biomasa.

Tipos de adsorción

Se reconoce la existencia de dos tipos principales de adsorción, la fisisorción y la quimisorción, esto depende de la naturaleza de las fuerzas superficiales entre el adsorbente y el adsorbato. La fisisorción también es conocida como adsorción física o adsorción de Van der Waals, esta adsorción sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en la superficie y no depende de una manera definitiva de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que, por lo general, es proporcional a la extensión de la superficie. La cantidad de adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, a medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso va

pareciendo cada vez más a una condensación. A presiones relativamente bajas y especialmente a temperaturas moderadamente elevadas, es probable que las moléculas adsorbidas por fuerzas de Van der Waals formen una capa molecular única.

El fenómeno de quimisorción fue considerado por primera vez en 1912, por el químico estadounidense Langmuir, definiéndolo como la formación de enlaces químicos entre el sorbato y la superficie del sólido. Tales interacciones son fuertes, altamente específicas y a menudo no son fácilmente reversibles. Estos sistemas son usados para remover concentraciones traza de contaminantes, pero la dificultad de regeneración del adsorbente los hace inadecuados para algunas aplicaciones.

Una secuela de la quimisorción es que después de que la superficie se ha recubierto con una sola capa de moléculas adsorbidas, queda saturada; sólo puede ocurrir adsorción adicional sobre la capa ya presente, y en general, es de tipo débil. Debido a ello, es que Langmuir insistió en que la quimisorción incluye la formación de una capa unimolecular.

2.2.2 Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante, se denomina isoterma de adsorción. Braunauer las clasificó en cinco tipos de isotermas.

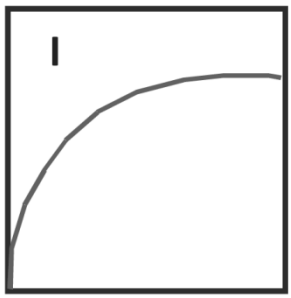


Figura 11. Isoterma tipo I

Isoterma tipo I

Esta isoterma es de la forma Langmuir y representa el comportamiento del nitrógeno a -195 °C o del oxígeno a -183 °C sobre carbón. Se obtiene cuando la adsorción está restringida a una capa de espesor monomolecular.

Frecuentemente sólo se representa en la quimisorción o fisisorción en sólidos porosos de superficies muy grandes por unidad de peso.

Isoterma tipo II

Este tipo de isoterma es muy frecuente, ya que representa la adsorción física en multicapas sobre sólidos poco porosos. Representa el comportamiento de nitrógeno sobre catalizador de hierro, sobre gel de sílice y sobre otras superficies a -195 °C.

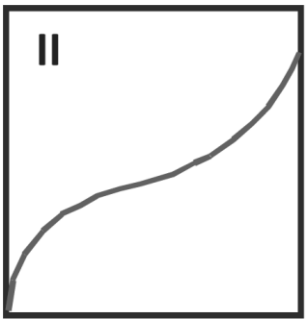


Figura 12. Isoterma tipo II

Isotermas tipo III, IV y V

Las isotermas de tipo III y V, muestran la deficiente afinidad del sólido por el soluto, principalmente en la primera capa molecular, estas isotermas son poco frecuentes. La isoterma de tipo III representa el comportamiento para el bromo a 79 °C y yodo sobre gel de sílice. La isoterma IV es la forma para el benceno sobre gel de óxido férrico a 50 °C; esta isoterma deja de crecer cerca de la concentración de saturación, pero la superficie cubierta puede adsorber otra capa monomolecular de adsorbato.

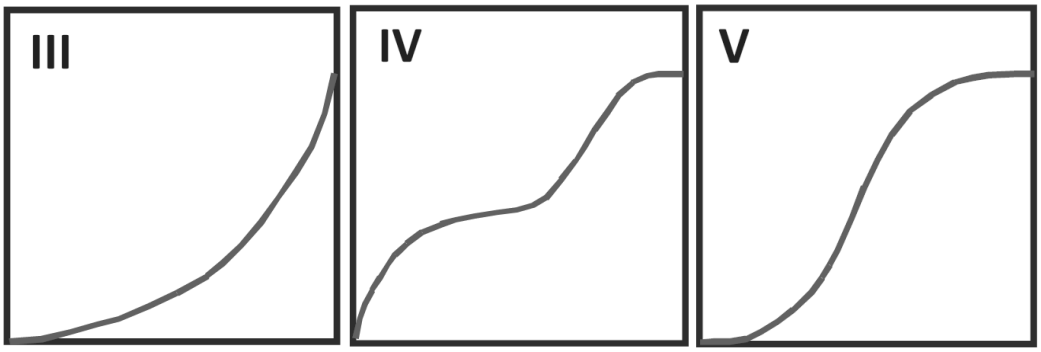


Figura 13. Isotermas tipo III, IV y V

2.2.3 Modelos de isotermas de adsorción

Los dos modelos más comunes para describir este sistema son Langmuir y Freundlich, aunque existen otras ecuaciones de isotermas disponibles para analizar los datos de equilibrio de adsorción experimentales, como son las isotermas de Toth, Dubinin-Radushkevich y Temkin.

2.2.3.1 Modelo de Langmuir

El modelo más importante de adsorción monocapa es el desarrollado por Langmuir en 1918, donde considera la adsorción de un gas ideal sobre una superficie idealizada. Se basa en la suposición de que la adsorción sólo puede ocurrir en un número fijo y definido de sitios, y cada uno de ellos puede ser ocupado solamente por una molécula de adsorbato (monocapa) y no hay interacción entre sitios adyacentes.

Puesto que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la superficie puede dividirse en dos partes. Estableciendo equilibrio, es decir, de manera tal que la velocidad a las cuales las moléculas chocan con la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibran exactamente con la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie.

La velocidad de adsorción será entonces proporcional a la concentración de las moléculas en la fase líquida o gaseosa C_e, y también será proporcional a la fracción de superficie que no está cubierta, representado por $1 - q_e$, ya que q_e representa la fracción cubierta por la capa monomolecular de moléculas adsorbidas. Por lo tanto, la velocidad de adsorción v_a está dada por la ecuación 1.

$$\nu_a = k_a C_e (1 - q_e) \qquad \text{ec.1}$$

Donde k_a es una contante de la velocidad que se relaciona con el proceso de adsorción.

La velocidad de desorción v_d es proporcional solamente al número de moléculas unidas a la superficie.

$$v_d = k_d q_e \qquad \text{ec. 2}$$

Donde k_d es una constante de velocidad para el proceso de desorción. En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, en consecuencia se tiene la ecuación 3.

$$k_a C_e(1 - q_e) = k_d q_e \qquad \text{ec. 3}$$

Reagrupando términos se tiene:

$$\frac{q_e}{1-q_e} = \frac{k_a}{k_d} C_e \qquad \text{ec. 4}$$

La relación k_a/k_d es una constante de equilibrio que se suele representar como K_L, entonces se tiene la ecuación 5 que se conoce como isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad \text{ec. 5}$$

La fracción de superficie cubierta también se denomina “cobertura” y relaciona la cantidad de sitios activos ocupados con respecto a los centros activos totales, entonces se tiene:

$$q_e = \frac{q_e}{a_m} \qquad \text{ec. 6}$$

La ecuación 5 se puede expresar en forma lineal si se combina con la ecuación 6, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{C_e}{a_m} \qquad \text{ec. 7}$$

Otra forma de linealizar a la isoterma es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_m}{K_L} C_e \qquad \text{ec. 8}$$

Si ahora se grafica C_e contra C_e/q_e se obtiene una línea recta con pendiente a_m/K_L y ordenada al origen $1/K_L$, donde C_e es la concentración de soluto (mmol L^{-1}), q_e es la concentración de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mmol g^{-1}), K_L/a_m es la capacidad de adsorción o la capacidad de la monocapa (mmol g^{-1}) y K_L es la constante de Langmuir (L g^{-1}).

2.2.3.2 Modelo de Freundlich

La más importante isoterma de adsorción multisitios para superficies heterogéneas es la isoterma de adsorción de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{ec. 9}$$

Se puede linealizar la ecuación 9 empleando logaritmos a fin de obtener los valores de los parámetros K_F y $1/n$.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad \text{ec. 10}$$

Si se grafica log C_e contra log q_e, se obtiene una recta con pendiente $1/n$ y ordenada al origen log K_F, siendo K_F una constante relacionada con la capacidad de adsorción y n un parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción, el cual varía con la heterogeneidad del absorbente y para valores de $1/n$ que se encuentren en el intervalo de 0.1 y 1.0 la adsorción es favorable.

2.3 Cinética química

Velocidad de reacción

Toda reacción se efectúa a una velocidad o rapidez. Algunas son más rápidas y otras son extremadamente lentas. Tanto el estudio de la velocidad como los mecanismos de reacción son los temas más fundamentales de la cinética química.

La velocidad de una reacción es variable y depende de la concentración de las especies que reaccionan, la temperatura, la presencia de catalizadores y la naturaleza de los reactivos.

La rapidez de una reacción química se define como el cambio en la concentración de los reactivos y/o productos en función del tiempo (Figura 14).

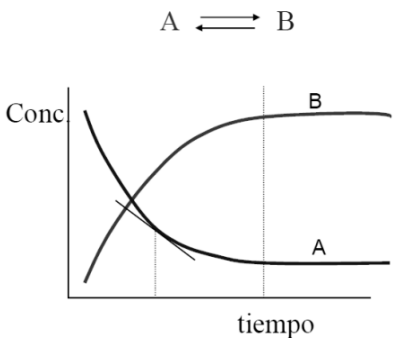


Figura 14. Se aprecia cómo el reactivo A desaparece con el tiempo, mientras que el producto B aparece

2.3.1 Ley de Velocidad o ecuación de velocidad

Es una expresión matemática que se obtiene de datos experimentales.

$$v = f\ (concentración\ de\ reactivos)$$

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

$v =$ velocidad de reacción en unidades de concentración/tiempo

$\alpha, \beta =$ órdenes parciales (α orden con respecto a A y β orden con respecto a B)

$\alpha + \beta =$ orden total de la reacción

$k =$ constante de rapidez, sus unidades dependen del orden de la reacción

La dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos es conocida como orden de reacción.

2.3.2 Modelos cinéticos de adsorción

Para investigar los mecanismos de adsorción, así como los procesos de transporte de masa y de reacción química que controlan la rapidez de adsorción, se utilizan los modelos cinéticos, por lo que a partir de los datos experimentales se puede definir el orden de la reacción química de adsorción.

2.3.2.1 Ecuación de pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{ec. 11}$$

Donde q_e y q_t corresponden a las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t, respectivamente (mg g^{-1}) y k_1 es la constante de rapidez de una adsorción de pseudo-primer orden (min^{-1}). Si ahora se integra la ecuación 11 y se aplican las condiciones de frontera $t = 0$ hasta $t = t$ y $q_t = 0$ hasta $q_t = q_t$ se obtiene:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{ec. 12}$$

Para analizar los datos experimentales y obtener el valor de la constante de rapidez, se debe de transformar la ecuación 12 en su forma lineal, quedando de la siguiente manera:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \qquad \text{ec. 13}$$

Esta ecuación difiere de una ecuación de primer orden de dos formas:

- El parámetro $k_1(q_e-q_t)$ no representa el número de sitios disponibles.
- El parámetro $\log(q_e)$ es un parámetro ajustable, el cual no corresponde a la intercepción de las ordenadas si se grafica *t* contra $\log(q_e-q_t)$, mientras que en una ecuación de primer orden si corresponde a la intercepción.

El inconveniente de la ecuación 13 es que la capacidad de adsorción de q_e, debe de ser conocida y en la mayoría de los casos no es así, por lo que la ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren sólo es aplicable a los primero 20 a 30 minutos del inicio del proceso de adsorción. Además de lo anterior, también se tiene que encontrar la forma de extrapolar los datos experimentales en el tiempo hasta infinito para obtener q_e mediante prueba y error.

El modelo de una cinética de pseudo-primer orden se ha usado ampliamente para describir la adsorción de iones metálicos sobre diferentes adsorbentes. Las principales desventajas de este modelo son:

- En la ecuación lineal 13 no se obtiene un valor teórico de q_e, por lo tanto no se representan los valores experimentales.
- Las gráficas obtenidas sólo son lineales hasta los primeros 30 minutos; para tiempos mayores, los datos experimentales y los teóricos no se correlacionan correctamente.

2.3.2.2 Ecuación de pseudo-segundo orden

Si la rapidez de adsorción tiene un mecanismo de pseudo-segundo orden, la ecuación de la cinética de quimisorción se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{ec. 14}$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de adsorción en el equilibrio (mmol g^{-1}) y al tiempo t, respectivamente, y k_2 es la constante de rapidez de adsorción de pseudo-segundo orden (g $mmol^{-1}$ min^{-1}). Integrando esta ecuación en los intervalos $t = 0$ hasta $t = t$ y $q_t = 0$ hasta $q_t = q_t$ se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad \text{ec. 15}$$

Reagrupando los términos de la ecuación 15 se tiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \qquad \text{ec. 16}$$

La forma lineal de esta expresión es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \qquad \text{ec. 17}$$

Esta ecuación no tiene el problema de ingresar un valor conocido y adecuado de q_e, debido a que se grafica t contra t/q_t, y esos datos son obtenidos de forma experimental, por lo tanto, q_e y k_2 se obtienen de los valores de la pendiente y la ordenada al origen.

2.3.3 Métodos clásicos para la medición de la cinética química

Métodos Químicos

Consisten en tomar muestras de la reacción a intervalos determinados de tiempo y realizar el monitoreo de reactivos y/o productos utilizando las siguientes técnicas:

- Titulación
- pH
- Conductividad
- Electrodos de ion selectivo
- Presión-reacciones en fase gas

Métodos Físicos

Utilizan alguna propiedad física que depende de la concentración, generalmente requieren calibración y las técnicas de monitoreo pueden ser.

- Métodos cromatrográficos
- Espectrometría de masas
- Espectros de Infrarrojo, Ultravioleta y Visible
- Resonancia Magnética Nuclear
- Resonancia Paramagnética Electrónica
- Fluorescencia
- Espectrometría fotoelectrónica

2.4 Características del cobre

Figura 15. Malaquita $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

El cobre está ampliamente distribuido en la naturaleza, como metal, en sulfuros, cloruros, arseniuros, carbonatos, entre otros, procede de minerales como la malaquita ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), cuprita (Cu_2O) y calcopirita ($CuFeS_2$). Se extrae generalmente de sus minerales por procesos húmedos, por ejemplo, por lixiviación con ácido sulfúrico, de donde se recupera por reducción con acero de desecho, por extracción con disolventes, etc. El cobre se refina por electrólisis. Es un metal tenaz, suave y dúctil de color rojizo, siendo sus conductividades eléctrica y calorífica solamente inferiores a las de la plata, debido a ello se derivan muchas de sus aplicaciones. Es uno de los metales pesados más importantes usados en la electrodeposición y en altas concentraciones, sus efectos toxicológicos son importantes, ya que se deposita en el cerebro, piel, hígado, páncreas y miocardio.

Figura 16. Calcopirita $CuFeS_2$

La mayoría de las sales de Cu(II) se disuelven con facilidad en agua para dar el ion acuoso, que puede escribirse como $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, teniendo en cuenta que dos de las moléculas de agua están más lejos del átomo metálico que las otras cuatro. La adición de ligantes a dichas disoluciones acuosas lleva a la formación de complejos por desplazamiento sucesivo de las moléculas de agua, es decir, con NH_3 se forman de manera normal las especies $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, pero la adición de la quinta y sexta moléculas de amoniaco resulta muy difícil. De hecho, no es posible añadir la sexta molécula de amoniaco de ninguna manera significativa en medios acuosos, sino solamente en amoniaco líquido.

El cobre provoca problemas de corrosión en el hierro y acero galvanizado. En concentraciones mayores de 1 mg L^{-1} tiñe textiles y accesorios de plomo. Los

sistemas de distribución de agua contienen cobre debido a que es añadido a los tanques de almacenamiento para evitar el crecimiento biológico y la acción oxidante del manganeso.

El cobre no representa un problema de salud en el agua si tiene las concentraciones comunes, pero le imparte un sabor desagradable y la colorea a partir de 1 a 5 mg L^{-1}, de hecho, es esencial para el ser humano, el cual requiere aproximadamente 2 mg por día. En algunas personas, cuando la concentración en el agua potable es superior a 3 mg L^{-1}, aparece una irritación gástrica. La Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) establece que la concentración máxima permitida en el agua potable es de 1.3 mg L^{-1}, mientras que en México a través de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, se establece que dicha concentración es de 2.0 mg L^{-1}.[5]

2.5 Técnicas de caracterización del quitosano

2.5.1 Determinación del peso molar por viscosimetría

Las reacciones de polimerización, tanto sintética como natural, producen polímeros con pesos molares heterogéneos, es decir, cadenas con números distintos de unidades de repetición. La distribución de pesos molares puede ser relativamente ancha, como ocurre para la mayoría de los polímeros sintéticos y muchos de los polímeros naturales o puede ser relativamente estrecho para algunos polímeros naturales (figura 17). A los polímeros con estas características se les denomina polímeros polidispersos.

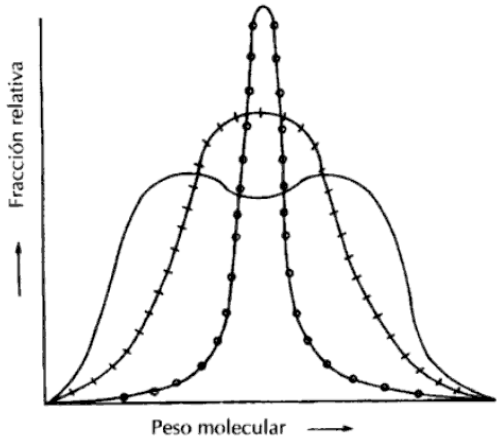


Figura 17. Curvas de distribución de los pesos molares representativos; (+++) curva de distribución relativamente amplia; (-o-o-o-) curva de distribución relativamente estrecha; (-----) curva de distribución bimodal.[8]

Si las cadenas no alcanzan un peso molar cercano a un peso molar crítico, para que se produzca el enmañaramiento de cadena, son polímeros débiles y fáciles de atacar con los reactivos apropiados, es por lo que parece claro que estas propiedades tienen relación con el peso molar. Así, la viscosidad del polímero fundido, la resistencia a tracción, el módulo de elasticidad, la dureza o la resistencia al impacto y la resistencia al calor y a la corrosión dependen del peso molar.

Hoy en día se acepta como una indicación valida del tamaño molar los pesos molares de los polímeros que se miden por las mismas técnicas que se usan para las moléculas pequeñas. Los métodos para determinar el peso molar pueden ser relativos o absolutos, en la práctica, la viscosidad de los fundidos y de las disoluciones diluidas, es uno de los métodos relativos que se usa más a menudo.

La manipulación de las viscosidades de las disoluciones diluidas da un parámetro importante de un polímero en un solvente dado, la viscosidad intrínseca [η]. Se puede definir la viscosidad intrínseca como la relación de la viscosidad específica η_{sp} a la concentración a dilución infinita.

$$[\eta] = \lim_{c\to 0} \frac{\eta-\eta_s}{c\eta_s} = \lim_{c\to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad \text{ec. 18}$$

Donde η y η_s son las viscosidades de la disolución y del solvente, respectivamente. Debe hacerse notar que solamente η y η_s tienen las dimensiones

de la viscosidad. La viscosidad específica η_{sp} y la viscosidad relativa $\eta_r = \eta/\eta_s$ son adimensionales. La viscosidad intrínseca, la viscosidad reducida η_{sp}/c y la viscosidad inherente $(\ln\eta_r)/c$, todas tienen las dimensiones de concentración inversa. Por convención, c se expresa en gramos de polímero por decilitro (100 mL) de disolución. Si η_{sp}/c o $(\ln\eta_r)/c$ se grafica contra c, resulta una línea recta que corresponde a las siguientes ecuaciones:

Huggins[21]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]^2 c \qquad \text{ec. 19}$$

Kraemmer[21]:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k_2[\eta]^2 c \qquad \text{ec. 20}$$

Con bases empíricas, Sctaudinger propuso que la visocidad intrínseca fuera proporcional al peso molar para una combinación dada de polímero-solvente. La relación más general de Marck- Houwink[21] con dos contantes k' y α, ya reportadas para el quitosano[6], es:

$$\overline{M_V} = \left(\frac{[\eta]}{k\prime}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \qquad \text{ec. 21}$$

2.5.2 Características ácido-base del quitosano

Las titulaciones ácido-base se usan ampliamente para determinar gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas que posean propiedades ácidas o básicas.

Hay dos formas principales para detectar el punto final en las titulaciones ácido-base. La primera, basada en el uso de indicadores. La segunda, el punto final es una medida pHmétrica, la cual implica la medida del potencial de un electrodo indicador conveniente en función del volumen de titulante.

Las mediciones pHmétricas proporcionan datos que son más confiables que los datos de titulaciones en los que se utilizan indicadores químicos, y son particularmente útiles cuando las disoluciones son coloridas o turbias y para detectar especies insospechadas.

Es necesario que el titulante sea de concentración confiable por lo que se requiere que esté estandarizado con un patrón de preferencia primario.

En el caso de una titulación ácido-base es común utilizar disoluciones de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio como reactivos titulantes, pero requieren ser estandarizados para que su concentración sea confiable, esto se realiza normalizándolos con un patrón primario. Para el ácido clorhídrico se utiliza carbonato de sodio como patrón primario y para el hidróxido de sodio se utiliza ftalato ácido de potasio.

Detección del punto final de una valoración pHmétrica

Para determinar el punto final de una valoración pHmétrica se pueden utilizar varios métodos, el más directo se basa en llevar directamente a una gráfica el pH en función del volumen agregado de reactivo, tal como se muestra en la figura 18a; el punto medio en la porción ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como el punto final. En la figura 18b se muestra otro procedimiento para detectar el punto final, el cual consiste en graficar la primera derivada de la curva de titulación donde se obtiene un gráfico con un valor máximo que corresponde al punto final de la titulación. La figura 18c muestra que la segunda derivada de la curva de titulación en donde el cambio de signo es el punto final de la titulación, este cambio se utiliza como señal analítica en algunos tituladores automáticos.

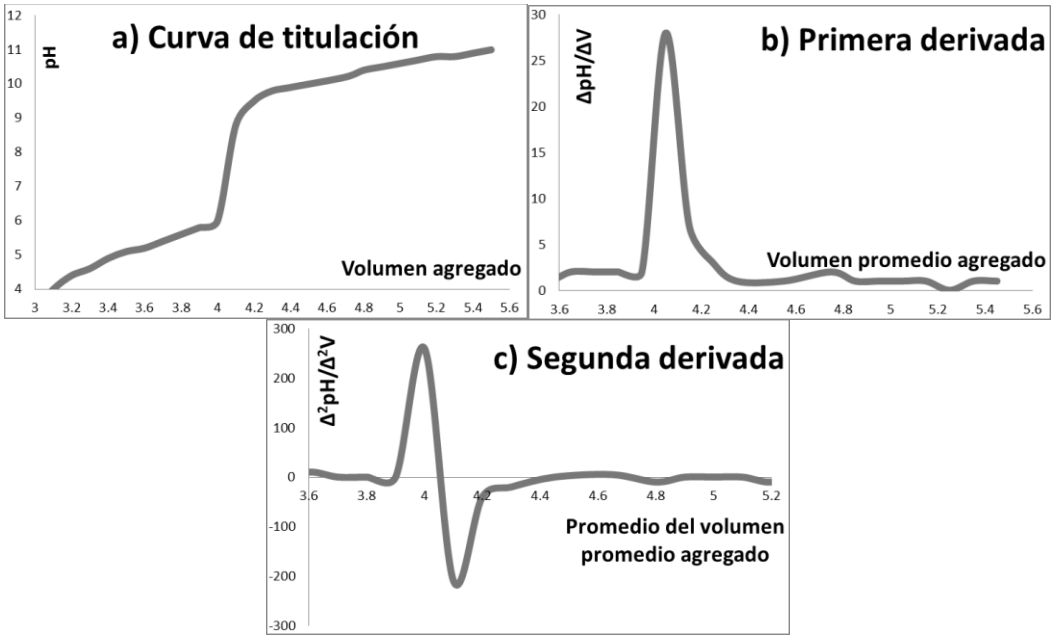


Figura 18. Ejemplos de curvas de titulación; a) curva de titulación, b) curva de la primera derivada, c) curva de la segunda derivada.

2.5.3 Carga Superficial

Un sólido al estar en un disolvente puede adquirir carga superficial por varias vías, la más importante de éstas es cuando posee propiedades ácido-base, por lo que es conveniente determinar su carga superficial en función del pH de la disolución.

Esta carga y su evolución permiten obtener información acerca del mecanismo de interacción entre un sorbente y un catión metálico, por lo que su determinación adquiere importancia.

Una manera de conocer la carga superficial es a través de la determinación del potencial Z.

El potencial Z es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial Z es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la

partícula. Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de la partícula o del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión.

Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, las cuales se muestran en la figura 19, donde la vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide y la derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

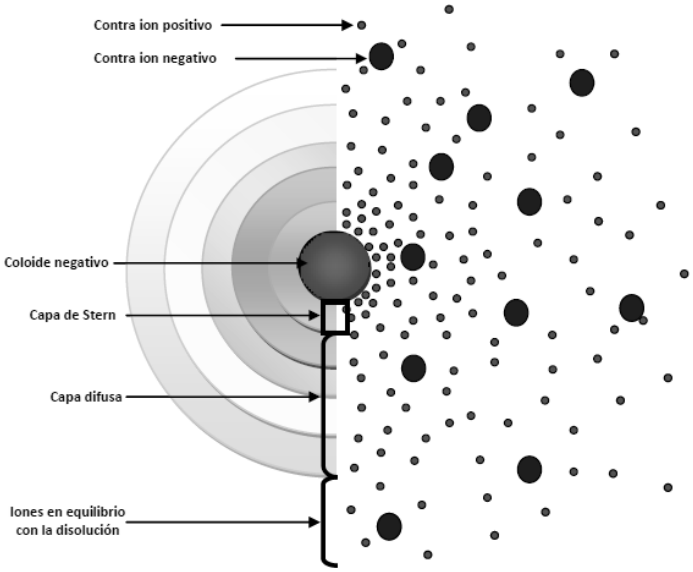


Figura 19. Capa difusa

El efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contraion) en la disolución inicia con la atracción del coloide negativo haciendo que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero éstos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación

de una capa difusa de contraiones, éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados coiones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos se denominan la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la disolución. El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la disolución. Éste tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa.

La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial Z, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

El potencial Z puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas

de repulsión entre los coloides. La relación entre el potencial Z y el potencial de superficie depende del nivel de iones en la solución. Así, en el agua, la doble capa hace que el potencial Z sea una buena aproximación del potencial de superficie.

2.6 Cuantificación del cobre

Electrodo de ion selectivo

Los electrodos de ion selectivo poseen una membrana sensible, selectiva a un ion en particular.

Cuando se sumerge el electrodo de ion selectivo en la muestra, en su membrana se desarrolla un potencial debido a una reacción selectiva y espontánea. Para medir este potencial, además del electrodo de ion selectivo indicador es necesario un electrodo de referencia.

2.6.1 Variables a considerar en una medida con un electrodo de ion selectivo

Escala de medida

La escala de medida es una escala de concentración del ion a medir en la cual el electrodo es “sensible” a una variación de la misma.

Puede dividirse en dos zonas:

- Zona lineal
- Zona no lineal

Es recomendable trabajar en la zona lineal, ya que la zona no lineal exige efectuar una calibración con al menos 5 patrones y una interpolación manual.

Temperatura

De todos es conocido el efecto de la temperatura sobre las mediciones de potencial. El comportamiento de los electrodos selectivos de iones frente a la temperatura no es tan conocido como el de los electrodos para medir el pH, por esta razón no se habla de compensación de temperatura en las medidas con electrodo de ion selectivo.

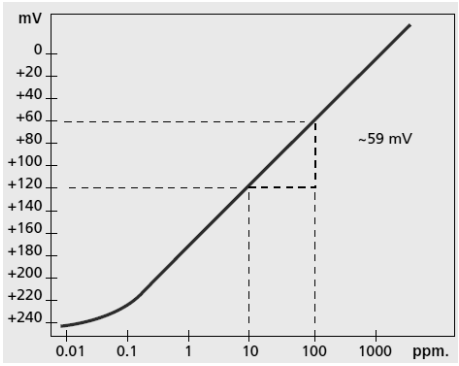


Figura 20. Curva típica de un electrodo de ion selectivo

Es necesario que la temperatura permanezca constante durante un análisis con electrodo de ion selectivo, tanto durante la calibración con disoluciones estándar como durante la medida de las muestras.

Fuerza iónica

El potencial de un electrodo de ion selectivo, responde a la actividad de los iones, no a su concentración.

Para que la respuesta del electrodo dependa únicamente de la concentración del ion, las mediciones se realizan fijando la fuerza iónica añadiendo tanto a las disoluciones estándar como a las muestras un ajustador de fuerza iónica.

Un ajustador de fuerza iónica, es una disolución de fuerza iónica elevada que no interfiere con la muestra y que iguala la fuerza iónica de las disoluciones estándar y de las muestras. En el manual de usuario de cada electrodo de ion selectivo, se detalla la disolución ajustadora de fuerza iónica necesaria.

pH de la muestra

El pH de la muestra debe encontrarse en un determinado intervalo, en unos casos debido a las interferencias de los iones H^+ y OH^-, en otros, debido a que las membranas trabajan correctamente en una determinada zona de pH.

Interferencias del electrodo

Si en la muestra están presentes iones que afecten al electrodo selectivo, éste responderá tanto a los iones de interés como a los interferentes. Por lo tanto es necesario garantizar que no hay especies interferentes.

Interferencia del método

Si la especie a medir no está “libre”, es decir está enlazada a otras especies o adsorbida, no puede ser medida. En estos casos es necesario tratar previamente a la muestra con tal de que el ion a medir se encuentre en forma “libre”.

3 Metodología

3.1 Reactivos y equipo

Reactivos

- Hidróxido de sodio en lentejas marca Meyer de pureza ≥ 97.0 %. La preparación de la disolución estándar de hidróxido de sodio de concentración 1 M se realizó pesando una cantidad específica de hidróxido de sodio disolviéndola en agua destilada y llevándola al aforo con agua destilada. Posteriormente fue normalizada con biftalato de potasio.

  A partir de la disolución anterior se hizo una dilución para obtener una disolución estándar de concentración 0.10 M de hidróxido de sodio

- Ácido clorhídrico de la marca J.T. Baker al 37.5 % y para preparar la disolución de ácido clorhídrico a la concentración requerida se midió el volumen necesario y se llevó al aforo con agua destilada.

- Ácido acético de la marca Sigma al 99.7 % y para preparar la disolución de ácido acético a la concentración requerida se midió el volumen necesario y se llevó al aforo con agua destilada.

- Cloruro de sodio de la marca Merck al 99.5 % y para preparar la disolución se pesó la cantidad requerida disolviéndose en agua destilada y llevándola al aforó con agua destilada.

- Sulfato de cobre pentahidratado de la marca J. T. Baker con una pureza del 99.8 %. La preparación de una disolución estándar de 20 000 ppm de cobre, se realizó pesando una cantidad específica de sulfato de cobre disolviéndose con agua destilada y se llevó al aforo con agua destilada.

- Quitosano de alta densidad de la marca América Alimentos con pureza grado industrial. Lote K1202029.

- Nitrato de sodio de la marca J. T. Baker con pureza ≥ 99.0 %. Para preparar una disolución estándar de concentración 1 M de nitrato de sodio se realizó pesando la cantidad requerida disolviéndola en agua destilada y se llevó al aforo con agua destilada.

Equipo

- Potenciómetro *ORION RESEARCH* model 701 A/digital IONALYZER

- Conductímetro OAKTON conductivity/TDS/°C/°F Meter with RS232 CON 110 Series

- Viscosímetro de Ostwald

- Cronómetro digital con resolución hasta centésimas de segundo

- Electrodo combinado de ion selectivo de cobre de la marca CONDUCTRONIC

- Equipo para determinación de potencial zeta marca Zeta meter modelo 3.0+

- Material común de laboratorio

3.2 Caracterización del quitosano

3.2.1 Peso molar del quitosano

El quitosano adquirido señala que se trata de un polímero de alta densidad, esta propiedad está dada por el tamaño de la cadena que posee, para comprobar que efectivamente posea una densidad alta se determinó su peso molar promedio, por lo que se prepararon disoluciones $2X10^{-5}$, $4X10^{-5}$, $1X10^{-4}$, $2X10^{-4}$ y $3X10^{-4}$ g dL^{-1} de quitosano en un medio 0.1 M de ácido acético y 0.2 M de cloruro de sodio.

A las disoluciones se les tomó el tiempo que tardaron en pasar por el capilar del viscosímetro de Ostwald trabajando a temperatura ambiente. Cada disolución se hizo pasar por el viscosímetro tres veces y se obtuvo un promedio del tiempo que tardó el recorrido de la disolución por el viscosímetro.

Los resultados fueron tratados para graficar η_{red} en función de C (g dL^{-1}) para obtener la regresión lineal, en donde la ordenada al origen corresponde a la viscosidad intrínseca [η], ya sabiendo el valor de viscosidad intrínseca se utilizó la ecuación Marck-Houwick para encontrar el valor del peso molar promedio del quitosano.

3.2.2 Comportamiento ácido-base del quitosano

Para confirmar que se tiene quitosano, éste debe de tener un grado de desacetilación por encima del 50 % y una de las formas para hacerlo es por medio de una titulación ácido-base. Por otra parte este estudio también sirve para obtener el valor de pka del quitosano, que podría ser de ayuda para experimentos posteriores.

El quitosano posee una amina primaria la cual le confiere su comportamiento ácido-base, por lo que se necesita una disolución estándar que indique el número de protones necesarios para protonar la amina primaria, ya que este resultado es la base para calcular el grado de desacetilación del quitosano.

Se realizaron titulaciones del quitosano disuelto en medio ácido y suspendido en medio básico. El quitosano disuelto se tituló con la disolución estándar de hidróxido de sodio de concentración 0.10 M y el quitosano suspendido se tituló con una disolución de ácido clorhídrico de concentración 0.05 M, para tener una primera idea del comportamiento del quitosano antes de diseñar los experimentos con las disoluciones normalizadas.

Disolución estándar de hidróxido de sodio

A partir de una disolución 1 M de hidróxido de sodio, se preparó por dilución una disolución de concentración 0.10 M de hidróxido de sodio, la cual sería la disolución estándar para los experimentos de titulación del quitosano.

3.2.2.1 Titulación del quitosano con una disolución de hidróxido de sodio

Como el quitosano es un material heterogéneo es posible que se tengan resultados dispersos por lo que una vez conociendo el comportamiento del quitosano en medio ácido, se diseñaron titulaciones para corroborar que exista una linealidad, repetibilidad y proporcionalidad en el quitosano.

Se prepararon disoluciones con 25, 50, 100, 200 y 300 mg de quitosano, a las que se les añadió 5, 8, 10, 15 y 20 mL respectivamente de disolución de ácido clorhídrico de concentración 0.1 M, posteriormente se llevaron a un aforo de 50 mL con agua destilada y se dejaron en agitación orbital a 200 rpm, hasta disolver el quitosano. Estas disoluciones fueron valoradas por triplicado con la disolución estándar de concentración 0.01 M de hidróxido de sodio y se monitorearon

pHmétricamente. El punto de equivalencia se determinó utilizando el método de la primera derivada.

3.2.2.2 Titulación del quitosano con una disolución de ácido clorhídrico

Debido a que la cadena del quitosano es heterogénea, algunas de las aminas primarias pueden estar bloqueadas o al interior de la cadena, por lo que este experimento se planteó para saber si el quitosano presenta un comportamiento similar al ser puesto en un medio básico que gradualmente se va acidificando.

Para lograrlo se preparó una disolución de 50 mL de la disolución estándar de hidróxido de sodio 0.10 M y 25 mg de quitosano, valorándose con una disolución de ácido clorhídrico 0.05 M, dicha reacción se monitoreó pHmétricamente. Al igual que en el caso anterior el punto de equivalencia se determinó utilizando el método de la primera derivada.

3.2.2.3 Determinación del grado de desacetilación del quitosano

Los resultados de las titulaciones se utilizaron para la determinación del grado de desacetilación, esto se hizo al calcular con ellos los meq g^{-1} que puede sorber el quitosano y como éste no es homogéneo se hizo un promedio entre todos los resultados, la forma de calcular los meq g^{-1} es:

$$vol\ (mL)\ de\ NaOH\ \left|\frac{moles\ de\ NaOH}{1000\ mL}\right|\left|\frac{1\ eq}{1\ mol\ de\ NaOH}\right|\left|\frac{1000\ meq}{1\ eq}\right|\left|\frac{1}{g\ de\ quitosano}\right| = \frac{meq}{g} \qquad \text{ec. 22}$$

Una vez obtenido el meq g^{-1} promedio, se transformó en g eq^{-1} para poder calcular un peso molar de un monómero de quitosano, teniendo en cuenta que en el caso ideal un monómero de quitosano tiene 2 equivalentes y que la masa del quitosano es de 1 g. La transformación consiste en una regla de 3:

$$eq_{promedio} \rightarrow 1\ g\ de\ quitosano$$
$$2\ eq \rightarrow x\ g\ de\ quitosano \qquad \text{ec. 23}$$

A partir de una gráfica de peso molar del monómero de quitosano en función del porcentaje de desacetilación, se puede obtener una ecuación que describe la recta y al sustituir el g eq^{-1} encontrado en la ecuación 23, se determinó el grado de desacetilación del quitosano.

3.2.2.4 Determinación del pka del quitosano

La literatura reporta como un intervalo el valor de pka del quitosano, debido a que éste depende directamente del grado de desacetilación y de cada lote en específico. En una titulación teórica el valor de pka puede ser estimado antes de llegar al punto de equivalencia en donde la concentración del analito se encuentra presente tanto en forma ácida como básica. Esto puede verse más claro con una tabla de variación de especies.

Tabla 3. Tabla de variación de especies en una titulación teórica del quitosano

Etapa	$R-NH_3^+ +$	$OH^- \rightleftharpoons$	$R-NH_2 + H_2O$	
Inicio	C_0			$x=0$
Agregados		xC_0		
Reaccionan	xC_0	xC_0		
Producen			xC_0	
Antes del punto de equivalencia	$C_0(1-x)$	~0	xC_0	$0<x<1$
Punto de Equivalencia	~0	~0	C_0	$x=1$
Después del punto de equivalencia	~0	$(x-1)C_0$	C_0	$x>1$

Ubicándose antes del punto de equivalencia, el pH de la muestra estará fijado por el par ácido-base del quitosano, la ecuación para calcular el pH en esta etapa es:

$$pH = pka + \log\frac{xC_0}{C_0(1-x)} \qquad \text{ec. 24}$$

Simplificando la ecuación 24 queda:

$$pH = pka + \log\frac{x}{(1-x)} \qquad \text{ec. 25}$$

Para obtener el pka es necesario realizar una gráfica de pH en función del $\log\frac{x}{(1-x)}$ en donde la ordenada al origen será el valor del pka. Esta gráfica se traza utilizando los valores experimentales obtenidos en las titulaciones.

3.3 Carga superficial del quitosano

La determinación de la carga superficial se realizó pesando 100 mg de quitosano que se añadieron a 500 mL de agua destilada en agitación magnética; se tomaron alícuotas de 50 mL de esta suspensión y a cada una se le impuso un pH de 4 hasta 11 y posteriormente se midió el potencial Z de cada una de las suspensiones, imponiendo una diferencia de potencial de 100 V.

3.4 Cuantificación del cobre

Se probaron varias técnicas para cuantificar el cobre, experimentalmente se llevaron a cabo la titulación por formación de complejos con una disolución de ácido eltilendiaminotetraacético monitoreadas con indicador colorido, la formación de complejos coloridos con amoniaco monitoreada espectrométricamente, la titulación con una disolución de hidróxido de sodio para la formación de hidróxido cúprico monitoreada conductimétricamente y pHmétricamente, así como la determinación por polarografía diferencial de pulsos, sin embargo, y considerando

la facilidad para realizar un monitoreo prácticamente *in situ* y en continuo se seleccionó la determinación con electrodo de ion selectivo de cobre.

Para la determinación de cobre con el electrodo selectivo de cobre se requiere adicionar a las disoluciones estándar y a las muestras una disolución ajustadora de fuerza iónica preparada con nitrato de sodio en agua destilada, en el momento de realizar las mediciones. La concentración de nitrato de sodio presente en las disoluciones estándar y en las muestras, debe de ser 0.1 M para concentraciones de 1 ppm de cobre en adelante.

3.4.1 Gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre

Para el trazo del gráfico de calibración y la verificación la linealidad se prepararon disoluciones de 1, 10, 25, 50, 75, 100, 125 y 150 ppm de cobre y 0.1 M de nitrato de sodio, se tomó el potencial que daba el electrodo selectivo de cobre con cada disolución, realizándose por triplicado y obteniendo un promedio, el cual se graficó y se le calculó la regresión lineal.

3.5 Sorción de cobre con quitosano

3.5.1 Influencia del pH

Considerando que el quitosano se disuelve en medio ácido y con base en el valor de pka calculado con los experimentos ácido-base se puede proponer que el pH mínimo de trabajo del quitosano en estado sólido sea de 4. Por otro lado el carácter ácido del cobre y su concentración, hace que el pH máximo de trabajo sea de 6. Haciendo que el intervalo práctico para los estudios de sorción sea de 4 a 6.

Para encontrar el pH de máxima sorción se prepararon suspensiones con 100 mg de quitosano a las cuales se les ajustó el pH a 4, 5 y 6 con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio según fuera necesario. Posteriormente se les añadió una disolución de cobre cuyo pH fue ajustado de igual forma a pH = 4, 5 y 6, respectivamente, de tal forma que la concentración final fuese de 100 ppm de cobre. Posteriormente se dejaron en agitación orbital a 200 rpm durante 2 horas. Al terminar la agitación se agregó la disolución ajustadora de fuerza iónica y se realizó la medición del cobre remanente con el electrodo selectivo de cobre.

Además se hizo un experimento al pH que impone el quitosano en agua destilada, se preparó una suspensión con 100 mg de quitosano cuyo pH inicial era de 5.5, a la cual se le añadió el volumen una disolución de cobre necesaria para que la concentración fuese de 100 ppm de cobre. Realizando los mismos pasos que en el experimento anterior.

3.5.2 Influencia de la concentración de cobre

Tomando el resultado de los meq g^{-1} que es capaz de sorber el quitosano se puede calcular la cantidad teórica de cobre que puede sorber, fijando la masa de quitosano a 100 mg.

$$4.89\ \frac{meq\ H^+}{g} * 0.1\ g \left|\frac{1\ meq\ Cu^{2+}}{1\ meq\ H^+}\right| \left|\frac{31.75\ mg\ Cu^{2+}}{1\ meq\ Cu^{2+}}\right| = 15.52\ mg\ de\ Cu^{2+}$$

La cantidad teórica que 100 mg de quitosano puede sorber de cobre es de 15.52 mg y como se trabajó con un volumen de 50 mL, la concentración de cobre en disolución es de 310 ppm.

Teniendo en cuenta esto, se prepararon disoluciones de 50 mL con 100, 200, 300, 400, 500 y 600 ppm de cobre, a las cuales se les agregó 100 mg de quitosano, poniéndose en agitación orbital a 200 rpm durante 2 horas.

Al término de la agitación se filtraron las disoluciones y se agregó la disolución ajustadora de fuerza iónica para su determinación con electrodo selectivo de cobre. El pH del experimento fue el que impuso el quitosano que era de 5.5.

3.5.3 Saturación del quitosano con cobre

Con base en los resultados anteriores de sorción del cobre, se observó que el quitosano sigue sorbiendo cobre aunque con menor eficiencia conforme se aumenta la concentración de éste, para conocer si se puede llegar a saturar el quitosano, se hizo una serie de experimentos en donde se prepararon disoluciones de cobre a partir de 100 y hasta 2 000 ppm de cobre, a cada una de estas disoluciones se les agregó 100 mg de quitosano, dejándose en agitación orbital a 200 rpm durante 2 horas.

En las disoluciones de 100 hasta 500 ppm de cobre la medición se hizo directa con el electrodo selectivo de cobre al agregar la disolución ajustadora de fuerza iónica, mientras que para las disoluciones de 600 ppm en adelante se tomó una alícuota en donde suponiendo que no hubiese sorción al aforar de nuevo a 50 mL, se tuviese una concentración de 100 ppm de cobre. Se agregó la disolución ajustadora de fuerza iónica y se tomó la lectura con el electrodo selectivo de cobre. Para encontrar la saturación se calcularon los mg de cobre que el quitosano sorbía en cada disolución hasta que fuesen constantes.

3.5.4 Proporcionalidad en la sorción de cobre en el quitosano

Los resultados de los experimentos anteriores indican que el punto máximo de sorción del cobre fue con 100 mg de quitosano y 100 ppm de cobre, con el pH que impone el quitosano, que es de 5.5. Por lo que se decidió hacer un experimento en donde, tanto la cantidad de quitosano como la concentración de cobre aumentarían proporcionalmente, para esto se realizaron disoluciones de 100, 200 y 300 ppm de cobre a las cuales se les añadió 100, 200 y 300 mg de quitosano

respectivamente, dejándose en agitación orbital a 200 rpm durante 2 horas. Al término de la agitación se les agregó la disolución ajustadora de fuerza iónica y se realizó la medición del cobre remanente con el electrodo selectivo de cobre.

3.5.5 Carga superficial del quitosano con cobre sorbido

Con el fin de evaluar si ocurren cambios en la carga superficial del quitosano una vez que ha sorbido el cobre se realizó la determinación del potencial Z del quitosano, para lo cual se pesaron 100 mg de quitosano que ya sorbió al cobre al pH de mayor rendimiento y se añadieron a 500 mL de agua destilada en agitación magnética; se tomaron alícuotas de 50 mL a las cuales se les ajustó el pH desde 4 hasta 11 con ácido clorhídrico o con hidróxido de sodio, según se requiera, para medirles su carga superficial imponiendo una diferencia de potencial de 100 V.

Con los resultados obtenidos se trazó la gráfica de potencial Z del quitosano ya habiendo sorbido al cobre en función del pH.

3.5.6 Carga superficial del hidróxido de cobre

Con el fin de comparar si el cobre que sorbió el quitosano tiene la misma carga superficial que el hidróxido de cobre, se realizó el experimento de determinación de carga superficial de hidróxido de cobre, para lo cual se preparó una disolución de 500 mL de cobre y se le agregó hidróxido de sodio para formar el precipitado. De la suspensión obtenida se tomaron alícuotas de 50 mL y se les ajustó el pH desde 5 hasta 10 con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio según fuese necesario, para medirles su carga superficial con el equipo de potencial Z imponiendo una diferencia de potencial de 100 V.

3.6 Cinética de sorción de cobre con quitosano

Hasta ahora los experimentos de sorción se habían dejado en agitación orbital a 200 rpm durante 2 horas para lograr una sorción aceptable, pero los experimentos realizados habían dado pauta a pensar que el tiempo era demasiado, por lo que se decidió medir el tiempo de sorción.

Se estudió la cinética de sorción con una suspensión preparada con 50 mL de una disolución de 100 ppm de cobre, la disolución ajustadora de fuerza iónica a pH de 5.5, con agitación magnética, en donde se introdujo el electrodo selectivo de cobre para medir su respuesta y posteriormente se agregó 100 mg de quitosano, tomándose lecturas cada minuto a partir de que se agregó el quitosano hasta los 60 minutos.

Se realizó este experimento por triplicado para corroborar su repetibilidad. Los datos fueron graficados en qt (ppm g^{-1}) de cobre en función del tiempo transcurrido.

Además se les hizo un tratamiento para identificar si la sorción correspondía al modelo de Langmuir o de Freundlich, así como para determinar el orden de la reacción de sorción.

3.6.1 Efecto del pH sobre la velocidad de sorción

Se realizó el estudio del efecto del pH en la velocidad de sorción, por lo que se prepararon disoluciones con 100 ppm de cobre con la disolución ajustadora de fuerza iónica, a las cuales se les ajustó el pH desde 4 hasta 6, poniéndolas en contacto con el electrodo selectivo de cobre y posteriormente a cada una se le agregó 100 mg de quitosano poniéndose en agitación magnética. Además del electrodo selectivo de cobre, también se utilizó un pHmetro para medir el pH durante los experimentos. Para cada pH se graficó el qt (ppm g^{-1}) vs. tiempo.

3.6.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de sorción

La temperatura puede influir sobre la velocidad de la sorción, para lo cual se trabajó a temperatura ambiente, 40 y 60 °C.

Para poder realizar la determinación del cobre con el mismo electrodo selectivo de cobre utilizado anteriormente, se recalibró, calentando las disoluciones estándar del gráfico de calibración y tomando mediciones a 40 °C y 60 °C.

El experimento consistió en preparar disoluciones de 50 mL con 100 ppm de cobre y la disolución ajustadora de fuerza iónica a pH 5.5, calentándose a 40 °C y 60 °C, introduciendo el electrodo selectivo de cobre, para tomar la primera medición, posteriormente se les agregó 100 mg de quitosano con agitación magnética, tomando medidas cada minuto para obtener la velocidad.

Para cada temperatura se determinó el rendimiento de sorción en función del tiempo.

4 Resultados y análisis

4.1 Caracterización del quitosano

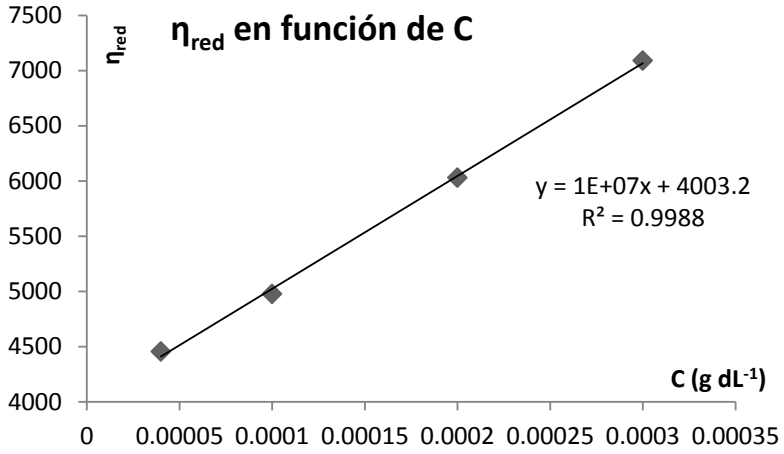
4.1.1 Peso molar del quitosano

De la medición del tiempo en que las diferentes disoluciones tardan en recorrer el viscosímetro de Ostwald, se pudo calcular la viscosidad específica (η_{sp}), al calcular el tiempo que tarda la disolución con quitosano (t) menos el tiempo que tarda la disolución sin quitosano (t_0) y dividiendo entre el tiempo que tarda la disolución sin quitosano (t_0). La η_{sp} al ser dividida entre la concentración de quitosano se obtiene la viscosidad reducida (η_{red}), estos datos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4. Viscosidad del quitosano

C (gdL^{-1})	t (s)	$t-t_0/t_0$ (η_{sp})	η_{sp}/C o (η_{red})
0	8.36 = t_0		
0.00002	9.1	0.0885	4425.83
0.00004	9.85	0.1782	4455.74
0.0001	12.52	0.4976	4976.07
0.0002	18.44	1.2057	6028.70
0.0003	26.14	2.1267	7089.31

Al graficar la η_{red} contra la concentración se obtuvo una línea recta que corresponde a la ecuación de Huggins (ec. 19), de la cual la ordenada al origen corresponde a la viscosidad intrínseca [η].



Gráfica 1. Viscosidad reducida en función de la concentración de quitosano

De la gráfica 1 se obtuvo la [η], que usada en la ecuación de Marck-Houwink (ec. 21), cuyas contantes (ya reportadas[6] para el quitosano) son α = 0.93 y *k'* = 1.81X10^{-3}, se obtiene:

$$\overline{M_V} = \left(\frac{4003.2}{1.81x10^{-3}}\right)^{\frac{1}{0.93}} = 6.64x10^{6} gmol^{-1}$$

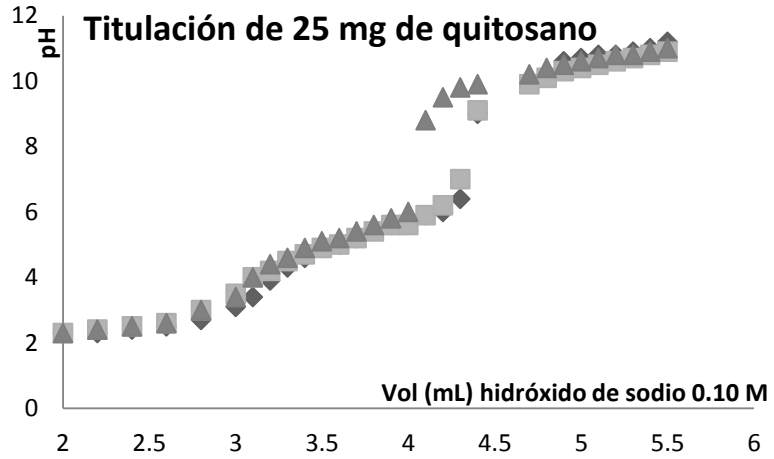
El valor obtenido es un peso molar bastante elevado, sin embargo, entra en los parámetros para un polímero de alta densidad, ya que su estructura es una cadena bastante larga.

4.1.2 Comportamiento ácido-base del quitosano

Para confirmar que se tiene quitosano se determina el grado de desacetilación y éste debe estar por encima del 50 %. En este trabajo se determinó a partir de las titulaciones ácido-base. Asimismo, los datos obtenidos nos permiten determinar el valor de pka del quitosano.

4.1.2.1 Titulación del quitosano con una disolución de hidróxido de sodio

La titulación de una suspensión conteniendo 25 mg de quitosano con hidróxido de sodio 0.10 M bajo agitación se presenta en la gráfica 2. El monitoreo de la titulación se hizo a través de un pHmetro midiendo el pH de la disolución en función del volumen de hidróxido de sodio agregado.



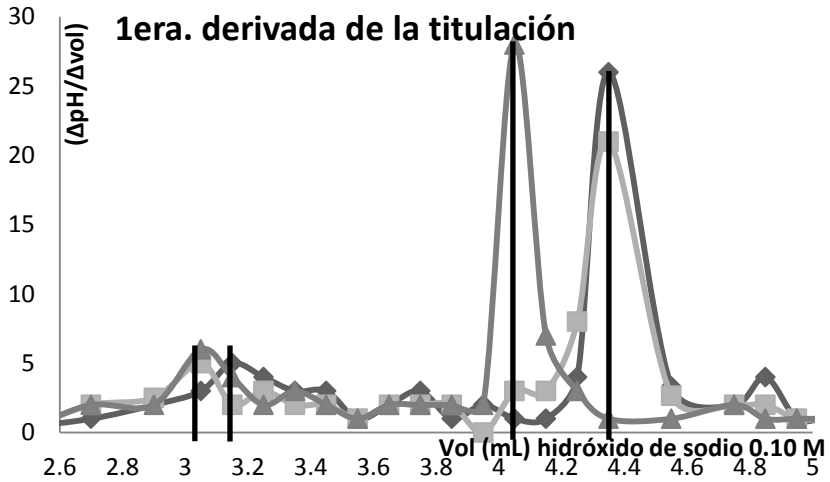
Gráfica 2. Curvas de titulación con hidróxido de sodio de **♦ exp. 1, ■ exp 2, ▲ exp 3** para 25 mg de quitosano

En medio ácido, el quitosano se disuelve y se protona, por lo que mediante la valoración se determina la cantidad de hidróxido de sodio que requiere una muestra de quitosano para desprotonar la amina primaria presente en su estructura, para así determinar su capacidad de sorción de protones.

La primera inflección corresponde a la titulación del ácido agregado en exceso en la disolución y el segundo corresponde a la titulación de la amina primaria (ya protonado en estas condiciones) presente en el quitosano, los experimentos 1 y 2 son casi idénticos, mientras que el experimento 3 muestra que se requirió un menor volumen de hidróxido de sodio para titular la amina primaria protonada.

Esto era de esperarse ya que el quitosano es heterogéneo y los grupos funcionales no están distribuidos de manera homogénea a lo largo de la cadena

del quitosano. Para lograr identificar los puntos de equivalencia se aplicó el método de la primera derivada de las gráficas en cada experimento (Gráfica 3).



Gráfica 3. Curvas de la primera derivada **♦ exp. 1, ■ exp 2, ▲ exp 3** para la titulación de 25 mg de quitosano con hidróxido de sodio 0.10 M

Con ayuda de la gráfica de la primera derivada es más fácil determinar los puntos de equivalencia para conocer el volumen de hidróxido de sodio necesario para desprotonar el quitosano y por lo mismo saber el número de protones que están en su estructura.

En la tabla 5 se condensaron los resultados de la titulación de 25 mg de quitosano disuelto en medio ácido con hidróxido de sodio 0.10 M, la diferencia en los puntos de equivalencia no es muy grande, aunque era de esperarse que hubiera una cierta variación debido a lo heterogéneo del quitosano.

Tabla 5. Resultados de la titulación de 25 mg de quitosano con hidróxido de sodio 0.10 M

Quitosano (25 mg)	Vol. del 1er. punto de equivalencia (mL)	Vol. del 2do. punto de equivalencia (mL)	Diferencia (mL)	Capacidad (meq g^{-1})
Experimento 1	3.18	4.38	1.20	4.80
Experimento 2	3.09	4.38	1.29	5.16
Experimento 3	3.09	4.05	0.96	3.84
Promedio			1.15	4.60

Considerando al quitosano con un comportamiento como resina de intercambio iónico, se calculó el número de meq g^{-1}, para saber si la variación es realmente importante y corroborar la proporcionalidad del quitosano al aumentar la masa utilizada en los experimentos.

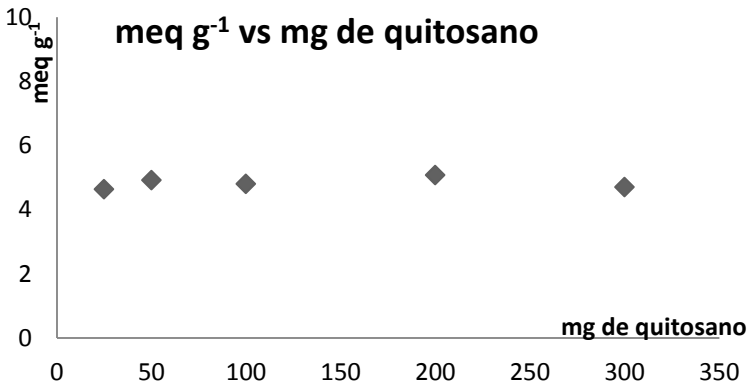
Esto mismo se realizó durante las titulaciones posteriores utilizando cantidades mayores de quitosano y los resultados se engloban en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados de las titulaciones de 50 a 300 mg de quitosano con hidróxido de sodio 0.10 M

Masa de Quitosano	Vol. del 1er. punto de equivalencia (mL)	Vol. del 2do punto de equivalencia (mL)	Diferencia (mL)	Capacidad (meq g^{-1})
50 mg				
Experimento 1	3.50	6.00	2.50	5.00
Experimento 2	3.50	6.10	2.60	5.20
Experimento 3	3.50	5.80	2.30	4.60
Promedio			2.46	4.92
100mg				
Experimento 1	3.30	8.20	4.90	4.90
Experimento 2	3.50	8.10	4.60	4.60
Experimento 3	3.30	8.20	4.90	4.90
Promedio			4.80	4.80
200mg				
Experimento 1	3.30	12.90	9.60	4.80
Experimento 2	3.10	14.10	11.00	5.50
Experimento 3	3.20	12.10	9.90	4.95
Promedio			10.16	5.08
300mg				
Experimento 1	3.00	16.10	13.10	4.36
Experimento 2	2.30	18.00	15.70	5.23
Experimento 3	2.30	16.20	13.90	4.63
Promedio			14.23	4.70

Como se puede observar, se obtuvieron valores de capacidad muy cercanos para las cantidades de quitosano estudiadas.

La gráfica 4 muestra los valores de meq g^{-1} de quitosano en función de la cantidad de quitosano utilizada y se puede ver que el quitosano tiene una proporcionalidad bastante buena, ya que los valores no se encuentran tan alejados, prácticamente se obtiene una recta horizontal.



Gráfica 4. Proporcionalidad en las titulaciones del quitosano

Los valores obtenidos de capacidad (meq g^{-1}) para el quitosano están muy cercanos a las capacidades reportadas para las resinas de intercambio iónico.

4.1.2.2 Titulación del quitosano con una disolución de ácido clorhídrico

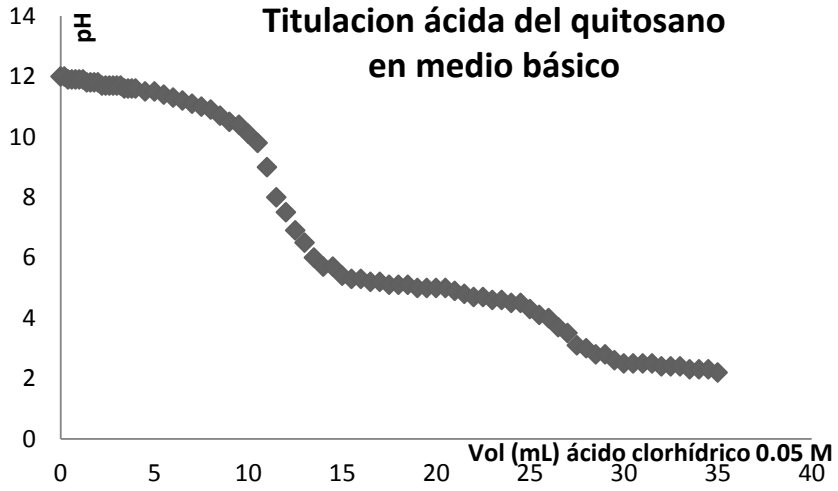
Este estudio se realizó para corroborar si el quitosano sin disolver se comporta de la misma manera que al disolverlo y evaluar si se obtienen valores similares a los del estudio anterior.

Debido a que la cadena del quitosano es heterogénea algunas de las aminas primarias, pueden estar bloqueadas o al interior de la cadena por lo que este experimento se planteó para saber si el quitosano presenta un comportamiento similar al ser puesto en un medio básico que gradualmente se va acidificando.

Para lograrlo se preparó una suspensión de 50 mL de la disolución estándar de hidróxido de sodio 0.10 M y 25 mg de quitosano, valorándose con ácido clorhídrico 0.05 M, dicha reacción se monitoreó pHmétricamente.

Una de las primeras diferencias encontradas con las titulaciones anteriores es que el tiempo para el equilibrio es mucho mayor, en cada adición había que esperar mínimo 5 minutos para lograr que se estabilizara la lectura, esto quizá es debido al arreglo espacial del quitosano, y por ende a la disponibilidad de la amina primaria presente en el quitosano.

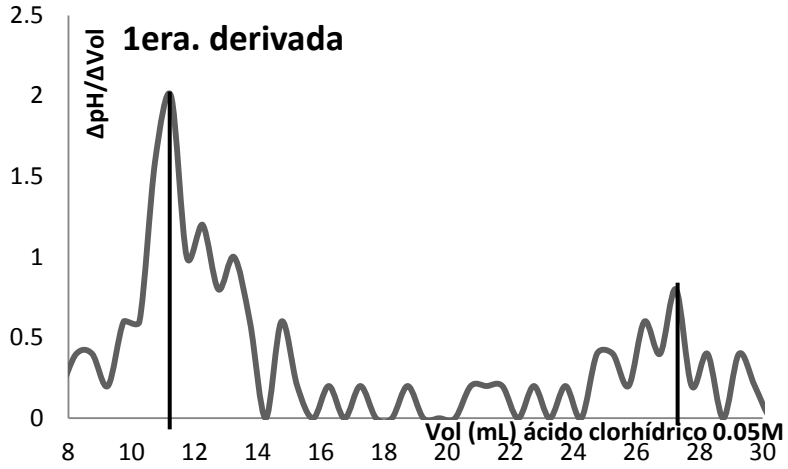
La gráfica 5 muestra los resultados obtenidos cuando se titulan 25 mg de quitosano con ácido clorhídrico.



Gráfica 5. Titulación ácida de 25 mg de quitosano con ácido clorhídrico 0.05 M

En la gráfica 5 se observan dos puntos de equivalencia, el primer punto de inflexión corresponde a la neutralización del hidróxido de sodio que se encuentra en exceso en la suspensión y el segundo punto de equivalencia corresponde a la protonación de la amina primaria del quitosano.

Como en las titulaciones anteriores, también se trazó la gráfica de la primera derivada (Gráfica 6) para poder definir de manera más confiable los puntos de equivalencia.



Gráfica 6. Primera derivada de la titulación de 25 mg de quitosano en medio básico

En la gráfica 6 se observa que el segundo punto de inflexión no está bien definido, esto se debe a que el quitosano no es homogéneo, además de que la concentración de la disolución de hidróxido de sodio en exceso influye en la segunda parte de la titulación, ya que como se observa en la gráfica 5, esta parte de la titulación ya no es tan cuantitativa.

Utilizando la gráfica 6 se puede obtener la diferencia de volúmenes de ácido clorhídrico que requieren los 25 mg de quitosano para ser protonados, siendo de 16 mL de ácido clorhídrico 0.05 M, si eso es transformado a meq g^{-1}, se obtiene que el quitosano en suspensión tiene una capacidad de 3.3 meq g^{-1} para ser disuelto.

Con este resultado se puede ver que la capacidad es menor que en los experimentos con medio ácido, esto posiblemente se deba a que el protón tenía mayor posibilidad de llegar a la amina primaria al estar en exceso o porque al estar el quitosano disuelto, hay mayor homogeneidad en las diferentes aminas primarias presentes en el quitosano. En esta titulación el protón se iba agregando poco a poco, por lo que solamente podía llegar a las aminas primarias más disponibles, por eso se ve disminuida la capacidad de sorción del quitosano.

4.1.2.3 Determinación del grado de desacetilación del quitosano

Con base en la tabla 6 se puede tomar un promedio de los meq g^{-1} que es capaz de intercambiar el quitosano y transfórmalo a g eq^{-1}, para obtener un peso molar aproximado del monómero del quitosano, tomando en cuenta que por cada monómero de quitosano hay 2 posibles equivalentes. El valor promedio obtenido de la capacidad es de 4.89 meq g^{-1}, por lo que tendríamos un peso molar de 409 g mol^{-1} por monómero.

Para calcular el grado de desacetilación del quitosano, primero hay que obtener los pesos molares del monómero del quitosano considerando que se encuentra desacetilado al 100, 75, 50, 25 y 0 %.

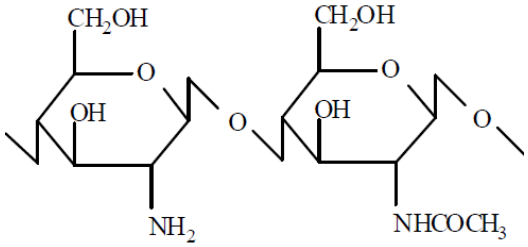
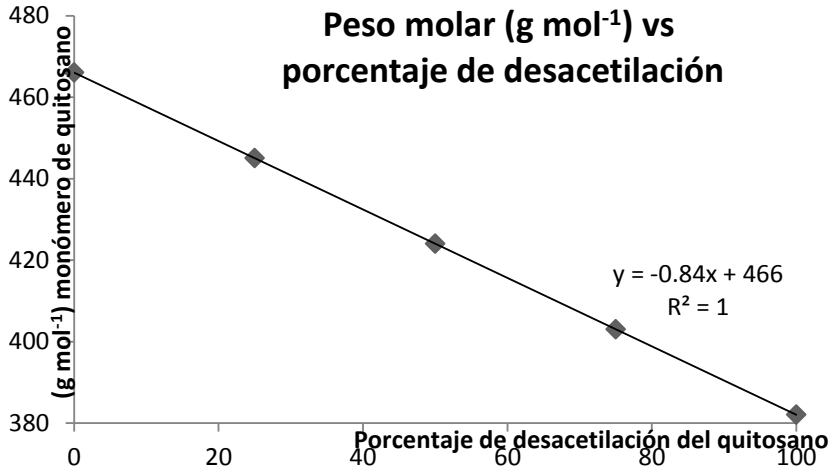


Figura 21. Monómero de quitosano al 50 % de desacetilación[6]

Tabla 7. Pesos molares del monómero del quitosano a diferentes grados de desacetilación

% de desacetilación del quitosano	Peso molar del monómero (g mol^{-1})
100	382
75	403
50	424
25	445
0	466

A partir de estos datos, se traza una gráfica del peso molar del monómero en función del porcentaje de desacetilación (Gráfica 7) y se obtiene la ecuación de la recta que la describe.



Gráfica 7. Peso molar del monómero del quitosano en función del porcentaje de desacetilación

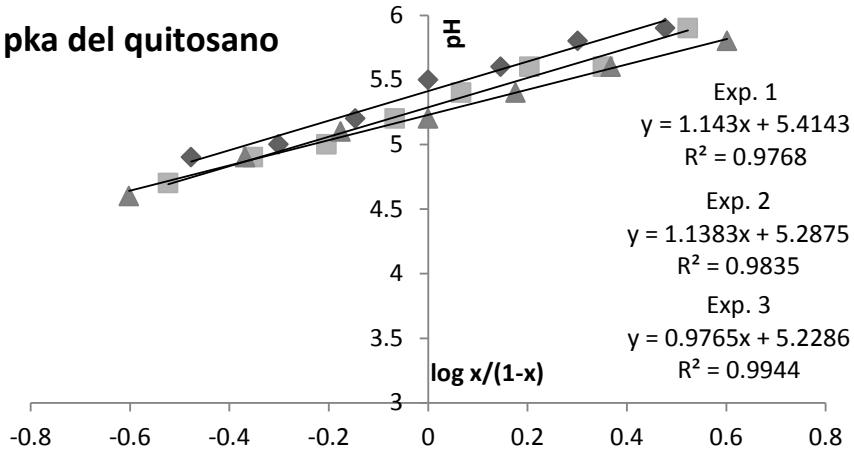
De la ecuación que describe la recta de la gráfica 7 se despeja el valor de ***x***, y se sustituye ***y*** por el valor calculado de 409 g/mol por monómero de quitosano.

$$x = \frac{409\ g/mol - 466\ g/mol}{-0.84} = 67.85\ \%$$

El valor obtenido a partir de este cálculo para el grado de desacetilación del quitosano con el que se trabajó es de 67.85 %, porcentaje que se encuentra arriba del mínimo para poder considerarlo quitosano, además como es un quitosano con un grado de pureza nivel industrial, desde el principio se sabía que su grado de desacetilación no sería muy alto, aunque es cercano al grado de desacetilación del quitosano reactivo analítico (alrededor del 75 %).

4.1.2.4 Determinación del pka del quitosano

La determinación del pka del quitosano se hace como se explicó en la metodología. Para cada titulación del quitosano disuelto en medio ácido se aplicó el procedimiento descrito, sin embargo, aquí se muestran los resultados obtenidos para las titulaciones de 25 mg de quitosano (Gráfica 8).



Gráfica 8. Determinación del pka en ♦ exp. 1, ■ exp 2, ▲ exp 3 para la titulación de 25 mg de quitosano

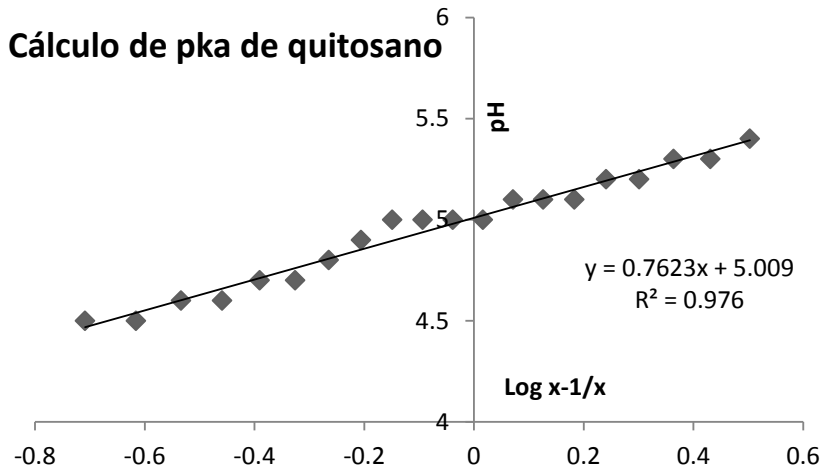
Los datos obtenidos para las tres titulaciones arrojan datos muy similares si se considera que el quitosano es un material heterogéneo, el valor de pka obtenido como valor promedio es de 5.3, sin embargo, el cálculo se realizó para todas las titulaciones y los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 8. Resultados del valor de pka del quitosano de 50 a 300 mg

Quitosano 50 mg	pka
Experimento 1	5.26
Experimento 2	5.30
Experimento 3	5.18
Quitosano 100 mg	
Experimento 1	5.24
Experimento 2	5.13
Experimento 3	5.12
Quitosano 200 mg	
Experimento 1	5.14
Experimento 2	5.30
Experimento 3	5.41
Quitosano 300 mg	
Experimento 1	5.24
Experimento 2	5.32
Experimento 3	5.02

Con los valores de la tabla 8 se puede apreciar que el pka obtenido para el quitosano no varía mucho entre los diferentes experimentos, el valor promedio calculado es de pka = 5.24, con una desviación estándar de 0.10.

De la misma manera se determinó el valor de pka utilizando los datos de las titulaciones del quitosano en suspensión (Gráfica 9).

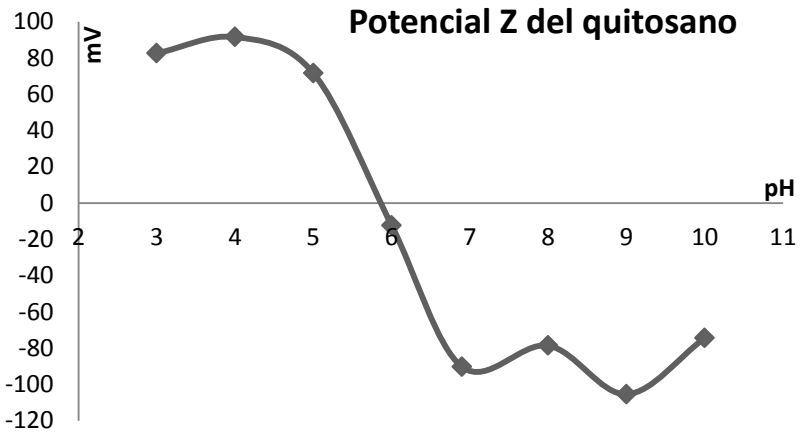


Gráfica 9. Determinación del pka con 25 mg de quitosano en medio alcalino

Con estos datos se obtiene un pka = 5.0, el cual se encuentra muy cerca del determinado con el estudio en medio ácido, así que se puede dar por hecho que la reacción es reversible, aunque notablemente más lenta en estas condiciones.

4.1.3 Carga superficial del quitosano

El conocer la carga superficial del quitosano en función del pH permite determinar el valor de pH en donde el valor de la carga superficial es ideal para la atracción electrostática de un ion metálico. De igual manera, contar con la información acerca de la carga superficial del quitosano sólo y habiendo sorbido al cobre, nos da información en cuanto al posible mecanismo de interacción entre ellos. En la gráfica 10 se muestra la variación de la carga superficial del quitosano con respecto al pH de la suspensión.



Gráfica 10. Potencial Z del quitosano en función del pH

Con la gráfica 10 se puede ver que a partir de pH 5.8, el quitosano tiene una carga superficial negativa por lo que a partir de este valor la fijación de un catión metálico se ve beneficiada. A pH inferior a 5.8 el quitosano tiene una carga superficial positiva, debido a la protonación del grupo amino.

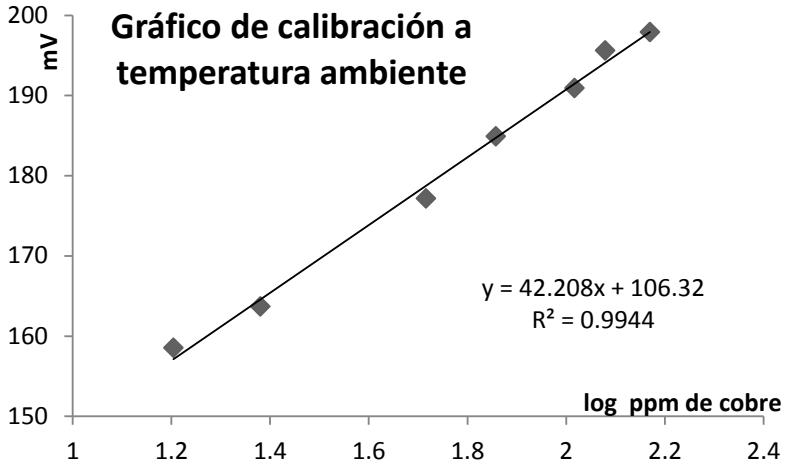
4.2 Cuantificación del cobre

4.2.1 Gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre

Los datos de potencial obtenidos para cada una de las disoluciones de cobre con el electrodo selectivo de cobre se presentan en la tabla 9 y en la gráfica 11.

Tabla 9. Resultados de la gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre

Concentración cobre (log ppm)	1era medición (mV)	2da. medición (mV)	3era. medición (mV)	Promedio (mV)
0.20	142.0	140.7	141.6	141.4
1.20	158.9	157.6	159.1	158.5
1.38	163.2	163.8	164.0	163.7
1.72	177.3	177.3	176.6	177.1
1.86	184.5	184.5	184.5	184.4
2.02	189.2	189.2	188.5	188.9
2.08	196.1	196.1	195.8	195.6
2.17	197.9	197.8	198.0	197.9



Gráfica 11. Respuesta del electrodo selectivo de cobre en función del logaritmo de la concentración del cobre

El gráfico de calibración presenta un comportamiento lineal en el intervalo de log ppm de cobre entre 1.2 y 2.2.

4.3 Sorción de cobre con quitosano

4.3.1 Influencia del pH en la sorción del cobre con quitosano

El estudio de la influencia del pH sobre la sorción del cobre se realizó a valores de pH de 4, 5, 5.5 y 6. Se trabajó con 100 mg de quitosano. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Influencia del pH en la sorción de cobre en quitosano

pH inicial	pH final	cobre final mg //ppm	mg de cobre sorbido	Porcentaje de cobre sorbido
4.0	5.2	3.63 // 72.63	1.37	27.36
5.0	5.8	1.66 // 33.22	3.33	66.77
5.5	5.8	0.22 // 4.33	4.78	95.67
6.0	6.0	1.80 // 36.04	3.20	63.96

Los datos de la tabla 10 muestran que el proceso de sorción del quitosano es muy sensible al cambio del pH, ya que los porcentajes de cobre sorbido cambian mucho de un pH a otro, el mejor pH para llevar a cabo la sorción resultó ser el pH que impone el quitosano de 5.5, además se monitoreó el cambio del pH en el proceso y no hubo cambios significativos, debido a esto, es probable que el proceso de sorción no conlleve un intercambio iónico. Ya que si fuese cierto, se liberarían 2 moles H^+ al medio por cada mol de cobre que sorbió el quitosano, de tal forma que la concentración de H^+ en el medio aumentaría, tomando el resultado del experimento con pH de 5.5 se tiene que:

$$4.76\ mg\ de\ Cu^{2+}\left|\frac{1\ mmol\ de\ Cu^{2+}}{63.5\ mg\ de\ Cu^{2+}}\right|\left|\frac{2\ mmol\ de\ H^{+}}{1\ mmol\ de\ Cu^{2+}}\right| = 0.15\ mmol\ H^{+}$$

Sabiendo que el H^+ es un ácido fuerte, el pH de la disolución después de la sorción se calcula con pH = -log $[H^+]$, por lo que, si la sorción conllevara un intercambio iónico, el pH al final de la sorción de este experimento debería de ser de 3.8.

4.3.2 Influencia de la concentración de cobre

Como se había calculado la cantidad de cobre que podía sorber el quitosano (15 mg o 300 ppm de cobre) considerando que el fenómeno de sorción es por intercambio iónico, se realizaron experimentos donde el centroide fue 300 ppm de cobre. Los resultados obtenidos para las diferentes suspensiones se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Influencia de la concentración de cobre en la sorción con 100 mg de quitosano

Cobre inicial mg // ppm	Cobre final mg // ppm	mg cobre sorbidos	Porcentaje de cobre sorbido
5 // 100	0.28 // 5.56	4.72	94.44
10 // 200	1.85 // 37.06	8.15	81.47
15 // 300	4.02 // 80.31	10.98	73.23
20 // 400	5.67 // 113.35	14.33	71.66
25 // 500	6.52 // 130.48	18.48	73.90
30 // 600	8.16 // 163.24	21.84	72.79

El porcentaje de sorción más elevado se obtiene para los 5 mg (100 ppm) de cobre, por lo que se realizó otra serie experimental para confirmar que se trata del punto de mayor porcentaje de sorción del quitosano, en este nuevo experimento la cantidad de cobre centroide fue de 5 mg (100 ppm) y nuevamente se utilizó el electrodo selectivo de cobre para poder evaluar la concentración del cobre remanente. Para estos experimentos se trabajó con 2.5 a 7.5 mg (50 a 150 ppm) de cobre con un pH de 5.5. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Sorción más eficiente de cobre con 100 mg de quitosano

Cobre inicial mg // ppm	Cobre final mg // ppm	mg cobre sorbidos	Porcentaje de cobre sorbido
2.5 // 50	No detectado	2.5	100
3.75 // 75	No detectado	3.75	100
5 // 100	0.22 // 4.30	4.78	95.70
6.25 // 125	1.08 // 21.70	5.17	82.64
7.5 // 150	2.11 // 42.18	5.39	71.34

Con esta prueba se confirma que el quitosano tiene una mayor eficiencia de sorción al ser puesto en una disolución de 5 mg (100 ppm) de cobre. Además se observa que el quitosano tiene una sorción del 100 % para concentraciones menores a 5 mg (100 ppm) de cobre, esto quiere decir que no se ha llegado a una saturación de los sitios disponibles que tiene el quitosano.

Por otro lado para concentraciones mayores a 5 mg (100 ppm) se ve que el porcentaje de sorción va disminuyendo, por lo que se puede interpretar como que el quitosano se ve forzado a ir ocupando los sitios que aún tiene disponibles, aunque ya sean de más difícil acceso.

Por eso se decidió hacer una prueba más para encontrar el punto de saturación del quitosano (punto 4.3.4), esto se lograría al ponerlo en contacto con disoluciones de cobre de mayor concentración.

4.3.3 Proporcionalidad en la sorción de cobre en el quitosano

Los resultados de los dos experimentos anteriores indican que el punto máximo de sorción del cobre fue con 100 mg de quitosano y 100 ppm de cobre, a pH de 5.5, es decir el que da la disolución por si misma que fue de 5.5. Por lo que se decidió hacer un experimento en donde tanto la masa de quitosano como la concentración de cobre aumentarían proporcionalmente.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Proporcionalidad en la sorción con mayor eficiencia en el quitosano

Quitosano mg	Cobre inicial mg // ppm	Cobre final mg // ppm	mg de cobre sorbido	Porcentaje cobre sorbido
100	5 // 100	0.22 // 4.48	4.78	95.52
200	10 // 200	0.55 // 11.10	9.45	94.45
300	15 // 300	0.66 // 13.14	14.34	95.62

La tabla 13 se muestra que a pesar de que el quitosano es heterogéneo existe una relación cobre/quitosano, ya que al aumentar la masa de quitosano los sitios disponibles en el quitosano aumentan en la misma proporción.

4.3.4 Saturación del quitosano con cobre

Para la determinación de cobre con el electrodo selectivo de cobre se volvió a realizar un gráfico de calibración para concentraciones más elevadas de cobre, sin embargo, no se obtuvieron mediciones confiables, por lo que se procedió a hacer diluciones antes de tomar la lectura de la concentración remanente del cobre.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 14.

Tabla 14. Saturación de 100 mg de quitosano con cobre

Cobre inicial mg // ppm	Cobre final ppm diluida	Cobre final mg // ppm conc.	mg de cobre sorbidos	Porcentaje de cobre sorbido
5 // 100		0.28 // 5.56	4.72	94.44
10 // 200		1.85 // 37.06	8.15	81.47
15 // 300		4.02 // 80.31	10.98	73.23
20 // 400		5.67 // 113.35	14.33	71.90
25 // 500		6.52 // 130.48	18.48	73.90
30 // 600	25.80	8.16//157.80	21.84	72.79
40 // 800	46.28	18.51//370.20	21.49	53.72
50 // 1 000	57.28	28.64//572.81	21.36	42.72
60 // 1 200	63.42	38.05//761.10	21.95	36.58
70 // 1 400	70.59	49.41//988.28	20.59	29.41
80 // 1 600	73.15	58.52//1170.41	21.48	26.85
90 // 1 800	75.97	68.37//1367.39	21.63	24.03
100 // 2 000	78.01	78.01//1560.27	21.99	21.99

La saturación del quitosano se dio a partir de los 30 mg (600 ppm) de cobre, esto se nota en los mg de cobre que el quitosano fue capaz de sorber, a partir de esa cantidad los valores de sorción se mantienen constantes. Con este estudio se puede establecer una estequiometria al calcular los meq g^{-1} de cobre que el quitosano es capaz de sorber y dividirlo entre los meq g^{-1} de protones determinados en el estudio ácido-base.

4.3.5 Estequiometría de la sorción de cobre con quitosano

Con los datos de la tabla 14 se obtiene el promedio de mg de cobre sorbidos por el quitosano una vez que se llegó a la saturación, es de 21.54 mg de cobre y con este valor se obtienen los meq de cobre g^{-1} de quitosano.

$$21.54\ mg\ Cu^{2+}\left|\frac{1\ g\ Cu^{2+}}{1000\ mg\ Cu^{2+}}\right|\frac{1\ mol\ Cu^{2+}}{63.5\ g\ Cu^{2+}}\left|\frac{2\ eq\ Cu^{2+}}{1\ mol\ Cu^{2+}}\right|\frac{1000\ meq\ Cu^{2+}}{1eq\ Cu^{2+}}\left|\frac{1}{0.1\ g}\right|$$
$$= 6.78\ \ meq\ de\ Cu^{2+}/g\ \ quitosano$$

Retomando el resultado de las pruebas ácido-base que fue de 4.84 meqg^{-1} de H^+, se hizo una relación con los meq g^{-1} de cobre por lo que:

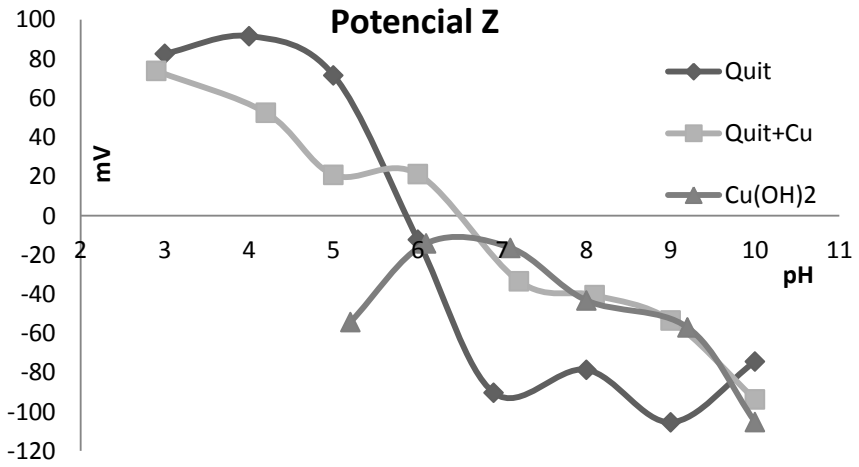
$$\frac{6.78\ meq/g}{4.84\ meq/g} = \frac{3}{2}$$

Esto se traduce que por cada 2 moles de aminas primarias presentes en el quitosano, se sorben 3 moles de cobre. Lo que representa una propuesta de estequiometria, sin embargo, si se quiere establecer una propuesta de mecanismo de sorción, es necesario saber si el cobre sorbido presenta equilibrios con un alcohol primario presente en la estructura del quitosano o con el ion hidroxilo proveniente del agua. Como se señala con anterioridad (figura 5, punto 2.1.2.1) el cobre tiene estos equilibrios aun estando sorbido en el quitosano.

4.4 Carga superficial del quitosano con cobre sorbido y de hidróxido de cobre

La evolución de la carga superficial permite obtener información acerca del proceso de sorción y conocer si éste se realiza a través de un intercambio iónico, interacción electrostática, quelación, etc. Para eso se compara la carga superficial del quitosano, quitosano con cobre sorbido y del hidróxido de cobre. Los resultados obtenidos de potencial Z del quitosano, del quitosano con cobre y del

hidróxido de cobre en función del pH se presentan en la gráfica 12.



Gráfica 12. Carga superficial del quitosano (-♦-), quitosano con cobre (-■-) y del hidróxido de cobre (-▲-)

La carga superficial del quitosano ya se había analizado (gráfica 10, punto 4.1.3) sin embargo se incluyó en la gráfica 12, para poder comparar el comportamiento con las demás cargas superficiales. En la gráfica 12 se observa que la carga superficial del quitosano con cobre tiene un comportamiento similar al del quitosano solo, ya que es positiva a valores de pH inferiores de 6, y al ir aumentando el pH, éste va teniendo una disminución de la carga superficial, aunque no tan importante como la del quitosano solo. Si ahora se compara con la carga superficial del hidróxido de cobre a partir de pH aproximadamente de 6.5 se nota que éste tiene prácticamente los mismos valores. Por lo que el cobre que ha sido sorbido en el quitosano, aún presenta el equilibrio con el ion hidroxilo del agua, indicando que se encuentra disponible para formar un complejo hidroxilo.

Todo esto sugiere que el quitosano tiene un mecanismo de sorción dirigido hacia la formación de complejos, pero sin formar quelato. Confirmando que los mecanismos propuestos en la figura 5 (punto 2.1.2.1), son los que describen el comportamiento hasta ahora visto en la sorcion del quitosano.

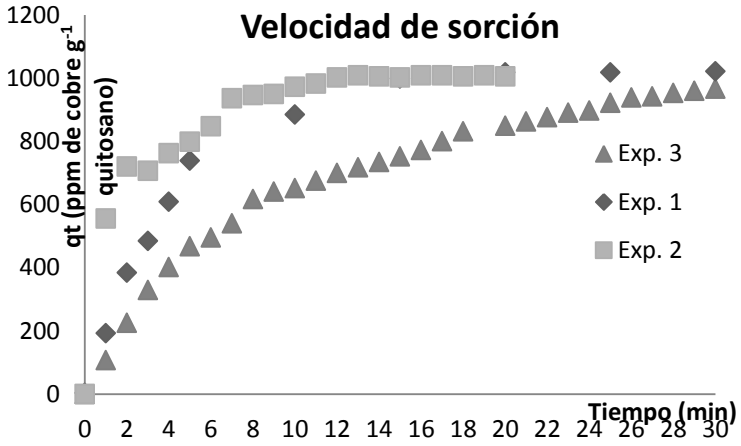
Para poder proponer un mecanismo que contenga todas las pruebas acumuladas hasta ahora, falta hacer pruebas cinéticas para saber el modelo cinético de sorción, así como el orden de la sorción del cobre en el quitosano.

4.5 Cinética de sorción de cobre con quitosano

4.5.1 Medición de la velocidad de sorción

Los resultados obtenidos hasta ahora, daban la cantidad de quitosano y la concentración de cobre junto con el pH que permiten la sorción más eficiente, ahora faltaba conocer el tiempo necesario para lograr dicha sorción, además de que con esto se puede proponer el mecanismo de sorción, por lo que se decidió realizar dicho estudio, algunos estudios reportados indican que la cinética puede durar semanas[13], sin embargo, con los resultados recabados hasta ahora se puede pensar que no se requiere de tanto tiempo.

Dado que el electrodo de ion selectivo es sensible sólo al cobre libre y no al cobre sorbido en el quitosano, se puede tomar lectura de la disolución sin necesidad de suspender la sorción ni de remover el quitosano presente, permitiendo hacer lecturas *"in situ"* cada cierto tiempo. Los resultados se presentan en la gráfica 13.



Gráfica 13. Muestra la variación de la concentración de cobre con respecto al tiempo

Se realizaron 3 experimentos con las mismas condiciones para confirmar que sean repetibles, en la gráfica 13 se puede apreciar que la velocidad de sorción no fue igual en los 3 experimentos, ya que la qt varía mucho para un mismo tiempo en cada experimento, sin embargo se ve la tendencia a hacerse constante a partir del minuto 10, indicando que la mayor sorción de cobre ocurre dentro de los primeros 10 minutos de estar en contacto el quitosano con la disolución de cobre.

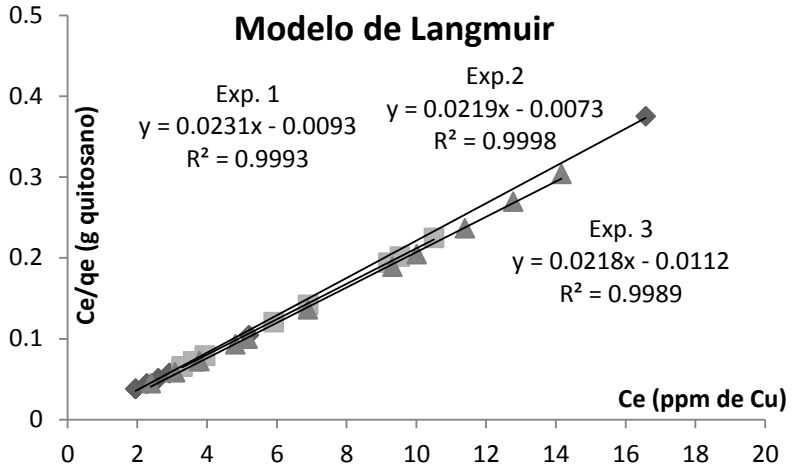
Esto es lógico si consideramos que el quitosano no es homogéneo y por los sitios en donde es sorbido el cobre, pueden ser más abundantes en una muestra que en otra, o también estar más disponibles debido al acomodo espacial que tiene el quitosano.

La forma de la gráfica 13 corresponde a la isoterma I (figura 11, punto 2.2.2), que es la forma clásica de una isoterma de Langmuir, ésta se obtiene cuando la adsorción está restringida a una capa de espesor monomolecular.

Frecuentemente sólo se representa en la quimisorción o fisisorción en sólidos porosos de superficies muy grandes por unidad de peso[5] que es el caso del quitosano.

4.5.1.1 Modelo de Langmuir

Para saber si la sorción del cobre en el quitosano corresponde al modelo de Langmuir se realizó la linealización de los datos obtenidos, haciendo una gráfica, en la cual se ve si los datos ajustan en mayor o menor medida al ser comparados contra el modelo de Freundlich, que aplica cuando la sorción es en multisitios del quitosano. Los resultados se presentan en la gráfica 14.

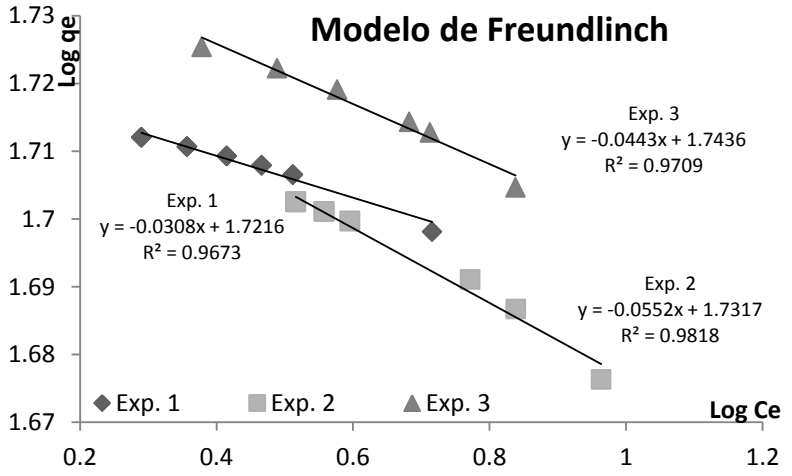


Gráfica 14. Forma lineal del modelo de Langmuir, experimento 1 (-♦-), experimento 2 (-■-) experimento 3 (-▲-)

El modelo de Langmuir ajusta a los datos experimentales obtenidos, por lo que se considera que es una sorción en donde el Cobre genera una monocapa.

4.5.1.2 Modelo de Freunlich

Los datos de cinética se procesaron para ver si el modelo de Freundlich puede explicar mejor la sorción del cobre, los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 15.



Gráfica 15. Forma lineal del modelo de Freundlich

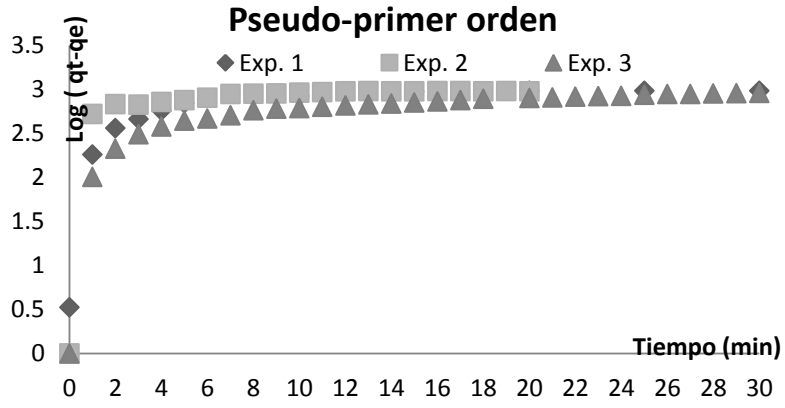
El modelo de Freundlich también muestra un ajuste cercano al lineal, sin embargo, la ordenada al origen en los diferentes experimentos varía mucho, y no es tan cercana como en el modelo de Langmuir, por lo que se descarta la posibilidad de que la sorción sea multisitio, insinuando que un cobre ocupa sólo un espacio disponible de la superficie del quitosano.

4.5.2 Orden de reacción de la sorción

La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos, en este caso uno de ellos es un sólido (quitosano) y el otro está en disolución (cobre), por lo que se trata de pseudo órdenes de reacción.

4.5.2.1 Ecuación de pseudo-primer orden

Los datos fueron tratados para saber si ajustaban a esta ecuación, que de serlo indicaría que si la concentración de cobre es aumentada en orden de 2 veces, la velocidad de sorción aumentaría en un factor de 2 veces. Los resultados se presentan en la gráfica 16.

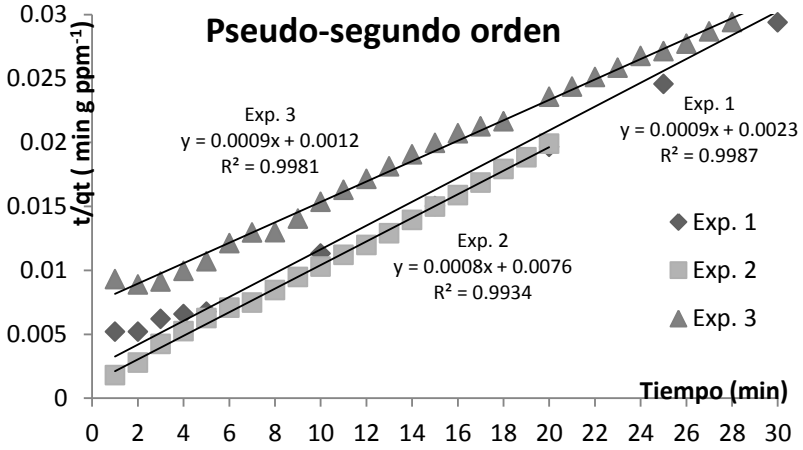


Gráfica 16. Experimentos de sorción ajustados al pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden, no muestra el comportamiento lineal esperado para poder considerar que la sorción es una físisorción.

4.5.2.2 Ecuación de pseudo-segundo orden

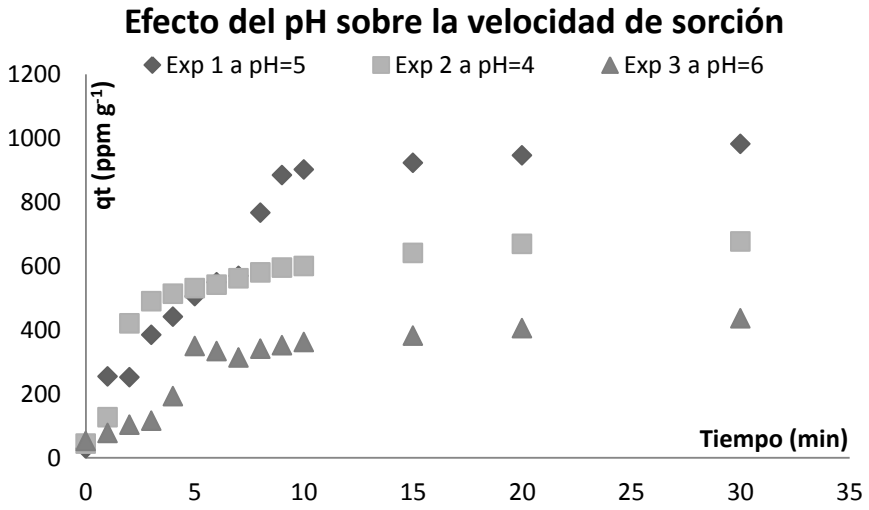
En este tratamiento los datos fueron usados en la ecuación de pseudo-segundo orden para saber si se ajustan a la ecuación, de hacerlo indicarían que si la concentración de cobre es aumentada en orden de 2, la velocidad aumentaría en orden de 4 veces. Los resultados se presentan en la gráfica 17.



Gráfica 17. Datos ajustados al pseudo-segundo orden

Con la gráfica 17 se observa que los datos tomaron la forma lineal esperada, indicando que el proceso se da con un pseudo-segundo orden. Es decir, si la concentración es aumentada en un factor de 2 veces, la velocidad de sorción se verá aumentada en un factor de 4 veces.

4.5.3 Efecto del pH sobre la velocidad de sorción

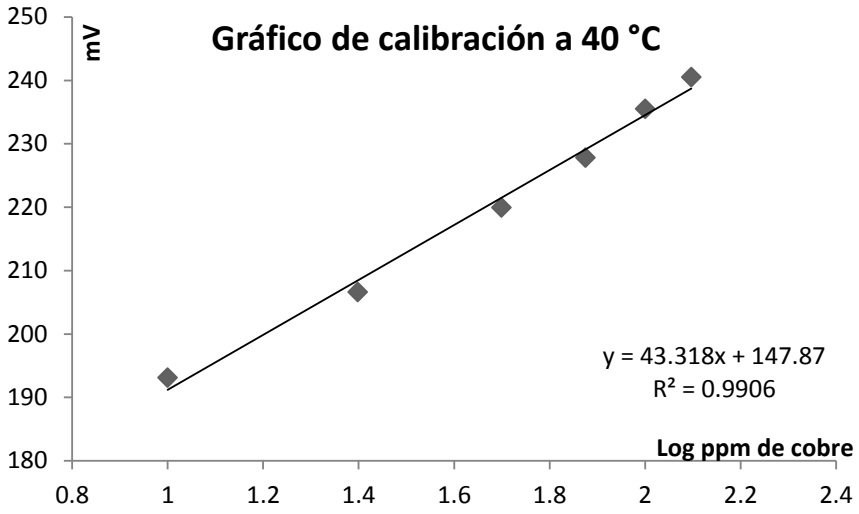


Gráfica 18. Efecto del pH sobre la velocidad de sorción

En la gráfica 18 se observa que la velocidad no se ve afectada por el pH, ya que a partir de los 10 minutos la qt se vuelve constante, lo que sí confirma es la influencia del pH sobre la eficiencia de la sorción, esto se nota con los valores de la qt, ya que a pH de 5 se tiene una qt mayor debido a que es el pH más cercano al pH que impone el quitosano, mientras que a pH de 6 disminuye un poco, confirmando que ya existe un equilibrio del cobre con los iones hidroxilo del medio, mientras que a pH de 4 se tiene la qt más pequeña, esto se puede atribuir a la competencia que puede existir entre el cobre y los protones del medio por la amina primaria del quitosano.

4.5.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de sorción

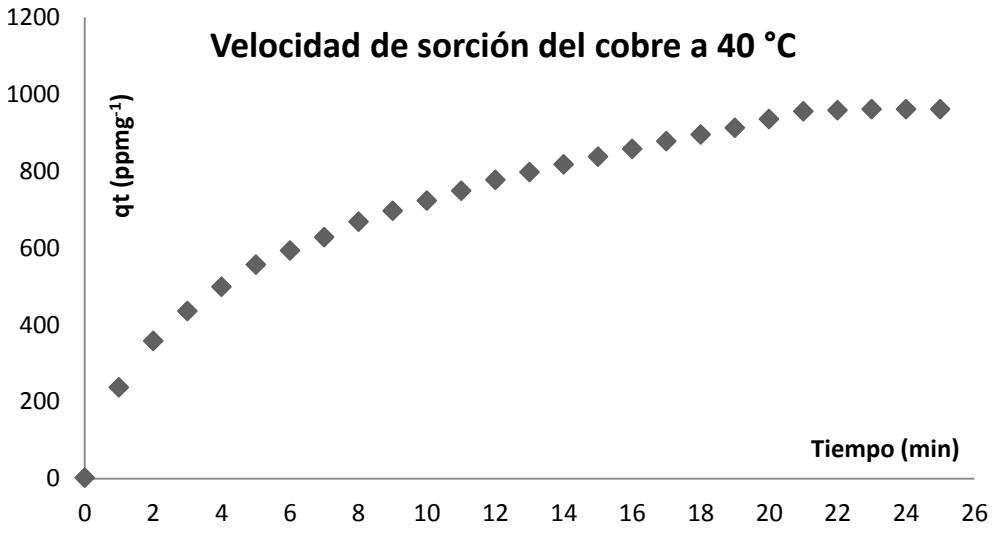
Para la determinación del cobre en estos experimentos con el electrodo selectivo de cobre, se trazaron los gráficos de calibración a 40 °C y 60 °C, ya que el electrodo selectivo es sensible a los cambios de temperatura.



Gráfica 19. Gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre a 40 °C

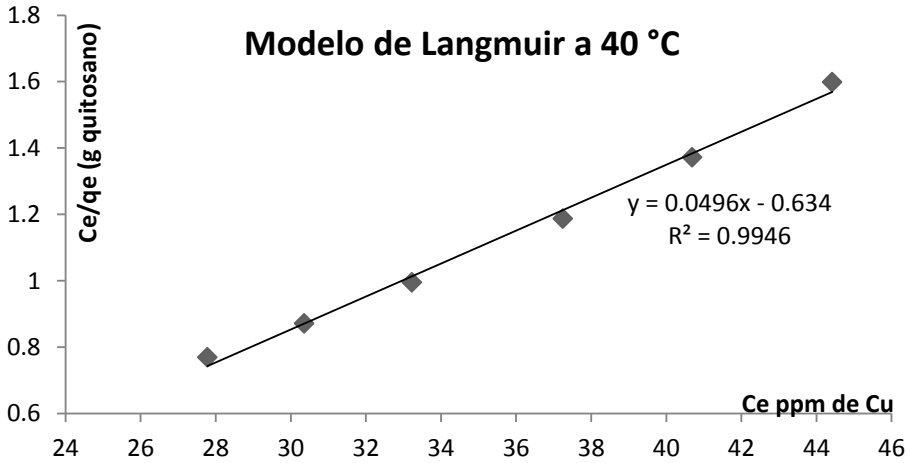
A 40 °C se obtiene una buena linealidad en la curva de calibración. Sin embargo, es ligeramente más sensible que la curva realizada a temperatura ambiente ya que la pendiente es mayor que la obtenida a dicha temperatura.

Se realizó el mismo experimento de sorción tomando mediciones cada minuto para poder generar una gráfica que indicara la velocidad de sorción del cobre en el quitosano. Los resultados se presentan en la gráfica 20.



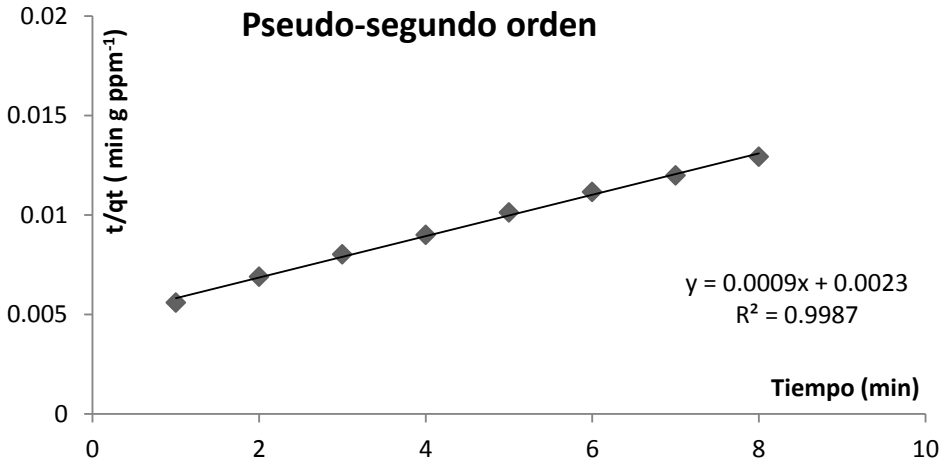
Gráfica 20. Variación de la concentración de cobre con respecto al tiempo a 40 °C

La gráfica 20 muestra un comportamiento similar al obtenido en el experimento a temperatura ambiente, siendo que la sorción del cobre se da dentro de los primeros 10 minutos de estar en contacto con el quitosano. La forma de la curva de la gráfica 20 también corresponde a la isoterma de Langmuir, confirmando que la sorción está restringida a una sorción monomolecular.



Gráfica 21. Forma lineal del modelo de Langmuir a 40 °C

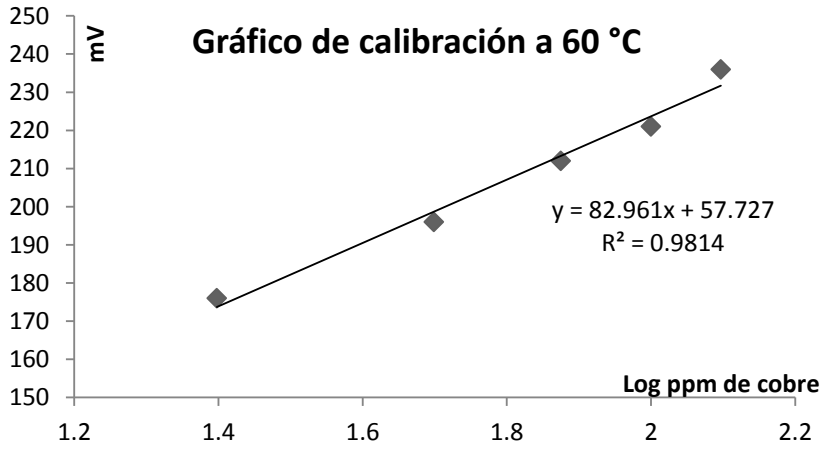
Con los datos tratados a la forma lineal del modelo de Langmuir (gráfica 21) se puede ver que la sorción sigue ajustando con este modelo, por lo que se confirma que la sorción se da por formación de una monocapa de cobre.



Gráfica 22. Datos ajustados al pseudo-segundo orden

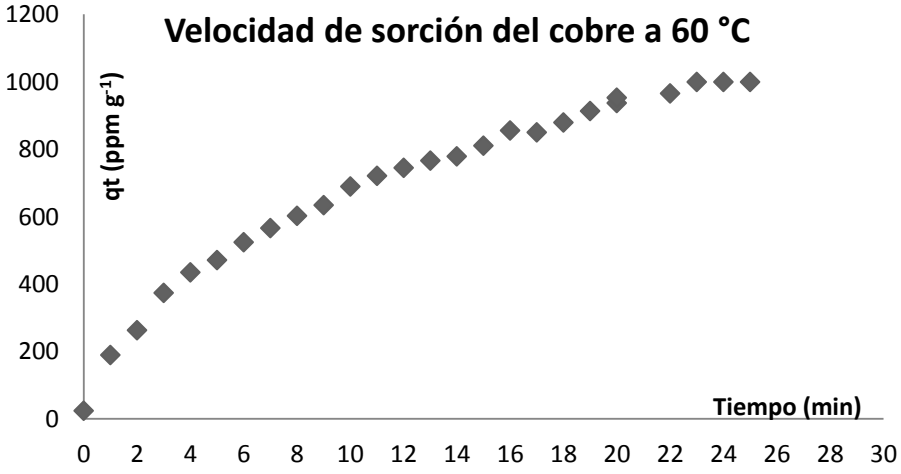
De igual manera la gráfica 22 confirma que la sorción a una temperatura de 40 °C sigue siendo de pseudo-segundo orden.

Se hizo el mismo experimento de sorción pero a 60 °C, el gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre a 60 °C se presenta en la gráfica 23.



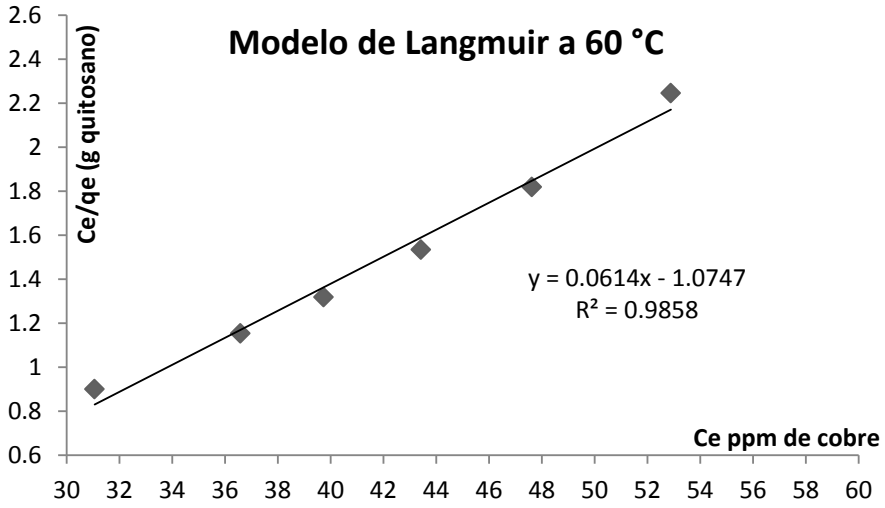
Gráfica 23. Gráfico de calibración del electrodo selectivo de cobre a 60 °C

A 60 °C se obtiene una buena linealidad en el gráfico de calibración. Comparando la sensibilidad obtenida en esta gráfica es mejor que la obtenida a 40 °C, al ser prácticamente del doble en este experimento.



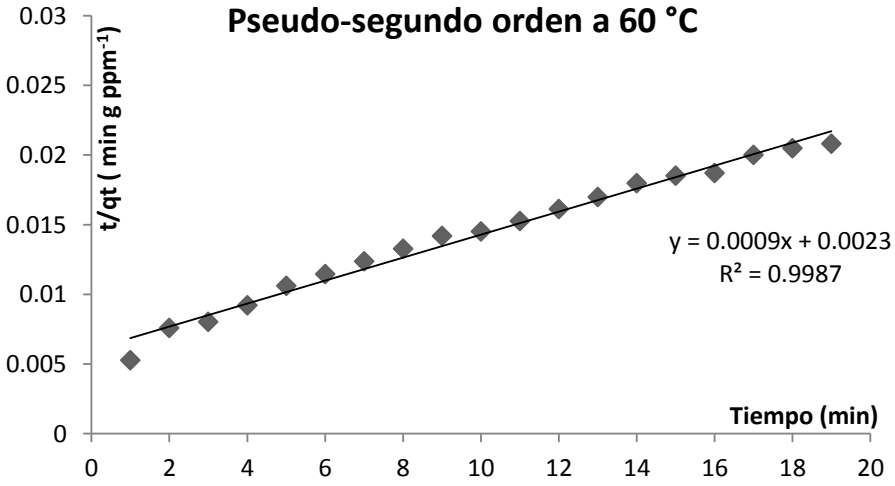
Gráfica 24. Variación de la concentración de cobre con respecto al tiempo a 60 °C

La gráfica 24 muestra que la velocidad de sorción del cobre en quitosano se da en los primeros 10 minutos, mismo comportamiento obtenido a temperatura ambiente y a 40 °C. Por lo que se hizo el tratamiento de los datos para ver si ajustaban al modelo de Langmuir (gráfica 24).



Gráfica 25. Forma lineal del modelo de Langmuir a 60 °C

Con la gráfica 25 se ven los datos tratados a la forma lineal del modelo de Langmuir, se observa que la sorción sigue ajustando con dicho modelo, que confirma que la sorción de cobre se da en monocapa.



Gráfica 26. Datos ajustados al pseudo-segundo orden

Los datos de la sorción se trataron para saber si seguía teniendo el mismo orden de reacción mostrado en los dos experimentos anteriores por lo que se realizó el tratamiento para saber si la sorción seguía siendo de pseudo-segundo orden (gráfica 26) y se corroboró que la sorción seguía el pseudo-segundo orden, confirmando que la velocidad dependía de la concentración del cobre en un factor de 2.

5 Conclusiones

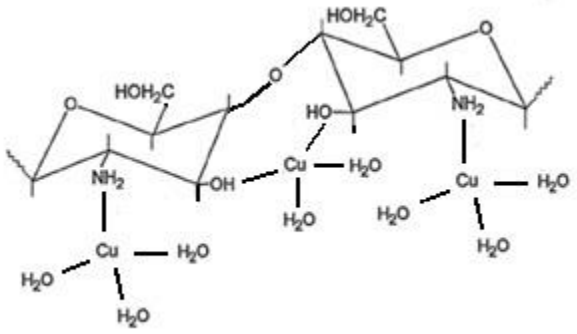
El mecanismo de sorción del cobre con quitosano no resultó ser del tipo iónico, ya que no hubo un intercambio de iones cobre por protones, eso se comprobó al no haber cambios significativos de pH al finalizar la sorción del cobre y con los estudios de carga superficial, ya que de haber sido un intercambio iónico, la carga superficial de quitosano se mantendría constante.

Por cada 2 moles de aminas primarias presentes en el quitosano se sorben 3 moles de cobre, con los experimentos de carga superficial, se observó que el cobre sorbido tiene prácticamente el mismo comportamiento que el hidróxido de cobre, por lo que el cobre sorbido está disponible y presenta equilibrios con el grupo hidroxilo. Además se confirmó que se trata de una sorción por formación de complejos.

Las pruebas cinéticas a las diferentes temperaturas estudiadas mostraron que la sorción del cobre sigue el modelo de Langmuir, que consiste en una sorción en monocapa. Que termina por asegurar que la sorción es por formación de complejos y no de quelatos, ya que la sorción es en monocapa. Por otra parte, la velocidad de reacción no se ve afectada por la temperatura.

Además el orden de reacción que mejor se ajustó al comportamiento es el de pseudo-segundo orden, lo que implica que la velocidad de sorción se ve afectada en un factos de 2 al aumentar la concentración del cobre.

Juntando todas las evidencias recabadas se propone el siguiente modelo para un mecanismo de sorción:



Éste es el caso del modelo ideal, en donde se sorbió un cobre por cada amina primaria y un cobre entre los alcoholes primarios de 2 monómeros de quitosano, como consecuencia del grado de desacetilación, no siempre se tendrán libres las 2 aminas primarias para poder sorber al cobre.

Los geles o hidrogeles con quitosano, además de tener una mayor resistencia mecánica, posiblemente modifiquen la capacidad de sorción del quitosano, por lo que resultados obtenidos pueden servir de guía para elaborar un estudio para determinar los nuevos parámetros que regirán la capacidad de sorción de ese nuevo material.

La sorción de metales con quitosano es el principio de un amplio estudio para el tratamiento de aguas residuales, ya que es un material que se obtiene de los residuos de la industria pesquera, por lo que es barato conseguirlo y procesarlo, este proyecto mostró en el caso particular del cobre, una gran eficiencia para sorberlo, haciendo que sea una mejor opción para el tratamiento de agua contaminada con cobre.

6 Referencias

1. Osorno, C. Tesis de Licenciatura. *Síntesis y caracterización de un hidrogel físico quitosana / xantana.* Universidad de Guadalajara. 2006.
2. Lárez, C. *Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro*. Avances en Química, 1 (2), 15-21 (2006).
3. Lárez, C. *Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos.* Revista Iberoamericana de Polímeros, 4 (2), 91-109 (2003).
4. García, L. Tesis de Doctorado. *Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de quitosano – EGDE - poli(vinil alcohol) para la adsorción de Cu (II) y Co (II).* Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. 2011.
5. Martínez, S. Tesis de Maestría. *Adsorción de Cu (II), Cd (II) y Co (II) como contaminantes disueltos en sistemas acuosos mediante quitosano obtenido a partir de la Daphnia Pulex*. UAM Azcapotzalco. México. 2008.
6. Parada, L; Crespín G. *Caracterización de quitosano por viscometría capilar y valoración potenciométrica*. Revista Iberoamericana de Polímeros. 5 (1), 1-16 (2004).
7. Wang, Q. *Protonation constants of chitosan with different molecular weigth and degree of deacetylation*. Carbohydrate Polymers 65 (2), 194-201 (2006).
8. Seymour, R. *Introducción a la Química de los polímeros.* 2da. Reimpresión. Ed. Reverté. España. 91-96, 2002.
9. Cervera, L. *Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan.* Anal Bioanal Chem. 375, 820-825 (2003).
10. Debbautd. A. L. *Theoretical and experimental study of M^{2+} adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd.* Carbohydrate Polymers 56, 321-332 (2004).
11. Clavijo, D. *Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico*. 1ra. Edición. Ed. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 19-22 2002.

12. Skoog. D. *Química analítica*. 6ta. Ed. Editorial Mc Graw Hill. México, 150-194 (1995).
13. Cheung, W. *Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ion on chitosan.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78, 567-571 (2002).
14. Cheung, W. *Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan*. Journal of Colloid and Interface Science 255, 64-74 (2002).
15. Ringbom, A. *Formación de complejos en Química analítica*. 1ra. Edición. Editorial Alhambra. España. 212, 397 (1979).
16. Vogel, A. *Textbook of quantitative inorganic analysis*. 4ta. Edición. Editorial Longman. New York. 25, 415-419 (1978).
17. Shephered, R. *Chitosan functional properties.* Glycoconjugate Journal. 14, 535-542 (1997).
18. Dutta, P. *Chitin and chitosan for versatile applications*. Journal of Macromolecular Science Part C- Polymer Reviews C42. 3, 307-354 (2002).
19. Varma, A. *Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review.* Carhydrate Polymers. 55, 77-93 (2004).
20. Gerente, C. *Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsortion-Mechanism and Models Review*. Critical Reviews in Enviromental Science and Technology. 37, 41-127 (2007).
21. Rodríguez, F. *Principios de sistemas poliméricos*. Traducción de la 2da. Edición por Efraín Rodríguez. Editorial Manual Moderno. México. 157-168 (1984).