



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ELIMINACIÓN DE CADMIO CON QUITOSANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

ANAÍ CHIKEN SORIANO



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

VOCAL: PROFESORA MARÍA DEL ROSARIO COVARRUBIAS HERRERA

SECRETARIO: PROFESORA SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ

1er. SUPLENTE: PROFESORA OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

2do. SUPLENTE: PROFESORA CAROLINA FLORES ÁVILA

ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, LABORATORIO 104, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Dr. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

ASESOR DEL TEMA

ANAÍ CHIKEN SORIANO

SUSTENTANTE

Índice

OBJETIVOS	8
JUSTIFICACIÓN	8
HIPÓTESIS	9
ANTECEDENTES	10
Agua	10
Abundancia	10
Usos.....	11
Contaminación	12
Tipos de contaminantes	12
Metales pesados.....	13
Métodos de eliminación de contaminantes.....	14
___Precipitación.....	15
___Recuperación con disolventes	15
___Tecnologías de membranas	16
___Intercambio iónico.....	16
___Adsorción	16
___Electrólisis.....	17
Cadmio	17
Propiedades	17
Toxicidad.....	18
Aplicaciones industriales.....	19
Fuentes de contaminación	20
Biosorción	20
Características de los biosorbentes	21
Mecanismos de biosorción	21
Ventajas del proceso de biosorción	22
Quitosano	22
Procedencia	23
Aplicaciones	24
Remoción de iones metálicos con quitosano.....	27
Fundamentos de adsorción	28
Isotermas de adsorción	28
___Modelo de Langmuir	29
___Modelo de Freundlich	31

Cinética química	31
Ley de velocidad	32
Modelos cinéticos de adsorción.....	32
Ecuación de primer orden.....	32
Ecuación de segundo orden	33
Polarografía	33
Principios de polarografía clásica.....	33
Polarografía diferencial de pulsos	34
<i>METODOLOGÍA</i>	35
Reactivos	35
Biomasa	35
Material	35
Equipo	36
Preparación de disoluciones	36
Caracterización del quitosano	36
Propiedades ácido-base	37
Determinación del grado de desacetilación	37
Determinación del pKa.....	38
Carga superficial	38
Determinación de grupos funcionales	38
Determinación de cadmio en las soluciones	39
Sorción de cadmio con quitosano	39
Influencia del pH.....	39
Influencia de la cantidad de biomasa.....	40
Influencia de la concentración de catión	40
Saturación de quitosano con cadmio	41
Espectroscopía IR en presencia del cadmio	41
Carga superficial del quitosano con cadmio sorbido en función de pH	41
Cinética de sorción de cadmio con quitosano	42
Influencia de la temperatura	42
<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	43
<i>CONCLUSIONES</i>	80
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	81

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más importantes para el desarrollo de muchas formas de vida en el planeta, es por esta razón que actualmente se están estudiando y generando diferentes formas de descontaminación de este vital líquido. Algunos contaminantes comúnmente encontrados en el agua son los desperdicios industriales, materia orgánica, fertilizantes, microorganismos e iones metálicos.

Los metales pesados son aquellos que tienen una densidad igual o mayor a 5 g/cm^3 , abarcando los del bloque de los metales de transición y algunos del grupo de metales representativos, principalmente alcalinos y alcalinotérreos de la tabla periódica y se encuentran entre los contaminantes más tóxicos de los ecosistemas acuáticos, ya que no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos provocando diversas enfermedades [Way et al, 1993]. Por tal motivo se han creado estrictas regulaciones ambientales que han hecho necesario el desarrollo de tecnologías eficientes para su remoción.

Las fuentes de metales pesados en el medio ambiente son amplias, no solamente los vertidos de las minas producen estos contaminantes, sino también las aguas residuales urbanas y los lodos obtenidos tras la depuración de las mismas, que en muchos lugares se han utilizado como fertilizantes, sin preocuparse por el elevado contenido de estos contaminantes. Los residuos de la industria maderera también son una fuente importante, al tratar a los árboles recién cortados con grandes cantidades de cromo, cobre y arsénico para su preservación. La industria metalúrgica, por último, es una fuente clara de todo tipo de metales pesados [SEMARNAT, 2014].

La precipitación química, filtración por membranas, intercambio iónico y la adsorción, son procesos comúnmente usados para la remoción de metales pesados, aunque su aplicación es limitada por cuestiones económicas o técnicas [Ng et al, 2002].

Uno de los nuevos procesos, entre otros, utilizados para la eliminación de metales es la biosorción, donde materiales poliméricos de origen natural son usados como adsorbentes para la remoción de algunos iones metálicos en agua y efluentes industriales [Evans et al, 2002].

Recientemente los métodos biológicos para la remoción de metales pesados han adquirido gran importancia debido a su alta eficiencia y bajos costos de operación. Para la síntesis de biosorbentes se han estudiado materiales como arcillas, desechos agrícolas, biomاسas, resinas, entre otros [Tzu-Yang y Rorer, 1997]. Entre ellos, el quitosano se ha convertido en un material ampliamente estudiado como biosorbente por ser biodegradable, no tóxico y ser el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa por ser un derivado de la quitina [Becker et al, 2000]. Existen diversas investigaciones que aseguran que el quitosano es un excelente adsorbente, con una gran afinidad por los iones metálicos debido a los grupos amino que contiene. Se resalta la necesidad de estudiar con mayor profundidad el mecanismo de reacción para poder mejorar la interacción entre catión y biomasa, ya que es potencialmente uno de los mejores materiales para el tratamiento de las aguas residuales.

El excelente comportamiento de adsorción de este polisacárido es principalmente atribuido al alto carácter hidrofílico del polímero debido a la presencia de una gran cantidad de grupos amino o hidroxilo, la alta reactividad química de estos grupos y la flexibilidad estructural de la cadena polimérica que permite la adecuada configuración para formar complejos con los iones metálicos [Tzu-Yang y Rorer, 1997].

En general, hay tres etapas involucradas en la sorción de los contaminantes dentro del sólido sorbente: (i) el transporte del contaminante desde la solución a la superficie sorbente; (ii) la adsorción en la superficie de la partícula; y (iii) el transporte dentro de la partícula sorbente [Evans et al, 2002].

Algunas de las interacciones reportadas para el proceso de adsorción de contaminantes con materiales basados en polisacáridos son: intercambio iónico,

formación de complejos, coordinación/quelación, interacciones electrostáticas, reacción de tipo ácido – base, hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, adsorción física y precipitación [Becker et al, 2000].

El mecanismo de adsorción de metales en el quitosano depende de la forma física de éste (hojuelas, gel, esferas, etc.), la estructura intrínseca del quitosano (grado de desacetilación, cristalinidad y masa molar), la naturaleza del metal, la solución y las condiciones del proceso (temperatura y pH) [Evans et al, 2002].

OBJETIVOS

1. General:

Estudiar la fijación del Cd (II) con quitosano.

2. Específicos:

2.1 Caracterizar al quitosano.

2.2 Determinar las condiciones óptimas de trabajo para favorecer la mejor interacción entre Cd (II) y quitosano.

2.3 Determinar la capacidad de sorción de Cd (II) con quitosano.

2.4 Trazar las isotermas de adsorción.

2.5 Proponer un mecanismo de fijación de cadmio con quitosano.

JUSTIFICACIÓN

El problema de la contaminación de las aguas es, sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal.

Las descargas de efluentes industriales contribuyen en gran medida a la degradación de este medio. Unos de los componentes químicos potencialmente más tóxicos que ponen en peligro la salud pública y el medio ambiente son los

metales pesados, y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn [SEMARNAT, 2014].

El cadmio puede ser emitido al medio ambiente por algunos procesos naturales como las erupciones volcánicas e incendios forestales, las principales fuentes de emisión son antropogénicas como la minería, la aplicación de fertilizantes fosfatados, la combustión de combustibles fósiles, la incineración y la disposición de residuos [SEMARNAT, 2014].

Por lo anterior es necesario continuar evaluando y profundizando en el conocimiento de alternativas que ya han mostrado resultados preliminares favorables hacia la sorción de los metales, como lo es el uso de polímeros naturales como el quitosano, que ha venido utilizando el grupo de investigación que presenta esta propuesta, y lo anterior con la finalidad de contar con un desarrollo tecnológico en el mediano plazo que dé soluciones a la problemática mencionada.

Así mismo, el desarrollo de este proyecto permite seguir consolidando la línea de investigación, de prevención y control de la contaminación del agua al abordar una de las problemáticas de este elemento y a su vez la formación de recursos humanos de nivel licenciatura y generación de publicaciones científicas.

HIPÓTESIS

El quitosano tiene la capacidad de fijar el cadmio.

El mecanismo de fijación será principalmente por quelación.

La temperatura no tendrá influencia en la fijación del cadmio sobre el quitosano.

ANTECEDENTES

Agua

El agua es un recurso indispensable para el desarrollo de la vida en nuestro planeta, el hombre necesita tener a su disposición volúmenes de agua suficientemente grandes para satisfacer necesidades básicas para su modo de vida, el agua que necesita el hombre debe ser limpia para proteger su salud, sin embargo, la industrialización y el crecimiento demográfico aumenta los problemas de contaminación y abastecimiento de agua potable [Crini, 2005].

El agua es un elemento indispensable para la agricultura y la industria, ya que es así como se satisfacen las necesidades de las poblaciones, es por eso que cada vez las exigencias higiénicas son más rigurosas, pero el agua se contamina cuando se vierten a lagos, lagunas y ríos los productos de desechos de áreas industriales y urbanas. Para que el agua sea potable debe cumplir ciertas especificaciones en cuanto a cantidades de metales y sales disueltas, debe ser insípida, incolora e inodora, así como no presentar microorganismos patógenos [Crini, 2005].

Abundancia

A lo largo de los años se ha estudiado la abundancia del agua presente en la tierra en sus 3 estados físicos y los resultados han arrojado información que nos dice que la cantidad de agua prácticamente no ha cambiado desde sus primeros años, la mayoría de los investigadores coinciden en que el 97 % del agua total está contenida en los océanos como agua salada, el 2.24 % en casquetes polares y glaciares, el 0.61 % en forma de aguas subterráneas, el 0.02 % en ríos, lagos y corrientes y solamente el 0.001 % en forma de vapor atmosférico [CONAGUA, 2014].

Estas estadísticas nos dejan muy en claro que la gran mayoría del agua es inaccesible para el consumo humano, la porción de la que podemos disponer es mínima y por esta razón es que debemos encontrar maneras de reutilizar y limpiar los volúmenes de agua que ya hemos y que seguimos contaminando.

Usos

El uso de agua para fines prácticos se divide en usos consuntivos y no consuntivos, entre los consuntivos están la agricultura, abastecimiento industrial, abastecimiento público y termoeléctricas; y el uso no consuntivo es el que hacen las centrales hidroeléctricas. El 63 % del agua para uso consuntivo proviene de fuentes superficiales (ríos, arroyos y lagos), el resto proviene de aguas subterráneas [CONAGUA, 2014].

El mayor uso del agua es el agrícola, con el 76.7 % del volumen concesionado para uso consuntivo. La superficie sembrada anualmente está entre 20 y 23 millones de hectáreas. De la totalidad del agua entregada a través de redes de agua potable, tanto a usuarios domésticos como a industrias y servicios conectados a dichas redes, el 62.2 % proviene de redes subterráneas.

De la industria que se abastece directamente de ríos, arroyos, lagos y acuíferos del país, las principales son la industria química, azucarera, del petróleo, celulosa y papel.

En el año 2009 las centrales hidroeléctricas del país ocuparon 136.1 mil millones de metros cúbicos de agua para generar 26.4 TWh, lo que representa el 11.3 % de la producción de energía eléctrica en México.

La relación entre la cantidad de agua solicitada para uso consuntivo y la disponible se conoce como grado de presión sobre el recurso, si este grado de presión es mayor o igual al 40 % se considera que se está ejerciendo una fuerte presión sobre el recurso. A nivel nacional el valor del grado de presión es 17.5 % y es

considerado como moderado. Sin embargo, la zona centro, norte y noroeste del país ejercen mayor presión [CONAGUA, 2014].

Contaminación

Un contaminante es una sustancia que no pertenece al entorno o que sobrepasa las cantidades normales en que debería estar. Los contaminantes ponen en riesgo el equilibrio de un sistema, por ejemplo, un cuerpo acuático, terrestre o el mismo aire. La presencia de contaminantes pone en riesgo la salud e incluso la existencia de una especie.

Debido al desarrollo industrial y crecimiento poblacional la humanidad genera una cantidad de desechos que supera la capacidad de reciclaje de la naturaleza, lo que dificulta su eliminación y sólo provoca una acumulación de sustancias nocivas, pero el vehículo más frecuente y letal de los contaminantes es el agua, debido a que al tener contaminantes disueltos, éstos llegan a las plantas y después a los animales cuando éstos ingieren las plantas [Li y Bai, 2005].

Tipos de contaminantes

Los contaminantes se clasifican con base en su origen y naturaleza, los que se generan en las ciudades como producto de las actividades cotidianas humanas como consumo de alimentos, uso de aparatos, envases, etc., son conocidos como residuos sólidos urbanos y contaminan atrayendo fauna nociva, olores desagradables y contaminación visual. Los residuos orgánicos son restos de comida, animales, plantas, etc., estos contaminantes suelen provocar aparición de microorganismos, que si están presentes en alimentos y aguas de consumo humano pueden ser nocivos a la salud [Nebel y Wright, 1999].

Como contaminantes más peligrosos están sustancias químicas que pueden estar presentes en el aire como la contaminación atmosférica generada por gases de combustión u otros gases derivados de la industria. En el agua principalmente están

presentes sales, disolventes o metales pesados provenientes principalmente de las fábricas como desechos en procesos químicos importantes [Crini, 2005].

Metales pesados

Los metales pesados son elementos químicos con una densidad mayor o igual a 5 g/cm³ y se consideran tóxicos cuando la presencia en un organismo vivo excede las cantidades naturales, haciendo casi imposible que el cuerpo los metabolice, por lo que tienden a acumularse. Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, fundidoras, etc., contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, cadmio, cinc, mercurio, plata, níquel y arsénico son altamente tóxicas para la flora y fauna terrestres y acuáticas. Los metales pesados pueden incorporarse a un organismo vivo a través de los alimentos, el agua, el aire o la adsorción a través de la piel cuando entran en contacto los seres vivos con productos de agricultura, productos farmacéuticos o industriales [Li y Bai, 2005].

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental (NOM-003-SEMARNAT-1997) consideran metales contaminantes del agua (en orden de importancia por su abundancia) a:

- Aluminio, plata, cadmio, arsénico, cobre, hierro, mercurio, cobalto, vanadio, manganeso, níquel, cinc, magnesio, antimonio, cromo, selenio, titanio, berilio, estaño, boro, molibdeno, tungsteno, germanio, bismuto, plomo y telurio.

Es por esta razón que han surgido nuevas agencias y organizaciones para la protección del agua, quienes establecen normas que indican los parámetros que se deben cumplir para su uso y descarga.

Parámetros máximos permitidos que debe cumplir el agua según su uso y de acuerdo con los distintos grupos normativos.

Sustancia	México mg/L	Estados Unidos mg/L	Canadá mg/L	U.E. mg/L	O.M.S. mg/L
Arsénico	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Cadmio	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005
Cromo	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Mercurio	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Plomo	0.025	0.05	0.05	0.05	0.05

Tabla 1. Parámetros máximos permisibles de metales en agua.

Adaptado de Van der Leeden et. al., 1990 y Diario Oficial de la Federación, 1994.

O.M.S. Organización Mundial de la Salud

U.E. Unión Europea

En general la toxicidad de los metales está basada en su habilidad para formar complejos con ligandos orgánicos, provocando desnaturalización de las proteínas, disyunción de membranas celulares y descomposición de algunos metabolitos. Los metales pesados al ser ingeridos por el hombre en el agua y alimentos contaminados provocan ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia y hasta la muerte [Li y Bai, 2005].

Métodos de eliminación de contaminantes

Los métodos de tratamiento de aguas se clasifican en 3 tipos. Los primarios se utilizan para separación física, los secundarios se refieren al tratamiento de tipo biológico y los terciarios, son tratamientos más específicos para eliminación de iones metálicos, potabilización, etc.

Las tecnologías utilizadas para la eliminación de metales pesados presentes en efluentes industriales se basan generalmente en métodos de transferencia de masa

líquido-sólido como precipitación, seguida de oxidación y concentración de las especies de interés. La formación de precipitados metálicos es relativamente sencilla debido a la baja solubilidad de muchas de sus sales [*Palma, 2013*].

Precipitación

El método de precipitación, como todos los métodos de eliminación de contaminantes metálicos, es un método terciario utilizado en el proceso de depuración de aguas. Este método consiste en transformar los iones metálicos disueltos, en formas insolubles agregando sosa o cal para generar los hidróxidos o carbonatos correspondientes para que después sean filtrados o floculados. En este método intervienen diversos factores que facilitan o complican la formación de los productos insolubles, como el producto de solubilidad del complejo metálico, el pH óptimo de precipitación, la concentración del ion metálico y la concentración del ion complejante.

Recuperación con disolventes

La recuperación con disolventes es una forma de eliminar metales pesados de grandes efluentes de agua que se mezclan con volúmenes grandes de disolventes orgánicos no polares para formar complejos que son insolubles en agua en las condiciones en que se tiene el efluente contaminado, estos complejos quedan contenidos en la fase orgánica y posteriormente se recuperan con otro volumen de agua (extractante) para dejar libre de contaminantes a la fase orgánica y se pueda reutilizar. Esta técnica es muy selectiva, ya que se retiran iones específicos según el disolvente que se use y se utiliza en volúmenes de agua con altas concentraciones de contaminantes. Las desventajas de la técnica es el costo que implica el uso de cantidades tan altas de disolventes orgánicos y las pérdidas del mismo disolvente debido a las altas presiones de vapor que presentan [*Martell, 2008*].

Tecnologías de membranas

Una membrana es un material capaz de separar sustancias en función de sus propiedades físicas, principalmente tamaño de la molécula presente en el efluente y en función también del tamaño de poro de la membrana. Las membranas funcionan mediante el empleo de una fuerza directora y una diferencia de presión, es de esta manera que se retienen los metales. La tecnología de membranas no requiere más cantidad de aditivos químicos, sin embargo, estas membranas aún tienen altos costos de fabricación.

Intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico se basa en el principio de cambiar un ion por otro por interacciones electrostáticas, este intercambio se realiza sobre la superficie de un sólido, en la naturaleza este proceso se lleva a cabo en el trayecto subterráneo del agua donde entra en contacto con minerales que tienen la capacidad de sustituir iones presentes en el agua como sales disueltas. De manera artificial existen las resinas de intercambio donde los iones sujetos a la superficie de la membrana deben ser lábiles para que fácilmente sean intercambiados por los iones que contaminan el agua siempre que se mantenga la carga. La fuerza de los enlaces iónicos depende de la valencia, tamaño del ion y su hidratación, siendo más retenidos los de menor radio hidratado o mayor posibilidad de pérdida de agua, además de que se sabe que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional al radio iónico. Este proceso es rápido y reversible.

Adsorción

La adsorción es un proceso en donde moléculas son retenidas en la superficie de un material, este fenómeno de adsorción puede clasificarse en 3 tipos con base en la atracción entre la molécula y el adsorbente que puede ser de tipo eléctrico, Van der Waals o de naturaleza química. La adsorción debida a fuerzas electrostáticas es el principio del intercambio iónico, la que involucra fuerzas de Van der Waals se

conoce como adsorción física y en ésta la molécula sujeta a la superficie no está fija, sino libre y puede moverse a lo largo de la interfase. Cuando el adsorbato sufre una interacción química el fenómeno se llama quimisorción y presenta energías de unión muy elevadas del orden de un enlace químico y suele ser una adsorción que se da a temperaturas elevadas. Por este medio se eliminan metales pesados que se hacen pasar por adsorbentes eliminando así los contaminantes del agua.

Electrólisis

Es un proceso que separa componentes de una muestra por medio de electricidad. Se aplica una corriente eléctrica continua mediante dos electrodos que se sumergen en la disolución, cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta promoviendo así que los metales pesados como iones migren hacia uno de los electrodos y puedan depositarse para posteriormente recibir el tratamiento químico adecuado y poder ser reutilizados [Valcárcel y Gómez, 1988].

Cadmio

Propiedades

El cadmio es un elemento metálico blanco plateado, dúctil, es más blando que el zinc pero más duro que el estaño. Se encuentra en el bloque d debido a que presenta orbitales d parcialmente llenos, tiene el número atómico 48, es uno de los elementos de transición del grupo 12, su masa atómica es 112.4 g/mol, su densidad relativa es 8.65 g/mL a 20 °C, su punto de fusión es de 320.9 °C y de ebullición de 765 °C. El cadmio es divalente en todos sus compuestos estables.

El radio medio del cadmio es 1.5 pm, su radio de Bohr es de 1.1 pm, su radio de Van der Waals es de 1.8 pm. El cadmio tiene un total de 48 electrones, 2 en la primera capa, 8 en la segunda, 18 en la tercera, al igual que en la cuarta y 2 en la quinta.

Fue descubierto en 1817 por el químico alemán Friedrich Stromeyer, en las incrustaciones de los hornos de zinc. Este elemento ocupa el lugar 65 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre [Luna, 2008].

Toxicidad

El cadmio entra en el ambiente principalmente por el suelo, a donde llega en forma de estiércol o pesticida. Del suelo al humano o animales llega por medio de los alimentos contaminados. Otras razones por las que las personas se exponen a altas concentraciones de cadmio pueden ser vivir cerca de los vertederos de residuos peligrosos o refinerías de metales [SEMARNAT, 2014].

Después de ser ingerido o respirado, el cadmio es transportado hacia el hígado por la sangre, allí es unido a proteínas para formar complejos que son transportados hacia los riñones, donde se acumula y provoca daños en el mecanismo de filtración. Esto provoca excreción de azúcares y proteínas esenciales del cuerpo dañando así a los riñones.

Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados por el cadmio son:

- Diarreas, dolor de estómago y vómitos severos,
- Fractura de huesos,
- Fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad,
- Daño al sistema nervioso central,
- Daño al sistema inmune,
- Desórdenes psicológicos,
- Posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer.

En trabajadores de fábricas donde la concentración de cadmio es alta se han observado daños severos a los pulmones como enfisema o incluso cáncer de pulmón.

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 establece los límites máximos de metales pesados en aguas residuales.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Grasas y Aceites	50	75	100
Sólidos Sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Tabla 2. Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales.

Aplicaciones industriales

Aproximadamente tres cuartas partes del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías, otra parte importante se emplea en galvanoplastia y algunas sales se emplean como pigmentos. Por ejemplo, el sulfuro de cadmio se emplea como pigmento amarillo. Debido a su bajo coeficiente de fricción y muy buena resistencia a la fatiga, se emplea en aleaciones para cojinetes, muchos tipos de soldaduras contienen cadmio, en barras de control en fisión nuclear. Algunos compuestos fosforescentes de cadmio se emplean en televisores. Se emplea en algunos semiconductores y algunos compuestos de cadmio se emplean como estabilizantes de plásticos como el PVC, se aplica también como pigmento en la fabricación de pintura, como el acrílico, óleo, etc. [Pérez y Azcona, 2012].

Fuentes de contaminación

Grandes cantidades de cadmio son liberadas al ambiente de forma natural, cerca de 25 000 toneladas por año, la mitad de esto es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas y una pequeña parte es liberada debido a fuegos forestales y erupciones volcánicas. El resto es liberado por las actividades humanas como la producción de zinc, minerales de fosfato, bioindustrias de estiércol, quema de residuos urbanos y combustibles fósiles [Pérez y Azcona, 2012].

Otra forma muy común de intoxicarse con cadmio es por medio del tabaco, la gente fumadora está expuesta a las cantidades de metal que contienen los cigarrillos.

Biosorción

La biosorción de metales pesados es un proceso en donde se utiliza biomasa viva o muerta para retirar o inmovilizar los iones metálicos presentes en un medio líquido o sólido. Los microorganismos y sus productos pueden ser bioacumuladores muy eficientes de metales solubles o incluso en partículas cuando se encuentran en concentraciones bajas, sin embargo, para el caso particular del cadmio, al no tener una actividad biológica conocida puede provocar inactivación o intoxicación de los microorganismos encargados de eliminar el metal. El uso de biomasa muerta o productos derivados de ella elimina el problema de la toxicidad originada por exceso de metal y uso de condiciones adversas de trabajo, por otro lado es un proceso factible y económico, ya que generalmente se utilizan desperdicios en este tipo de tratamientos [Crini, 2005].

El proceso involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas. El sorbente debe tener una alta afinidad hacia el compuesto que va a ser sorbido, el cual se ve atraído hacia el sólido y es fijado a la superficie por diferentes mecanismos. Este proceso se repite hasta que se logra un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sorbente. Este equilibrio está descrito por la afinidad entre el sorbente y el sorbato [Evans et al, 2002].

Características de los biosorbentes

Un biosorbente es un material que usa como materia prima productos orgánicos, un biosorbente tiene como característica principal una alta afinidad a secuestrar agentes contaminantes, esta afinidad generalmente no la tiene el producto orgánico por sí mismo, ya que la biomasa seca al entrar en contacto con el agua puede hincharse y romperse. Las características principales que debe tener un material biosorbente son dureza, porosidad, tamaño adecuado de partícula y un amplio intervalo de temperatura y pH en el que pueda llevar a cabo su función como adsorbente [Crini, 2005].

Los criterios para escoger a un producto natural para generar un biosorbente son:

- Captura eficiente y rápida
- Producido a bajo costo
- Tener características físicas para ser usado en flujo continuo
- Selectivo
- No dependencia de la concentración de los tóxicos
- Regenerable

Mecanismos de biosorción

Los diferentes mecanismos fisicoquímicos que hacen posible la biosorción dependen de diversos factores externos como el tipo de partículas, carga y principalmente depende del grupo funcional en donde se lleva a cabo la sorción. Dentro de los principales mecanismos están la adsorción, intercambio iónico, complejación, atrapamiento físico de partículas precipitadas en la biomasa, transporte activo de los iones metálicos a través de la pared celular del biosorbente e ingestión de partículas por un mecanismo de pinocitosis. Los dos últimos mecanismos están presentes únicamente en biomasa viva, sin embargo, el resto pueden llevarse a cabo por biomasa muerta [Becker et al, 2000].

En trabajos previos se ha determinado que algunos radionúclidos presentes en ambientes acuáticos pueden ser absorbidos por microorganismos vivos o muertos, es decir la capacidad de retención de las células no depende de las funciones

vitales que desempeñe. También se ha detectado que los polisacáridos tienen una afinidad particular por los iones divalentes, intercambiando a éstos por elementos que componen al polisacárido o formando complejos con las cargas negativas de los azúcares, uniéndose a átomos de oxígeno cargados negativamente [Crini, 2005].

Ventajas del proceso de biosorción

Como ventajas del uso de biosorbentes en la remoción de metales pesados están el hecho de ser una operación simple, en donde sólo se trata de poner en contacto la biomasa con los iones metálicos, este proceso es además rápido, generalmente el proceso de biosorción suele llevarse a cabo en los primeros 5 minutos que están en contacto el contaminante con el adsorbente. Existe la posibilidad de recuperar los metales por medio de la desorción, donde la biomasa libera al medio los iones metálicos logrando la recuperación de los metales y de la biomasa probablemente, y finalmente los bajos costos de operación, ya que se usa materia prima que en otros procesos es considerada un desecho [Dzul et al, 2001].

Quitano

El quitano es un polisacárido constituido por unidades D-glucosamina unidas por enlaces β (1-4). Frecuentemente se comercializa en forma de polvo u hojuelas, es soluble en medios ácidos, lo que le confiere maleabilidad con una gran variedad de aplicaciones en alimentos, medicinas, tratamiento de aguas residuales, en la industria textil y cosmética [Way et al, 1993].

Una de las principales características del quitano es su grado de desacetilación, éste es el que determina el tipo de aplicación que puede desempeñar el quitano, es por ello que se ha puesto especial énfasis en su determinación, usando

titulaciones ácido-base, espectroscopía UV e infrarrojo y resonancia magnética nuclear [Ng et al, 2002].

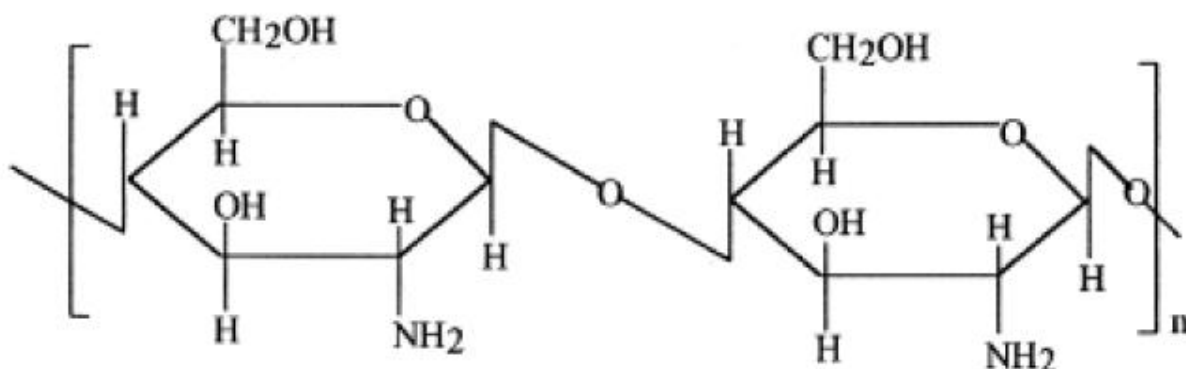


Ilustración 1. Estructura del biopolímero de quitosano

Procedencia

El quitosano se obtiene por desacetilación de la quitina con altas concentraciones de álcali y altas temperaturas. Desde el punto de vista químico el proceso de obtención de quitosano es simple aunque el tratamiento en medio alcalino tan concentrado implica riesgos al personal que labora en planta, así como daños al medio ambiente [Majeti y Ravi, 2000].

La quitina es producida por una gran variedad de organismos como hongos e insectos, pero es particularmente importante como constituyente de artrópodos en exoesqueletos. La quitina es un polisacárido de N-acetil glucosamina y es el segundo polímero más abundante después de la celulosa [Inoue et al, 1993].

La quitina se obtiene principalmente de desechos de caparzones de cangrejos, camarones y langostas, ya que son las únicas fuentes capaces de generar cantidades que puedan respaldar la industria comercial de la quitina. Los caparzones de los crustáceos están formados en un 30-40 % de proteína, 30-50 % de carbonatos y 20-30 % de quitina, de donde la quitina es extraída en 3 principales pasos:

- Desproteínización: Consiste en separar la proteína, se hace con una solución diluida de NaOH (1-10 %) a temperaturas de entre 65 y 100 °C.
- Desmineralización: Se separa el carbonato de calcio con ácido clorhídrico diluido a temperatura ambiente.
- Decoloración: Se remueven los pigmentos con disolventes orgánicos o agentes blanqueadores como hipoclorito de sodio.

Aplicaciones

Debido a las características como biocompatibilidad y ausencia de toxicidad, se ha despertado el interés por el quitosano en distintas áreas de la ciencia [Ng *et al*, 2002], por ejemplo:

- Medicina: Se ha utilizado como cicatrizante, hemostático, anticolesterolémico y formador de sistemas para la liberación controlada de fármacos.
- Ingeniería de tejidos: Las personas que han sufrido pérdidas extensas de piel, generalmente en incendios, se encuentran en peligro de sucumbir a la infección o pérdida severa de líquidos. Los pacientes a menudo deben hacer frente a los problemas de rehabilitación derivados de profundas cicatrices deformantes y contracturas incapacitantes. Se ha estudiado el efecto del tratamiento con quitosano y solución salina en la curación de las heridas y la fibroplasia realizada por inserciones de bisturí en la piel y del tejido subcutáneo en la superficie abdominal de perros. También se ha empleado en el diseño de piel artificial de uso crónico aplicable a largo plazo, centrándose en una membrana no antigénica, que actúa como una plantilla para la síntesis biodegradable de tejido neodérmico. El quitosano, con características estructurales similares a la glucosamina es considerado para el desarrollo de sustrato para reemplazar la piel.

- **Farmacéutica:** El quitosano es un polímero natural, candidato ideal para formulaciones de liberación controlada de fármacos. Fármacos covalentemente unidos a polímeros biodegradables o dispersos en una matriz polimérica de macromoléculas, pueden ser liberados por la degradación del polímero. Moléculas terapéuticas y complejos formados por polímeros, también pueden ser liberados a partir de geles por difusión. El quitosano no es tóxico y es fácilmente bioabsorbible y tiene la capacidad de formar geles a bajos niveles de pH. Por otra parte el quitosano tiene actividad antiácida y antiulcerosa, esto impide o debilita la irritación en el estómago provocada por fármacos. Formulaciones con quitosano como matriz parecen flotar y gradualmente se hinchan en un medio ácido.
- **Alimentos:** Gran parte del empleo del quitosano, quitina y sus derivados, proviene de la actividad antimicrobiana que presentan y se emplean de diversas formas; la quitina ha sido estudiada como agente antimicrobiano en productos agrícolas y productos alimenticios; la quitina y el quitosano han sido estudiados para la clarificación y la desacidificación de los jugos de frutas, para la recuperación de materiales sólidos a partir de desechos de procesamiento de alimentos y del agua, en la coagulación y floculación de sustancias en las aguas residuales de procesamiento de alimentos. El quitosano se ha aplicado para la recuperación de la proteína y la grasa de suero de queso y por sus propiedades antioxidantes se ha empleado como aditivo en distintos tipos de alimentos.
- **Cosmética:** Usualmente los ácidos orgánicos son empleados como disolventes en aplicaciones cosméticas. El quitosano es catiónico y llega a ser viscoso al ser neutralizado con ácido, esto facilita su interacción con agentes comunes de la piel y el cabello. La quitina y el quitosano son fungistáticos y fungicidas naturales. El quitosano es biológicamente compatible con componentes biológicos activos incorporados en productos cosméticos. Composiciones de quitosano o

quitosano-alginato en el intervalo de 1-10 μm pueden formar microcápsulas que pueden almacenar compuestos hidrofóbicos encontrados ampliamente en aplicaciones cosméticas. La quitina, el quitosano y sus derivados pueden ser empleados en áreas de la industria cosmética tales como cuidado de la piel, cuidado del cabello y cuidado bucal.

- Agricultura: La quitina y el quitosano son efectivos en el control de enfermedades y plagas vegetales. Sus mecanismos de acción están vinculados a su estructura química. Pueden actuar sobre el microorganismo patógeno o inducir mecanismos defensivos en las plantas contra varias enfermedades vegetales antes y después de la cosecha. La adición de quitina y sus derivados al suelo favorece el crecimiento y la actividad de muchos microorganismos quinolíticos por un efecto sinérgico. Estos constituyen controles biológicos al ser enemigos naturales de muchos agentes causales de enfermedades y plagas vegetales.
- Tratamiento de aguas: Entre los principales usos de la quitina y el quitosano en esta área se encuentran: coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad, floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites. Captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas.

A pesar de las potenciales aplicaciones de la quitina y el quitosano en distintos campos como la ingeniería de tejidos, aún en procesos de obtención con varios ciclos de álcali suelen obtenerse biopolímeros con resina residual, por lo que el empleo de estos materiales se encuentra restringido en distintos países debido a posibles reacciones alérgicas [Majeti y Ravi, 2000].

Remoción de iones metálicos con quitosano

Actualmente existen diversos estudios en los que se plantean los posibles sitios en que un metal divalente puede enlazarse a la estructura del quitosano, se ha encontrado que existen tres maneras en las que puede ocurrir la interacción. Una manera es cuando el metal forma enlaces con dos grupos amino distintos, otra es que el metal forme un enlace con un grupo amino de una de las cadenas de la estructura y otro enlace con un oxígeno de otra cadena de quitosano, finalmente la tercera manera es que el metal forme dos enlaces con oxígenos en distintas cadenas [Rinaudo, 2006].

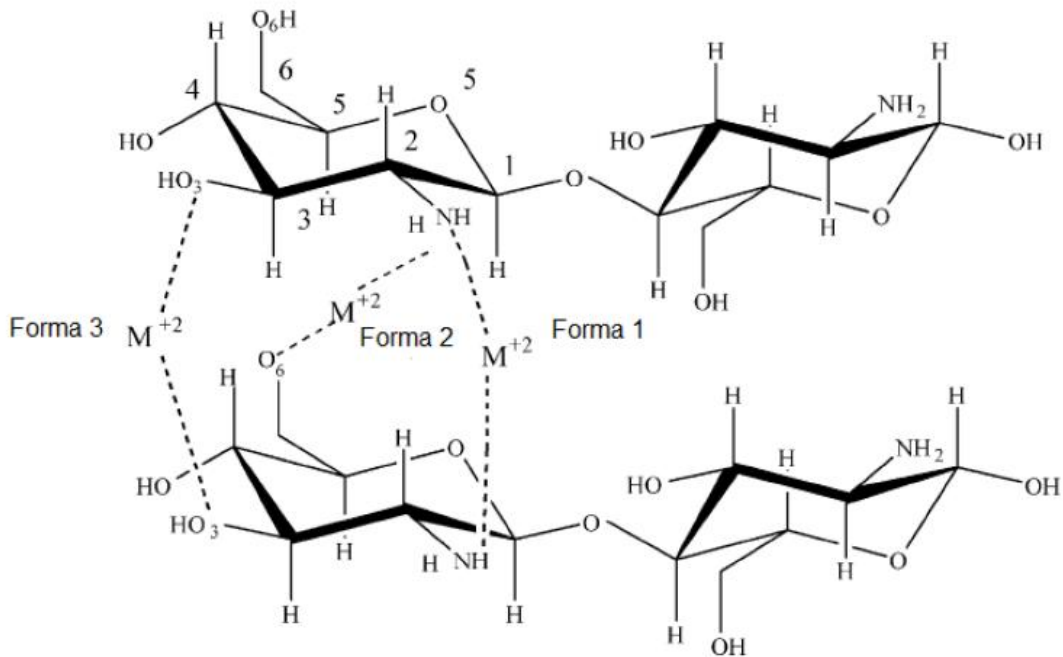


Ilustración 2. Estructura y posible mecanismo de quelación del quitosano

A las conclusiones a las que se han llegado es que los grupos amino de la cadena son los más indicados para la unión con iones metálicos [Rivera, 2013].

Fundamentos de adsorción

La adsorción es la acumulación de una sustancia sobre una interfase como resultado del campo de fuerzas en la superficie del adsorbato y el adsorbente, de estos campos depende la afinidad del material por el adsorbato. El proceso de adsorción se diferencia de la absorción por 2 puntos principales, el primero consiste en el nivel al que se fija el contaminante, en la adsorción éste se queda adherido a la superficie y en la absorción la sustancia penetra al material sólido, el segundo punto es la reversibilidad, la adsorción es un proceso irreversible, en cambio la absorción puede ser reversible.

Existen dos tipos principales de adsorción: física y química. La adsorción física es no-específica, rápida y reversible. El adsorbato se une a la superficie solamente por fuerzas de Van der Waals (fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas de la polarización, con la participación de dipolos inducidos). La adsorción química es específica e implica la formación de un compuesto de dos dimensiones, como por ejemplo, cuando gases entran en contacto con superficies metálicas limpias [Rivera, 2013].

Isotermas de adsorción

Existen diversos métodos para la cuantificación experimental de la biosorción. Las isotermas son las que han tomado mayor importancia por el buen control de sus variables. La expresión gráfica de la isoterma es la manera de expresar la captura por el biosorbente en mg/g o mg/mol contra la concentración residual del sorbato en mg/L. Gráficamente se obtiene una línea hiperbólica que muestra el momento en que el sorbente llega a una completa saturación alcanzando un valor máximo de sorción y posteriormente este valor se mantiene constante.

A medida que la temperatura aumenta, la cantidad de sustancia adsorbida disminuye, ya que los procesos de adsorción son exotérmicos. El máximo valor de captura es un dato que caracteriza al material, si la isoterma tiene una pendiente alta, aún a bajas concentraciones de sorbato, nos habla de una elevada afinidad de

la biomasa por los iones metálicos. Existen distintos modelos de isothermas de adsorción altamente aceptados como el modelo de Langmuir y Freundlich.

Modelo de Langmuir

Es uno de los modelos teóricos más usados y más simples, fue propuesto para procesos entre gases y sólidos, en este modelo se parte de la idea de que la superficie del sólido tiene sitios, todos equivalentes que pueden ser ocupados por las moléculas del adsorbato, las cuales no interactúan entre ellas ni se mueven por la interfase [Ng et al, 2002]. Ya que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la superficie puede dividirse en dos partes, de tal manera que la velocidad a la cual las moléculas chocan con la superficie se equilibra exactamente con la velocidad a la que las moléculas se liberan 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 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:

$$v_a = k_a C_e (1 - q_e)$$

Donde k_a es una constante 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.

$$v_d = k_d q_e$$

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:

$$k_a C_e (1 - q_e) = k_d q_e$$

Reagrupando términos se tiene:

$$\frac{q_e}{1 - q_e} = \frac{k_a}{k_d} C_e$$

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

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La fracción de superficie cubierta se denomina cobertura y relaciona la cantidad de sitios activos ocupados con respecto a los centros activos totales, de ahí que:

$$q_e = \frac{q_e}{q_L}$$

Si se combinan las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{C_e}{q_L}$$

Otra forma de linealizar la isoterma es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e$$

dónde: q_e = concentración de analito adsorbido en el adsorbente (mmol/g)

C_e = Concentración del analito en solución al equilibrio (mmol/L)

K_L = Cte. de equilibrio de Langmuir

q_L = Cte de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción

De la ecuación anterior, si se grafica C_e/q_e contra C_e se obtiene una línea recta con pendiente q_L/K_L y ordenada al origen $1/K_L$. El inverso de la pendiente es la capacidad de adsorción o la capacidad de la monocapa y K_L es la constante de Langmuir.

Modelo de Freundlich

Este modelo de adsorción asume que el proceso ocurre en superficies heterogéneas y es ampliamente usado en procesos de fijación de metales pesados. Es representado por una ecuación empírica en donde sus constantes no tienen una interpretación física y es de la forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Dónde K_F es la constante de Freundlich y $1/n$ es el exponente de Freundlich, que se pueden obtener por medio de la ecuación lineal [Ng, 2002].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

Si se grafica $\ln(q_e)$ contra $\ln(C_e)$, se obtiene una recta con ordenada al origen $\ln(K_F)$ y pendiente $1/n$, siendo K_F una constante relacionada con la capacidad de adsorción y n un parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción.

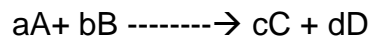
Cuando se obtiene un valor de $1/n$ en un intervalo de 0.1 a 1.0, la adsorción es favorable.

Cinética química

El estudio de cinética química se hace para conocer la velocidad en que reaccionan 2 o más sustancias, para el caso de la sorción del cadmio con el quitosano se emplea el estudio para conocer el tiempo en el cual se llega al equilibrio. La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos (a mayor número de partículas en una unidad de volumen mayor será la frecuencia de las colisiones), temperatura o presencia de catalizadores. Para reacciones más complejas puede también influir la concentración de uno o varios productos formados.

Ley de velocidad

La ley de velocidad se basa en el principio de que a medida que avanza la reacción la concentración de los reactivos va disminuyendo y la de los productos va aumentando, con base en este principio se puede establecer la ley de velocidad para la reacción:



la ley de velocidad tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = K[A]^x[B]^y$$

Donde x y y se determinan experimentalmente y cada uno es el orden de reacción de esa especie, la suma de x y y se conoce como orden de reacción global. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos y no de los productos [Avery, 1982].

Modelos cinéticos de adsorción

Ecuación de primer orden

Las reacciones de primer orden son aquellas cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia.

Para una reacción del tipo:



La velocidad se define como:

$$Velocidad = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]$$

Ecuación de segundo orden

Las reacciones de segundo orden son aquellas en donde la velocidad depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia, para la reacción:



La velocidad está dada por:

$$Velocidad = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]^2$$

Polarografía

Principios de polarografía clásica

La polarografía clásica se refiere a la técnica que realiza un análisis electroquímico de barrido lineal que emplea un electrodo de gota de mercurio, en donde el potencial eléctrico varía linealmente en función del tiempo y se obtiene una gráfica de intensidad de corriente en función del potencial aplicado. Esta técnica permite estudiar fenómenos físico-químicos analizando así elementos metálicos en hasta 0.1 ppm. La principal ventaja de esta técnica es la frecuente renovación de la superficie de contacto al caer una nueva gota de mercurio, de forma que sea cual sea la concentración de metales reducidos disueltos en el mercurio nunca será significativa. El electrodo de gota de mercurio muestra un elevado sobrepotencial

con respecto a la reducción del protón, lo que hace accesible la polarografía para el estudio de muchos iones metálicos con potenciales de reducción de hasta -2.0 V con respecto al electrodo saturado de calomel (ECS).

La mayoría de los cationes metálicos se reducen en el electrodo de gota de mercurio, incluso los metales alcalinos y alcalinotérreos se reducen, a condición de que el electrolito soporte no reaccione a los elevados potenciales requeridos; en este caso se emplean haluros como electrolito soporte debido a sus elevados potenciales de reducción.

La determinación polarográfica de cationes depende del electrolito soporte que se utiliza, y para ayudar a la selección, se utilizan recopilaciones de datos de potenciales de semionda.

La elección adecuada del anión exalta a menudo la selectividad del método, por ejemplo, con cloruro de potasio como electrolito soporte, las ondas del hierro (III) y del cobre (II) interfieren entre sí; en un medio de fluoruros, sin embargo, el potencial de semionda del primero se desplaza unos -0.5 V, mientras que el último se altera sólo unas centésimas de voltio. La presencia de fluoruros da lugar por tanto a la aparición de ondas bien separadas de los dos iones.

Polarografía diferencial de pulsos

La polarografía diferencial de pulsos es una técnica mediante la cual un pulso de altura fija aplicado al final de la vida de cada gota se superpone a una rampa de incremento lineal de corriente directa. El flujo de corriente se mide justo antes de la aplicación del pulso y antes de la caída de la gota. La diferencia entre estas dos corrientes se mide y se representa en el registrador; dicha señal diferencial proporciona una curva que se aproxima a la derivada de la onda polarográfica, obteniendo un pico cuyo potencial máximo es equivalente a:

$$E_{1/2} - DE/2$$

dónde DE es la altura del pulso.

La altura del pico es directamente proporcional a la concentración a velocidad de barrido y altura de pulso constante. Esta técnica es muy sensible (pueden determinarse concentraciones del orden de 10^{-7} M) y proporciona mejor resolución entre ondas poco espaciadas [Skoog, 1995].

METODOLOGÍA

Reactivos

- Hidróxido de sodio en lentejas marca J. T. Baker, pureza 98 %
- Ácido clorhídrico marca J.T. Baker al 36.5-38 %
- Biftalato de potasio marca Merck, pureza 99.8 %
- Carbonato de sodio marca Merck, pureza 99.5 %
- Nitrato de cadmio tetrahidratado marca Mallinckrodt
- Nitrato de potasio marca PQF
- Nitrógeno marca PRAXAIR. 5.0 Ultra Alta Pureza

Biomasa

- Quitosano (polvo) de alta densidad marca América Alimentos, pureza grado industrial. Lote K1202029

Material

- Material común de laboratorio

Equipo

- pHmetro marca Metrohm, modelo 620
- Polarógrafo marca EG y G, modelo 174 A
- Equipo para determinación de potencial zeta marca Zeta meter, modelo 3.0+
- Espectrofotómetro de FTIR (Infrarrojo por transformada de Fourier por sus siglas en inglés) Spectrum 400 marca PERKIN ELMER
- Multiagitador marca Lab-Line, modelo LR19314

Preparación de disoluciones

- La disolución madre de cadmio que se utilizó en los experimentos se preparó con 1.372 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aforados a 100 mL con agua destilada. Para obtener una concentración de 2 500 ppm.
- La solución titulante de ácido clorhídrico se hizo adicionando 2 mL de HCl al 36 % en un volumen de agua suficiente para completar 100 mL.
- Para preparar la disolución de NaOH que se utilizó para titular el quitosano se pesaron 1.0096 g que fueron disueltos en agua y posteriormente se aforó a 100 el volumen.
- El electrolito soporte se preparó pesando 2.5275 g de KNO_3 , esta cantidad fue disuelta en un volumen de agua y posteriormente se aforó a 250 mL.

Caracterización del quitosano

La caracterización del quitosano nos permite obtener información acerca de las características de éste, tales como sus grupos funcionales, la acidez y la cantidad (grado de desacetilación) de éstos, así como la carga superficial. El grado de desacetilación nos da información de la estructura y de los sitios disponibles en los que puede sorber a los cationes metálicos. La importancia de determinar la carga superficial del material es conocer si existe cambio en ésta cuando se ha fijado el cadmio, esta información aunada al conocimiento de los grupos funcionales que

están presentes en el quitosano nos podrá dar información acerca del mecanismo por el cual se lleva a cabo la sorción.

Propiedades ácido-base

Titulación de quitosano con NaOH (0.2524 M)

Se realizó la titulación de aproximadamente 0.1 g de quitosano suspendido en solución acuosa, dicha solución de manera natural tiene un valor de pH alrededor de 6, a esta disolución le fue ajustado el pH a 2.6 con una solución de HCl 0.1 M, esta suspensión fue titulada con una solución de sosa 0.2524 M, normalizada previamente con biftalato de potasio. La titulación se siguió midiendo el pH y la conductividad y se trabajó por duplicado.

Titulación de quitosano con HCl

Se realizó la titulación de aproximadamente 0.1 g quitosano suspendido en 25 mL de agua a la cual le fue ajustado el pH a 11.65 con una solución de sosa 0.1 M, esta suspensión fue titulada con ácido clorhídrico 0.1895 M, previamente normalizada con carbonato de sodio y se realizó por duplicado. Al igual que en el caso anterior, la titulación se siguió midiendo el pH de la suspensión.

Determinación del grado de desacetilación

El grado de desacetilación nos da el número de grupos amino presentes en el quitosano, ya que los grupos amino son los principales para tener una interacción con los cationes, en este caso específico del cadmio.

Con los datos que se obtienen en las titulaciones ácido-base, se calculan los meq/g que puede sorber el quitosano y posteriormente se determinan los g/eq para

determinar una masa molar específica de un monómero de quitosano, el cálculo se realiza de la siguiente manera:

$$\frac{meq}{g} = (\text{volumen de titulante})(\text{Conc. Titulante}) \left(\frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1}{\text{masa Quitosano}} \right)$$

Determinación del pKa

Para realizar la determinación del pKa del material, se aplicaron los métodos gráficos conocidos a las curvas de titulación obtenidas de los dos experimentos anteriores, así como la determinación del punto de equivalencia por medio de la primera derivada y graficando pH vs el logaritmo de (1-x)/x, para antes del punto de equivalencia, donde x es el avance de la titulación.

Carga superficial

Se determinó la carga superficial del quitosano en función de pH, para lo cual se prepararon suspensiones de 50 mg de quitosano en 25 mL de agua destilada a las cuales se les ajustaron distintos valores de pH desde 3 hasta 10 con ácido clorhídrico y sosa 0.1 M, valores de pH menores a 3 no se trabajaron ya que el quitosano es soluble a este valor de pH. Las muestras se mantuvieron en agitación a 200 rpm durante 1 hora y se midió directamente la carga superficial con el equipo Zeta-meter 3.0+ en función del pH después de la agitación.

La determinación de la carga superficial del quitosano también se realizó graficando los valores de ΔpH (pH de equilibrio menos pH inicial) en función del pH inicial de las suspensiones preparadas.

Determinación de grupos funcionales

Para la identificación de los grupos funcionales presentes en el quitosano se trazó el espectro de FTIR de una muestra de quitosano.

Determinación de cadmio en las soluciones

La determinación de cadmio se realizó por polarografía clásica. La determinación se realizó por relación de intensidades de corriente entre el blanco y las soluciones sometidas al proceso de sorción, sin embargo, es necesario corroborar la respuesta lineal entre intensidad de corriente y concentración. Para corroborar la linealidad entre la intensidad de corriente registrada y la concentración, se trazó una curva de calibración desde 10 hasta 700 ppm de cadmio, la medición de la intensidad de corriente se realizó a un valor de potencial de -500 mV.

El barrido de potencial se realizó de -300 mV a -800 mV y se utilizó como electrolito soporte KNO_3 0.1 M.

Sorción de cadmio con quitosano

Para optimizar la sorción del cadmio sobre el quitosano, se estudió la influencia del pH, de la cantidad de biomasa y de la concentración de catión.

Influencia del pH

Para determinar el valor de pH de máxima fijación del cadmio en el quitosano se preparó una disolución madre de cadmio de 2 500 ppm, de esta disolución madre se tomaron alícuotas de 0.5 mL en aproximadamente 10 mL en un tubo de ensaye grueso, a esta solución se le ajustó el pH entre 3 y 11 variando en 1 unidad aproximadamente, el ajuste de pH se realizó con HCl o NaOH según fuera necesario. En otro tubo de ensaye se pusieron 50 mg de quitosano en aproximadamente 10 mL de agua, a este tubo se le ajustó el mismo pH que a la disolución de Cd, posteriormente se mezclaron las 2 disoluciones, se aforó la mezcla a 25 mL y se mantuvo en agitación durante 1 hora y posteriormente se filtró. El filtrado se analizó por polarografía clásica, en donde a la muestra se le añadieron 10 mL de KNO_3 0.1 M como electrolito soporte y la mezcla se burbujeó con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente que pudiera interferir en la lectura.

Con las concentraciones de cadmio determinadas se calculó el rendimiento de fijación y se trazó la curva de éste en función del pH.

Influencia de la cantidad de biomasa

Para estudiar cuál es la cantidad de biomasa en la cual se lleva a cabo la mejor fijación de 100 ppm de Cd^{2+} , se tomaron alícuotas de la solución madre de cadmio de 2 500 ppm, que se pusieron en un tubo de ensaye grueso con aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó el pH que resultó con mayor fijación en el experimento anterior. En otro tubo se pusieron 50 mg de quitosano con aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó el mismo valor de pH que en el tubo anterior. Posteriormente se mezclaron las 2 disoluciones y se aforó a un volumen de 25 mL, la muestra se puso a agitar por 1 hora a 200 rpm y posteriormente se filtró, el filtrado se analizó por polarografía clásica, en donde a la muestra se le añadieron 10 mL de KNO_3 0.1 M y la mezcla se burbujeó con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente.

Estos experimentos se realizaron con 10, 25, 50, 100, 150, 250 y 500 mg de quitosano.

Influencia de la concentración de catión

Para estudiar la influencia de la concentración de catión metálico se pesaron 50 mg de quitosano en distintos tubos de ensaye, al quitosano se agregaron aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó el pH a 7. En otro tubo de ensaye se agregaron distintas alícuotas de cadmio de la disolución madre de 2 500 ppm de cadmio, al tubo se agregaron aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó a 7 el pH. La disolución de cadmio se mezcló con la suspensión de quitosano y se aforó a un volumen de 25 mL con agua destilada. La mezcla se agitó por 1 hora y posteriormente se filtró, el filtrado se analizó por polarografía clásica, en donde a la muestra se le añadieron 10 mL de KNO_3 0.1 M y la mezcla se burbujeó con nitrógeno para eliminar el oxígeno.

Saturación de quitosano con cadmio

El biopolímero no se pudo llevar a saturación para conocer la capacidad máxima de sorción debido a que si se eleva la concentración de cadmio en más de 700 ppm no es posible ajustar el pH de trabajo en 7, debido a la precipitación del hidróxido de cadmio.

Espectroscopía IR en presencia del cadmio

Para confirmar si la banda presente en $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ [Ramírez, 2002] pertenece a las vibraciones del cadmio ligado al biopolímero, se realizó un experimento en donde se varió la concentración de cadmio. Para ello se pesaron 200 mg de quitosano que se pusieron en suspensión con 10 mL de agua, se hizo por duplicado y se les fue ajustado el pH en 7. Por otro lado en 2 tubos más se pusieron alícuotas de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ que dieran como resultado concentraciones de 700 y 1 500 ppm de Cd con 10 mL de agua destilada, se ajustó el mismo pH que para el quitosano, se mezclaron con el biopolímero y se agitaron por 1 hora a 200 rpm. Después del tiempo se filtraron las muestras y el quitosano recuperado fue analizado por espectroscopía IR.

Carga superficial del quitosano con cadmio sorbido en función de pH

Para determinar la carga superficial del quitosano una vez que ha sorbido al cadmio, se pesaron 50 mg de quitosano en distintos tubos de ensaye gruesos y se adicionaron 10 mL de agua destilada, a la suspensión se le ajustó el pH desde 3 hasta 10 y en tubos diferentes se adicionaron alícuotas de 0.5 mL de Cd^{2+} de 2 500 ppm, se agregaron 10 mL de agua y se ajustó el pH correspondiente. Posteriormente se mezclaron y aforaron a 25 mL y se pusieron a agitar las muestras por 1 hora a 200 rpm, después del tiempo se midió el pH final y se graficó ΔpH vs pH inicial.

Cinética de sorción de cadmio con quitosano

El estudio de cinética se realizó con varios tubos con 100 mg de quitosano que se pusieron en suspensión en 10 mL de agua a los cuales se les ajustó el pH en 7 con soluciones de HCl y NaOH 0.1 M. Por otro lado se adicionaron alícuotas de 0.5 mL de una disolución de cadmio de 2 500 ppm a 14 mL de agua y también se les ajustó el pH en aproximadamente 7, posteriormente se mezclaron las 2 disoluciones y a partir de ese momento se midió el tiempo que estuvieron en contacto desde 1 minuto hasta 4 horas en distintos intervalos de tiempo. En el primer experimento se agitaron a 200 rpm con un agitador orbital. Se tomaron muestras a diferentes tiempos y se analizó el cadmio por polarografía clásica y se graficó el porcentaje de sorción en función del tiempo.

Se realizó un segundo experimento con la misma cantidad de cadmio, de quitosano y al mismo valor de pH y se cambió la forma de agitación, usando un agitador magnético a 300 rpm. También se evaluó la cinética de fijación de cadmio en estas condiciones.

Influencia de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso de sorción, se realizaron estudios de cinética a 26 y 30 °C. Se pesaron 100 mg de quitosano en un tubo de ensaye al cual se le adicionaron 10 mL de agua destilada y se le ajustó un pH de 7, por otro lado se adicionó una alícuota de 0.5 mL de la disolución madre de cadmio para obtener una concentración final de 50 ppm a 14 mL de agua destilada a los que también se les ajustó el pH en 7. S, se sumergieron en un baño de agua a la temperatura correspondiente para templarlos y después se mezclaron midiendo exactamente el tiempo de contacto. Las isotermas se realizaron a distintos intervalos de tiempo desde 15 segundos hasta 20 minutos. Las muestras tomadas se analizaron por polarografía clásica y se graficó el porcentaje de sorción en función del tiempo a las diferentes temperaturas.

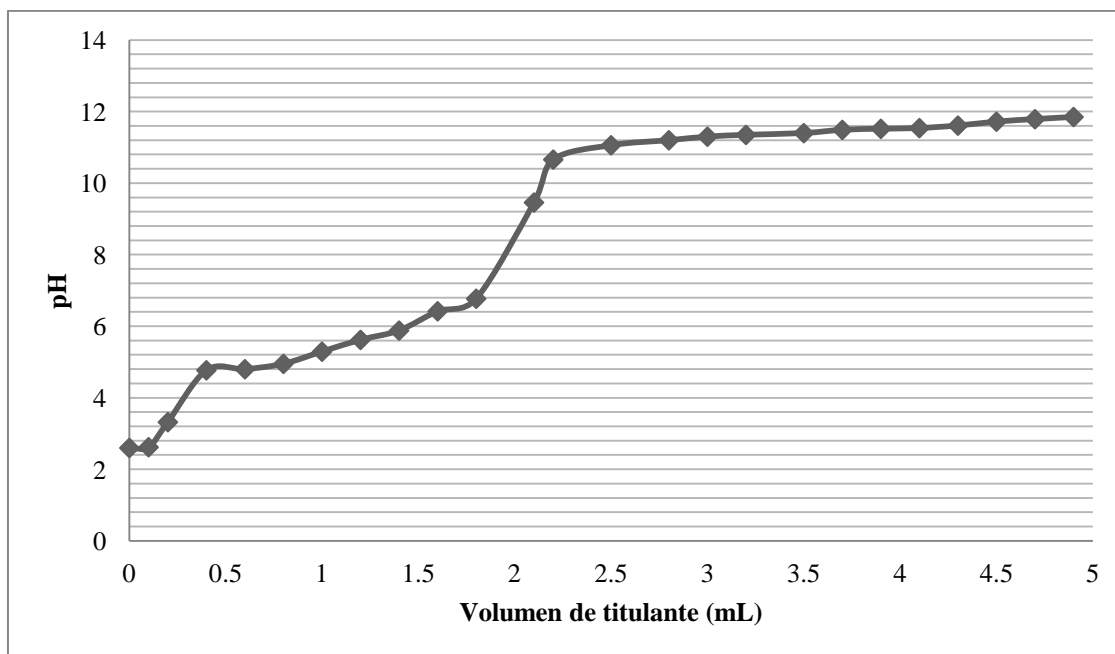
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del quitosano

Propiedades ácido-base

- Titulación de quitosano con NaOH

Los datos obtenidos para la titulación de quitosano con NaOH se presentan en la gráfica 1.



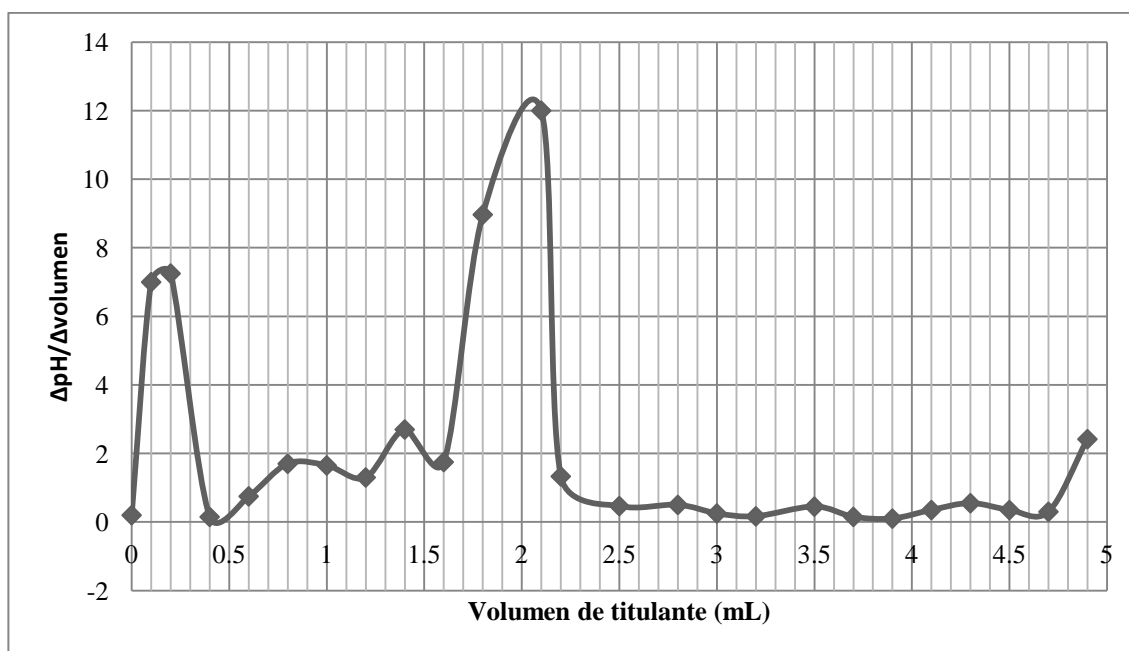
Gráfica 1. Titulación pHmétrica de quitosano con NaOH.

En la gráfica de la titulación de quitosano con NaOH 0.2524 M se observan 2 puntos de equivalencia, el primero en 0.2 mL de titulante, éste corresponde a la

neutralización del exceso de ácido agregado para disolver al quitosano e imponer el pH, el segundo punto de equivalencia en 2.1 mL corresponde a la titulación de los protones de los grupos amino presentes en el biopolímero.

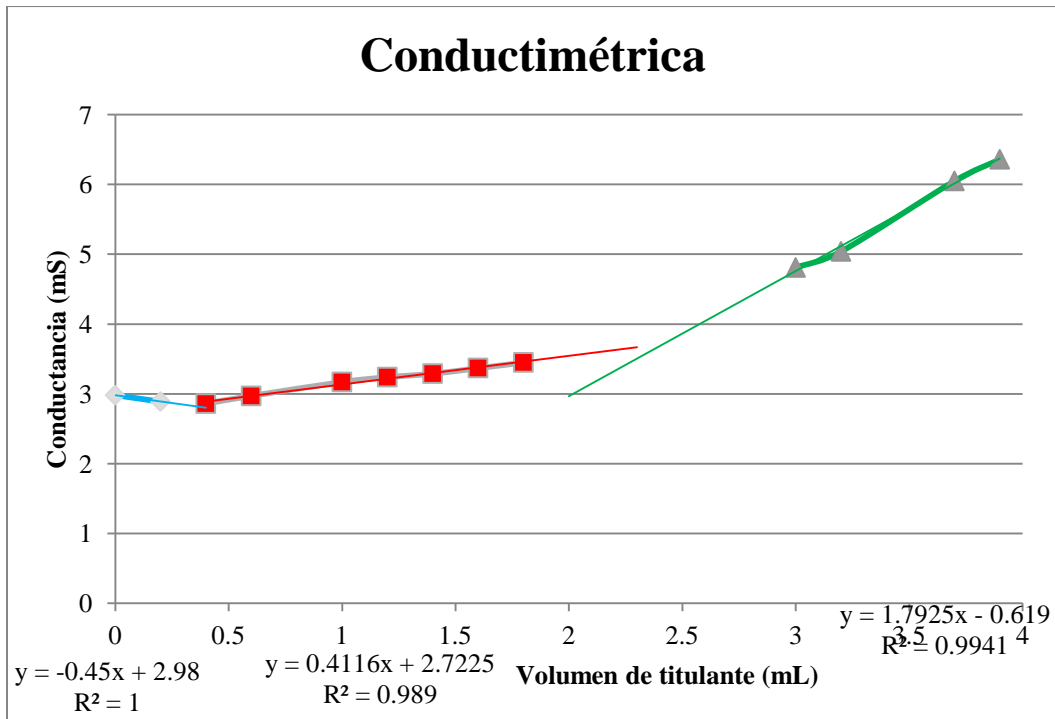
En medio ácido el quitosano se disuelve y los grupos amino presentes se encuentran protonados, la cantidad de sosa empleada es la cantidad requerida para desprotonar esos grupos amino.

En la gráfica 2 se expresa la primera derivada de la titulación pHmétrica en función del volumen de titulante, en donde los puntos máximos corresponden al volumen de los puntos de equivalencia de la titulación.



Gráfica 2. Primera derivada de la titulación pHmétrica de quitosano con NaOH.

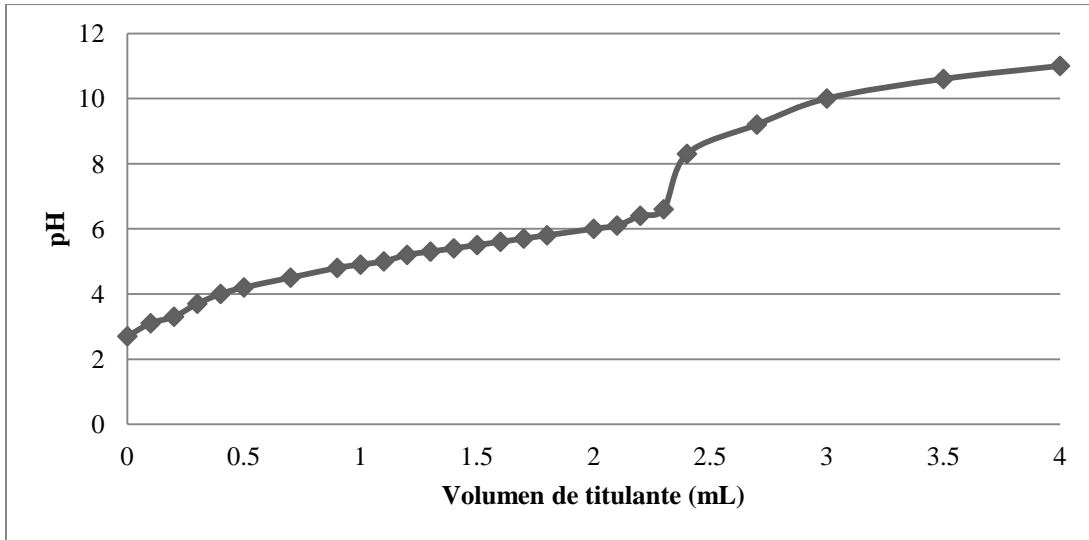
La titulación también se siguió de manera conductimétrica y los resultados se presentan en la gráfica 3.



Gráfica 3. Titulación conductimétrica de quitosano con NaOH.

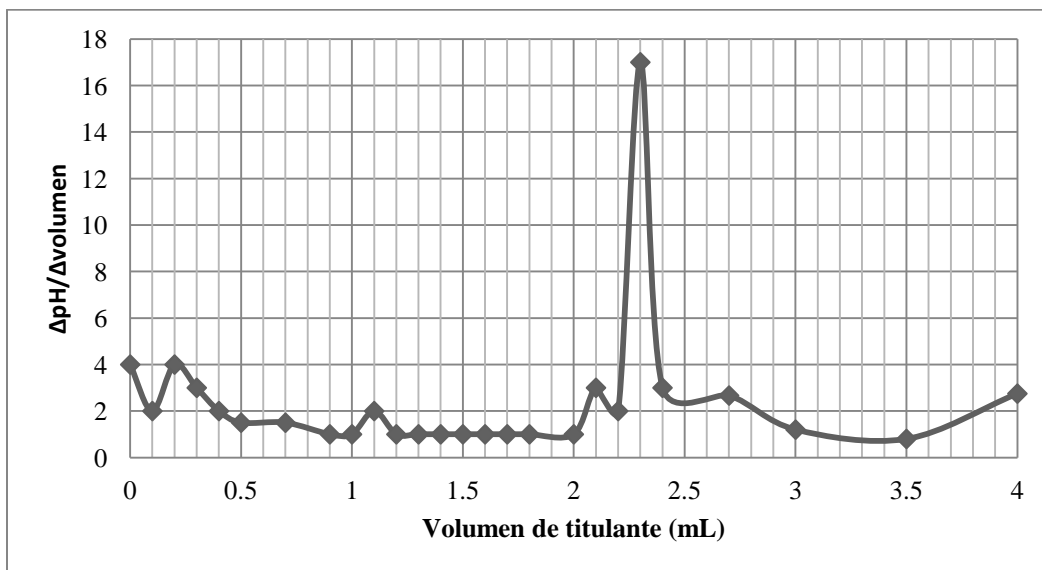
En esta gráfica se observan dos cambios de pendiente, estos 2 cambios de pendiente presentan puntos de cruce que en el primer caso coincide con el punto de equivalencia obtenido pHmétricamente y para el segundo se obtiene un valor por conductimetría cercano al obtenido con la titulación monitoreada por pH.

Se realizó un duplicado de la titulación anterior usando aproximadamente 1 gramo de quitosano llevado al mismo valor de pH=7 y titulado con la misma disolución de NaOH 0.2524 M con la que se tituló la primera muestra y los resultados que se obtuvieron son muy similares, teniendo como puntos de equivalencia 0.2 mL de titulante para el exceso de ácido y 2.3 mL para los protones del biopolímero. En la gráfica 4 se presenta la curva de titulación monitoreada pHmétricamente.



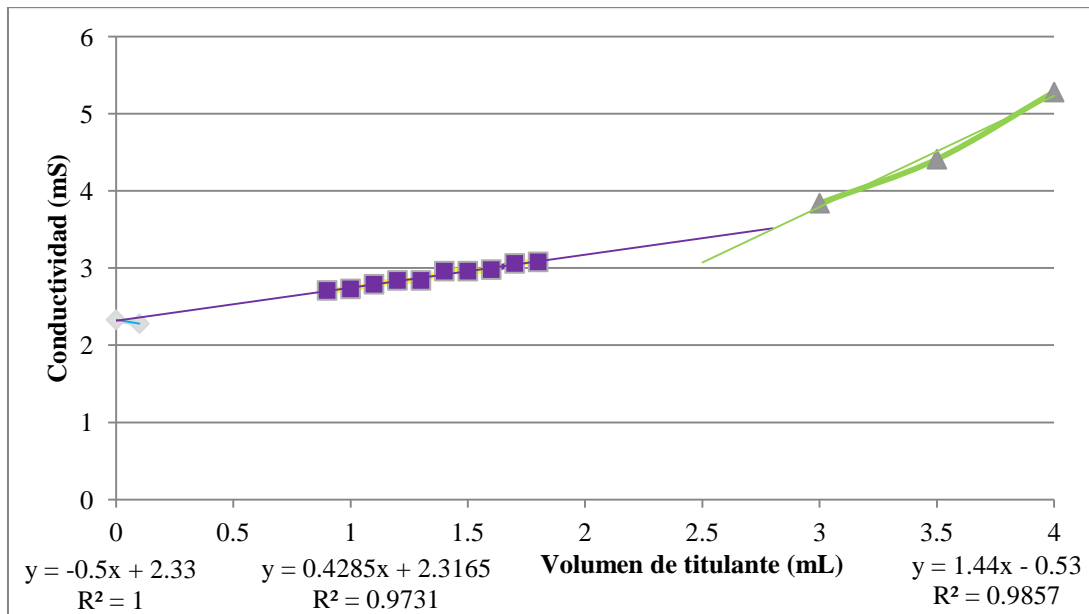
Gráfica 4. Titulación pHmétrica de quitosano con NaOH (duplicado).

La determinación de los puntos de equivalencia se realizó trazando la primera derivada de la titulación monitoreada pHmétricamente en función de las diferencias de volumen de titulante (gráfica 5) y en donde se observan dos máximos que corresponden a los volúmenes de titulante necesarios para alcanzar los puntos de equivalencia. El primer punto de equivalencia no es tan claro debido a que la concentración de protones en exceso fue muy baja.



Gráfica 5. Primera derivada de la titulación pHmétrica de quitosano con NaOH.

Esta titulación también se siguió conductimétricamente (gráfica 6).



Gráfica 6. Titulación conductimétrica de quitosano con NaOH (duplicado).

Se obtuvieron, al igual que en el caso anterior, dos cambios de pendiente, el primer cambio coincide en ambas gráficas, en el segundo punto de equivalencia aunque no coinciden los volúmenes, el punto de equivalencia es claro por medición pHmétrica y es el que se toma en cuenta.

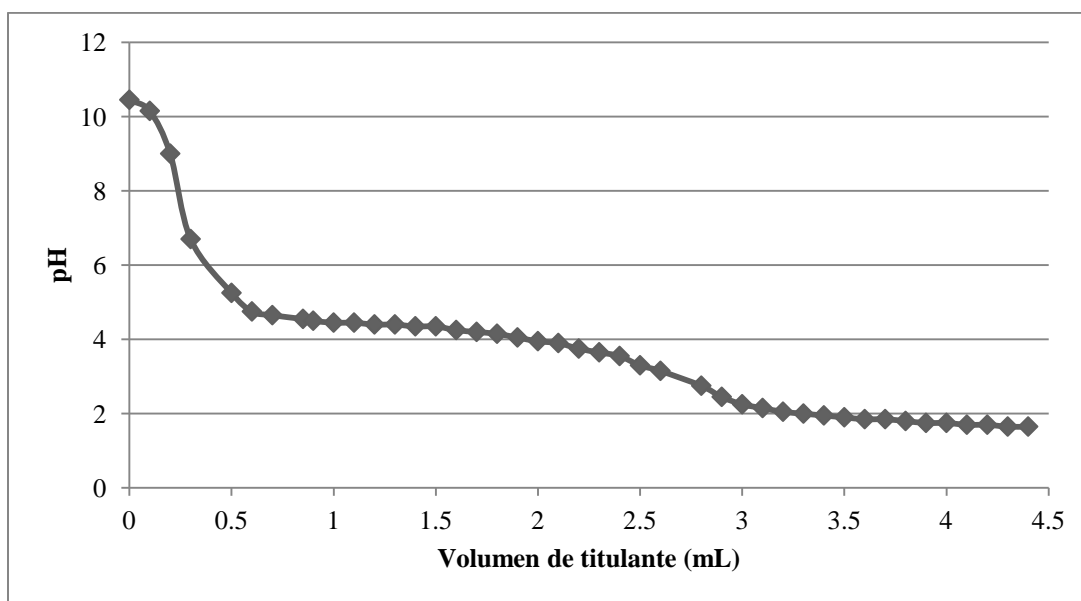
De estas dos titulaciones con sosa se obtuvieron los siguientes volúmenes para los puntos de equivalencia:

Masa de quitosano	Vol. 1er Pto. de equivalencia	Vol. 2do Pto. de equivalencia	Diferencia
0.0993 g	0.2 mL	2.1 mL	1.9 mL
0.0993 g	0.2 mL	2.3 mL	2.1 mL

Tabla 3. Volumen de NaOH 0.2425 M para la titulación del quitosano.

- Titulación de quitosano con HCl

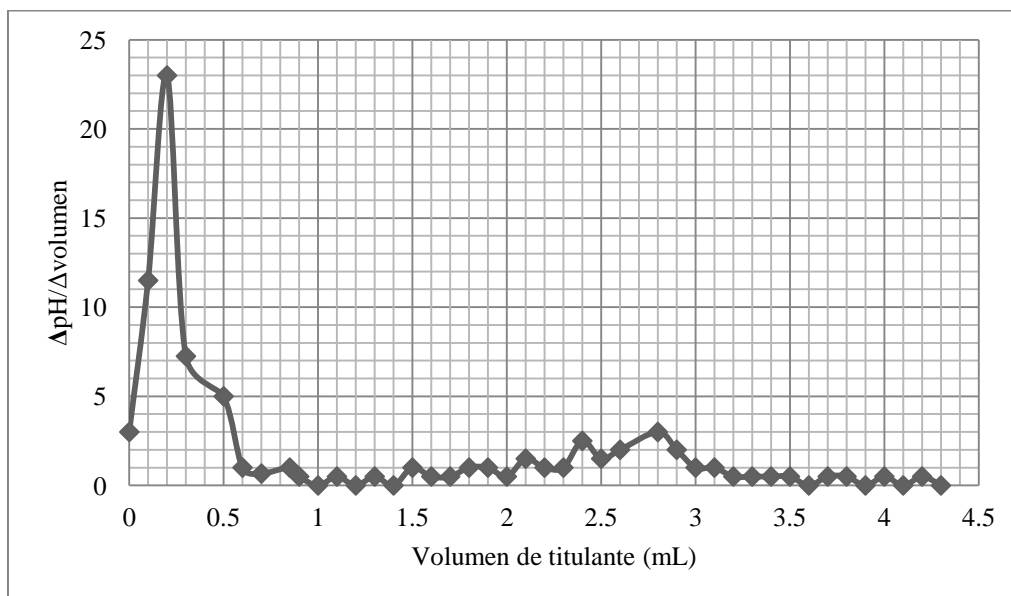
También se tituló el quitosano, aproximadamente 0.1 g en solución con 25 mL de agua, esta suspensión se llevó a medio básico agregando la cantidad necesaria de NaOH 0.1 M y posteriormente se tituló con HCl 0.18915 M. Se observa un comportamiento similar al observado en la titulación en medio ácido con NaOH. Sin embargo, el tiempo de estabilización entre cada adición de HCl es mucho mayor, alrededor de 5 minutos, lo que se pueda deber a que, en este caso, al estar el quitosano en estado sólido, los diferentes grupos amino presentes en él, tengan distinta disponibilidad para reaccionar con los protones que se van agregando. La curva de titulación obtenida se presenta en la gráfica 7.



Gráfica 7. Titulación pHmétrica de quitosano con HCl 0.18915 M.

En la gráfica 7 se observan dos puntos de equivalencia. El primer punto de equivalencia corresponde al exceso de sosa usado para imponer el pH y el segundo punto de equivalencia corresponde a la protonación de los grupos amino disponibles presentes en la cadena polimérica, que en este caso, al iniciar en medio básico, están desprotonados.

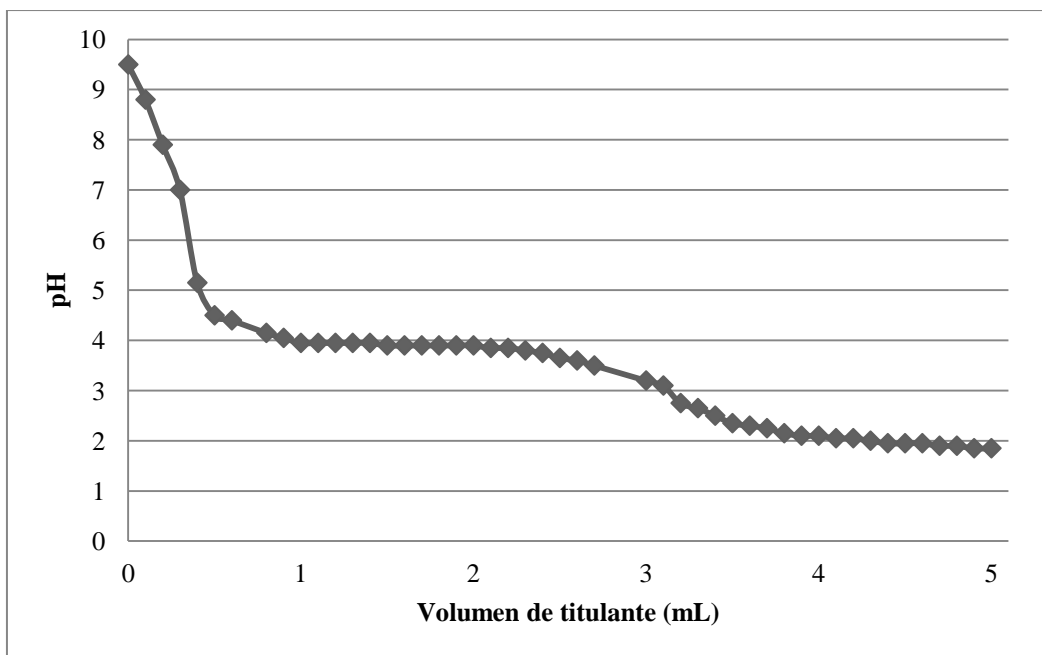
Esta titulación se siguió midiendo únicamente el pH y se utilizó el método de la primera derivada para determinar los volúmenes correspondientes a los puntos de equivalencia. La primera derivada de los resultados obtenidos se presenta en la gráfica 8.



Gráfica 8. Primera derivada de la titulación de quitosano con HCl.

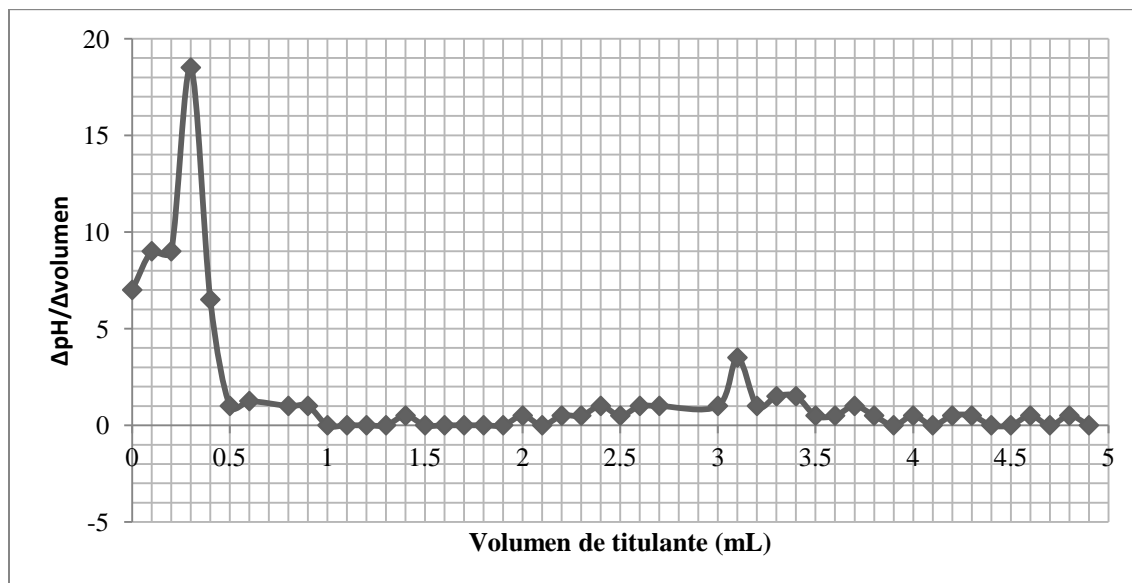
De la gráfica 8 se obtuvieron los volúmenes de titulante correspondientes a los puntos de equivalencia y son de 0.2 mL de HCl para titular el exceso de NaOH y 2.8 mL para el segundo punto de equivalencia, que corresponde a la protonación de los grupos amino del quitosano.

Se realizó un duplicado de esta titulación con una cantidad igual de quitosano que fue llevado a un pH similar al del primer experimento y se tituló con la misma disolución de HCl 0.18915 M que para el primer caso. De igual manera, la titulación se siguió midiendo únicamente el pH. Los resultados se presentan en la gráfica 9.



Gráfica 9. Duplicado de la titulación pHmétrica de quitosano con HCl.

Para la determinación de los volúmenes de los puntos de equivalencia se utilizó el método de la primera derivada y se presenta en la gráfica 10.



Gráfica 10. Primera derivada de la titulación de quitosano con HCl.

Los volúmenes obtenidos de titulante para el primer punto de equivalencia son de 0.3 mL para titular el exceso de sosa y de 3.1 mL para la protonación de los amino del quitosano.

En la siguiente tabla se presentan los volúmenes de titulante (ácido clorhídrico) necesarios en cada titulación:

Masa de quitosano	Vol.1er Pto. de equivalencia	Vol. 2do Pto. de equivalencia	Diferencia
0.0997 g	0.2 mL	2.8 mL	2.6 mL
0.0997 g	0.3 mL	3.1 mL	2.8 mL

Tabla 4. Volumen de HCl 0.18915 M para la titulación del quitosano.

Determinación del grado de desacetilación

Con los datos anteriores se puede determinar el grado de desacetilación del quitosano. Primero se calculan los meq/g que puede sorber el quitosano y posteriormente se determinaron los g/meq, los datos se presentan en la tabla 5.

Gráfica	Vol. NaOH/HCl	moles de NaOH/HCl	masa de quitosano	meq/g	g/meq
1	1.9 mL	4.796×10^{-4}	0.0997 g	4.81	0.208
4	2.1 mL	5.3004×10^{-4}	0.0997 g	5.32	0.188
7	2.6 mL	4.927×10^{-4}	0.0993 g	4.96	0.202
9	2.8 mL	5.306×10^{-4}	0.0993 g	5.34	0.187
Promedio				5.1075	0.196

Tabla 5. Determinación de la capacidad de intercambio del quitosano.

De la información anterior se puede decir que la capacidad de intercambio del biopolímero no depende del sentido de la titulación, es decir, del estado físico en que se encuentre el quitosano, sin embargo, es importante dar el tiempo necesario

para que se establezca el equilibrio, de no ser así se obtendrían capacidades de intercambio menores.

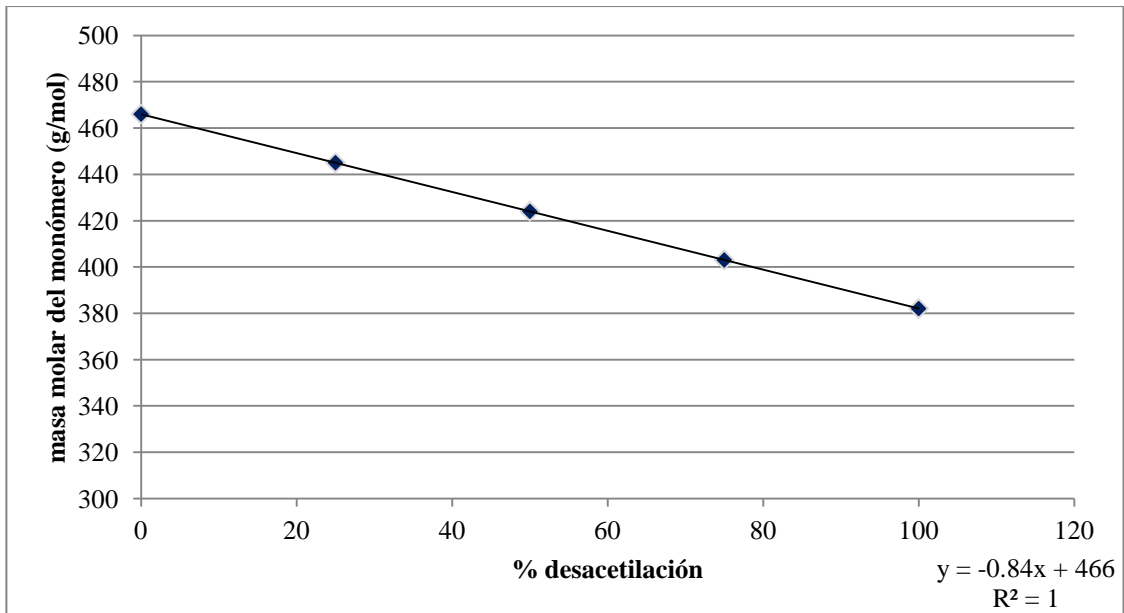
El valor promedio de la capacidad de intercambio es de 5.1 meq/g, lo cual es muy similar a las capacidades que muestran las resinas de intercambio iónico y también es un valor similar a los obtenidos en estudios anteriores (Lasko, 1999, Rivera 2014).

Para la determinación del grado de desacetilación debe tomarse en cuenta una gráfica de la masa molar del monómero en función del grado de desacetilación y se consideran los siguientes porcentajes:

% de desacetilación del quitosano	Masa molar del monómero (g)
100	382
75	403
50	424
25	445
0	466

Tabla 6. Masas molares del quitosano a distintos porcentajes de desacetilación [Rivera 2013].

Con los datos anteriores se traza la gráfica de masa molar en función del porcentaje de desacetilación:



Gráfica 11. Por ciento de desacetilación en función de la masa molar.

Si el valor promedio obtenido de g/meq fue de 0.196, entonces:

$$0.196 \frac{g}{meq} \left(\frac{1000 meq}{1 eq} \right) \left(\frac{2 eq}{1 mol} \right) = 392 g/mol$$

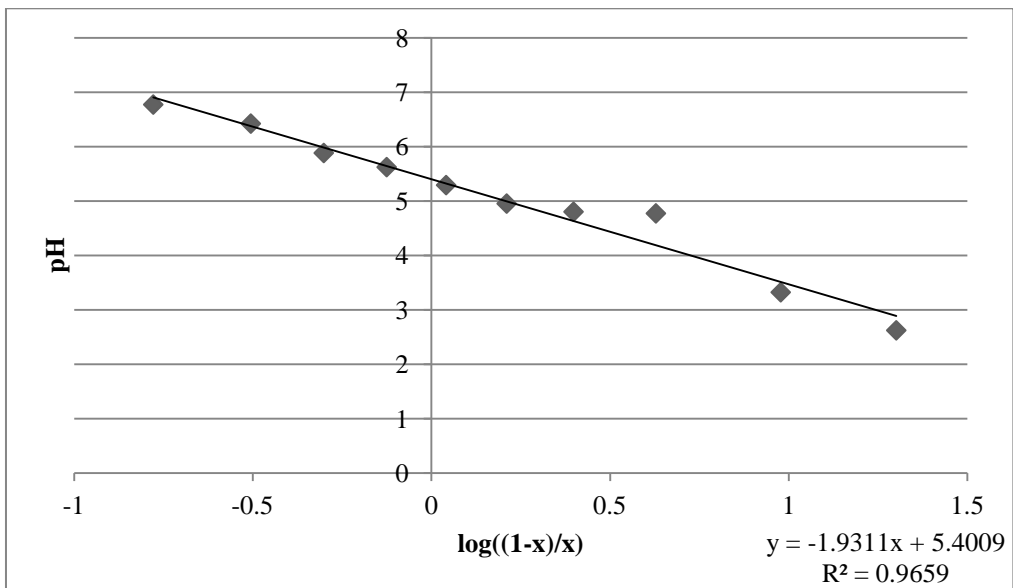
De la gráfica 11:

$$\% desacet. = \frac{392 - 466}{-0.84} = 74.84 \%$$

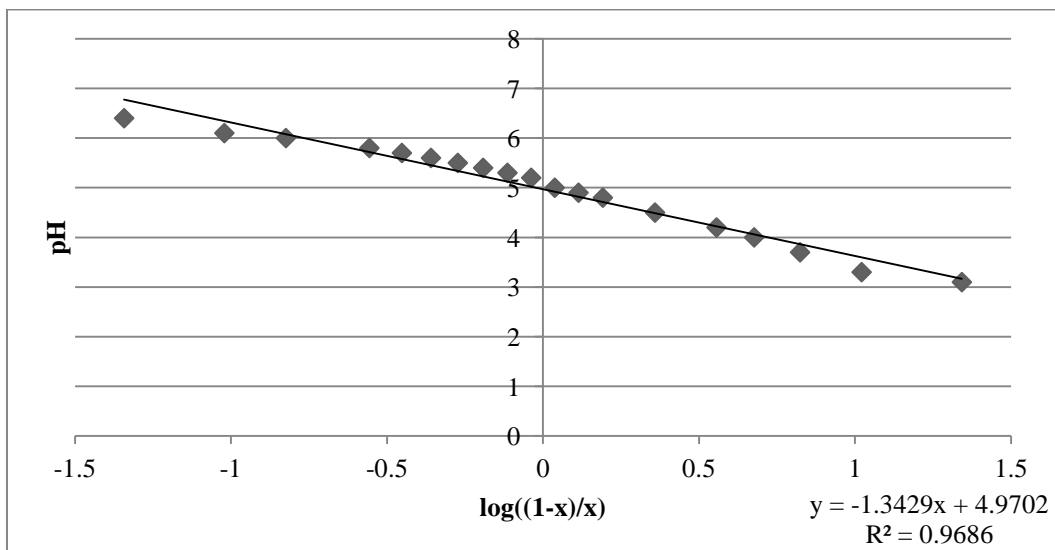
Determinación de pKa

Partiendo de los datos obtenidos de las titulaciones ácido-base, se traza una gráfica de pH obtenido en función del logaritmo de la relación de 1 menos el avance de la reacción entre el mismo avance de la reacción para los valores antes del punto de equivalencia, de esta gráfica se obtiene una línea recta, cuya

ordenada al origen corresponde al valor de pKa del material. Los resultados se presentan en las gráficas 12, 13, 14 y 15.

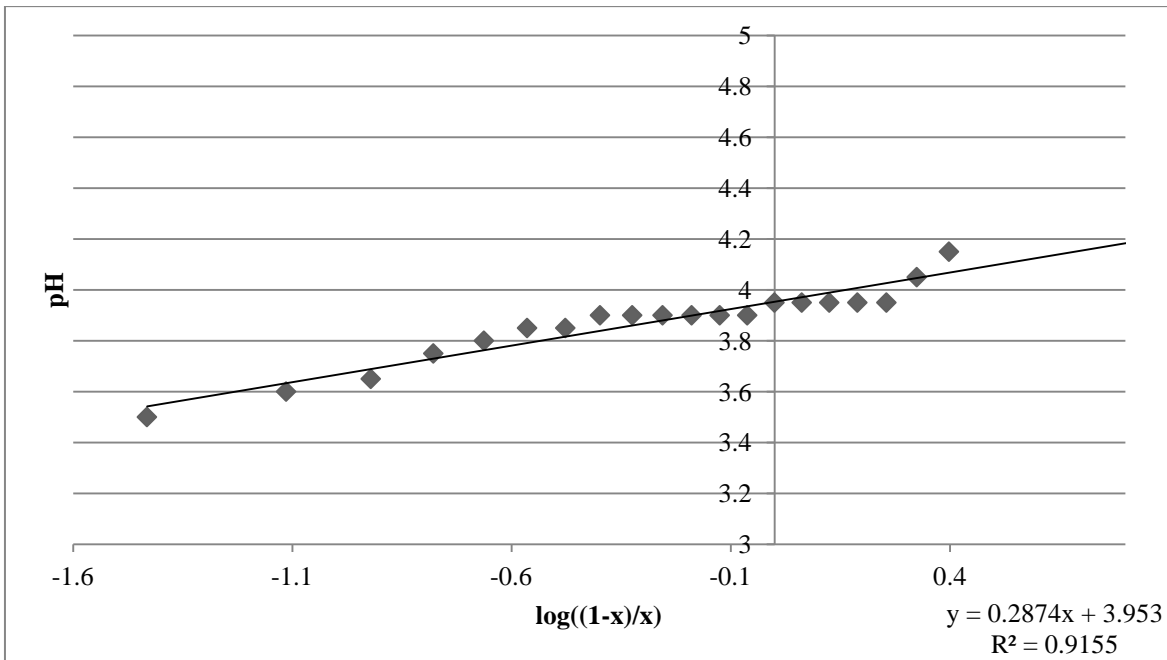


Gráfica 12. Determinación de pKa. Titulación 1, titulante NaOH.

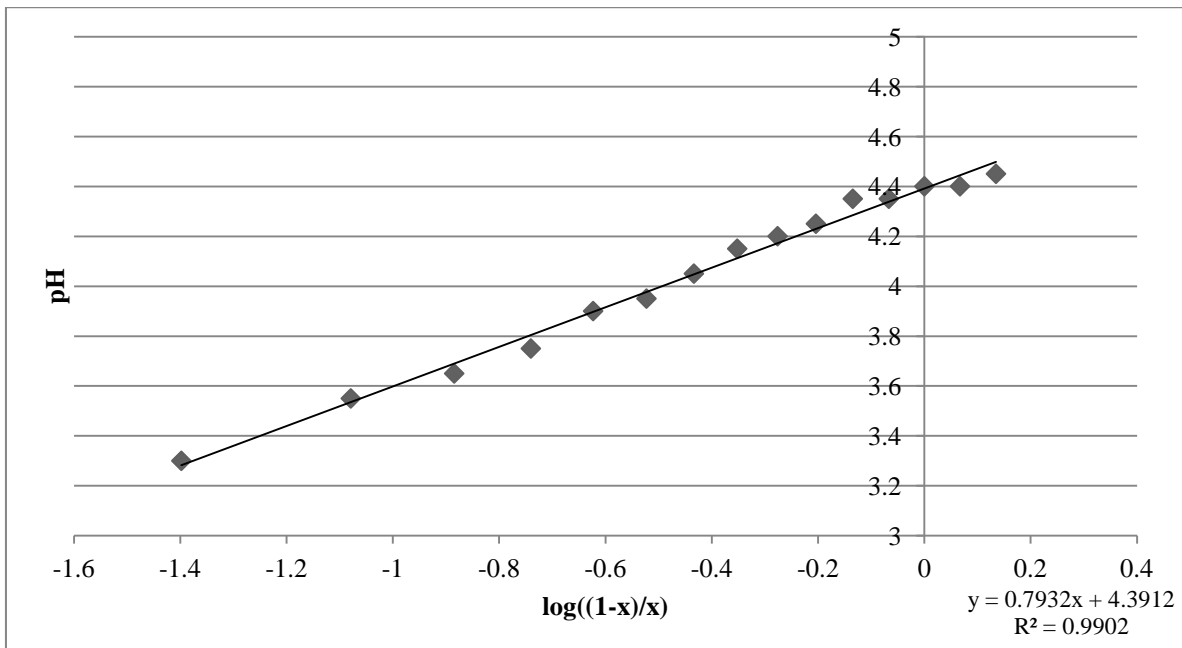


Gráfica 13. Determinación de pKa. Titulación 2, titulante NaOH.

Cuando el quitosano se lleva a pH's ácidos y se titula con NaOH se obtienen valores de pKa alrededor de 5 o un poco superiores.



Gráfica 14. Determinación de pKa. Titulación 1, titulante HCl.



Gráfica 15. Determinación de pKa. Titulación 2, titulante HCl.

Cuando el quitosano es llevado a pH's básicos y se titula con HCl, los valores de pKa que se obtienen suelen ser menores, entre 4 y 4.5. Esto se debe a la naturaleza en que se encuentra el quitosano cuando se inicia la titulación, cuando el quitosano se lleva a pH ácido se disuelve y al titularse con sosa el biomaterial se encuentra más homogéneo que cuando se lleva a pH básico en donde está sólido, con protones con diferente disponibilidad para ser titulados. El quitosano no tiene un valor definido de pKa, sin embargo en trabajos anteriores se han obtenido valores cercanos a los que se presentan aquí [Rivera 2013].

Del estudio anterior se llegan a 2 resultados diferentes según la manera en que se realizó la titulación, ya que como se observa en los gráficos 12, 13, 14 y 15, el valor de pKa es diferente si la titulación se llevó a cabo con HCl o con NaOH. En la tabla 7 se presenta un resumen de los resultados obtenidos:

Gráfico	Titulante	pKa
12	NaOH	5.4009
13	NaOH	4.9702
14	HCl	3.9530
15	HCl	4.3912

Tabla 7 Valores de pKa obtenidos de la titulación de quitosano con NaOH y HCl.

Determinación de la carga superficial en función de pH

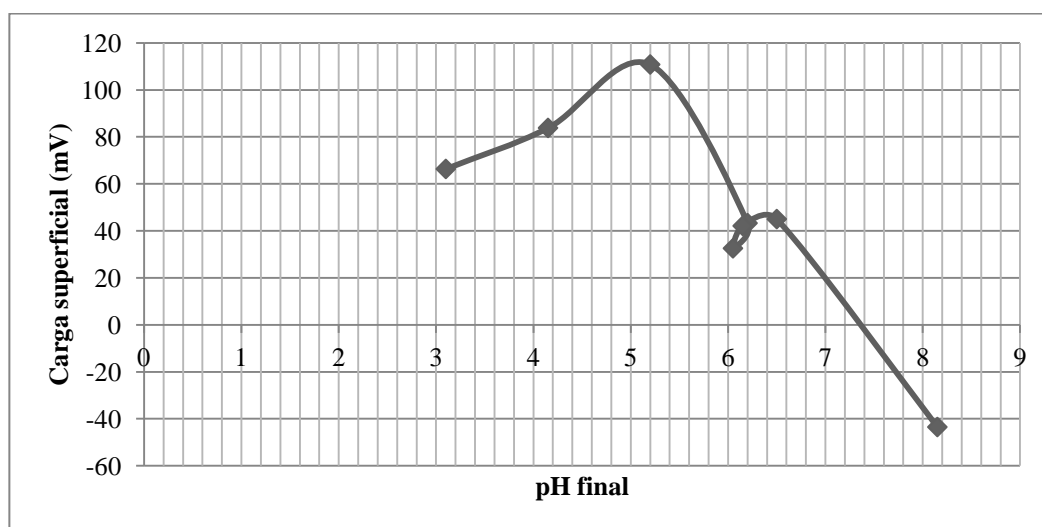
La determinación de la carga que tienen las partículas de la biomasa en la superficie se realizó de 2 maneras distintas, la primera es por medio de un equipo para medir el potencial Z, Zeta-meter, y la otra manera fue graficando las diferencias de pH contra el pH inicial.

La lectura de potencial Z de cada muestra se realizó 10 veces consecutivas para obtener la desviación estándar y se obtuvieron los siguientes resultados:

pH impuesto	pH final	Lectura (mV)	Desv. Std. (mV)
3.05	3.10	66.34	8.50
4.00	4.10	83.79	6.41
5.00	5.20	110.8	6.31
6.05	6.20	43.28	6.62
7.00	6.10	32.56	3.34
8.00	6.15	42.11	0.94
9.00	6.40	45.0	6.95
10.10	8.15	-43.5	3.30

Tabla 8. Valores de carga superficial del quitosano en función del pH.

Varios de los valores de pH que fueron impuestos se ven desplazados en el gráfico (gráfica 16) a valores de pH muy cercanos a 6 debido a la naturaleza del quitosano. Por esto se optó por determinar la carga superficial de una segunda manera.



Gráfica16. Carga superficial del quitosano en función del pH obtenida con el equipo Zeta-Meter.

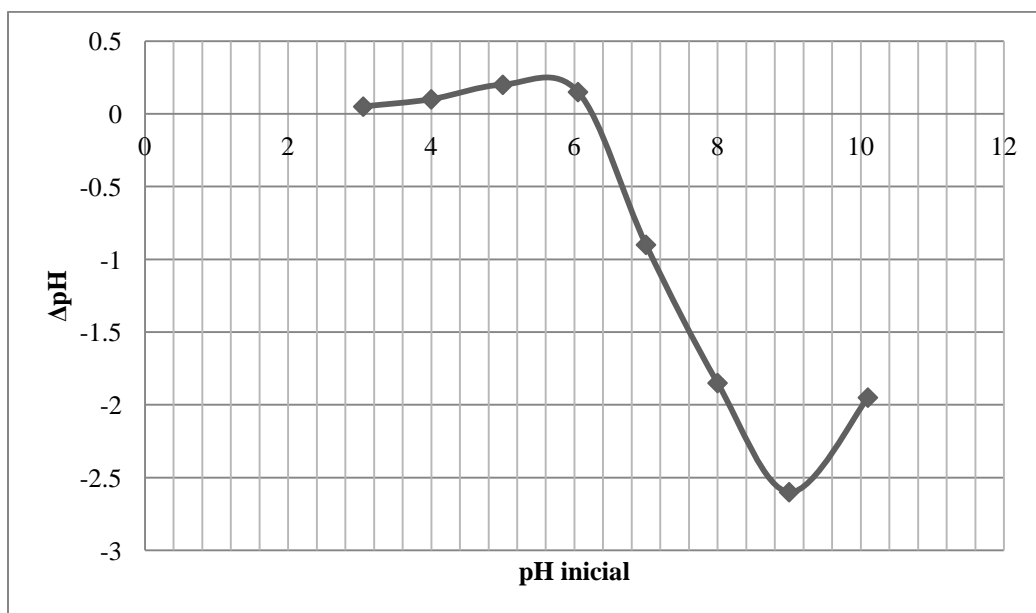
De acuerdo con estos resultados, el quitosano presenta un punto de carga cero a pH= 7.4.

La segunda manera de determinar la carga superficial del material fue usando el método gráfico $\Delta\text{pH}=\text{f}(\text{pH inicial})$, en donde se grafican los valores obtenidos en

función de los valores de pH impuestos. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 9 y en la gráfica 17.

pH inicial	pH final	ΔpH
3.05	3.10	0.05
4.00	4.10	0.10
5.00	5.20	0.20
6.05	6.20	0.15
7.00	6.10	-0.90
8.00	6.15	-1.85
9.00	6.40	-2.60
10.10	8.15	-1.95

Tabla 9. Valores de carga superficial del quitosano en función del pH por el método de diferencias de pH.



Gráfica 17. Carga superficial del quitosano en función de pH obtenida por el método de diferencias de pH.

En la gráfica 17 se puede ver claramente el cruce con la ordenada de las x's, lo que nos da como información el valor de pH en que las partículas del material cambian su carga de positiva a negativa, este pH es 6.2, después de este valor de pH es en donde la afinidad por los cationes metálicos debe estar favorecida por interacciones electrostáticas. A pH menor a 6.2 la carga que tienen las partículas es positiva debido a la presencia de protones en el biopolímero.

Determinación de grupos funcionales

En la caracterización del material por medio de la espectroscopía infrarroja se comparó el biopolímero sólo con una muestra de material que ya había estado en contacto con el cadmio para identificar las principales diferencias. Anteriormente se obtuvieron espectros de IR de distintas sales de cadmio para identificar las zonas en las cuales se presenta alguna banda característica del metal, y se obtuvieron los espectros mostrados en la ilustración 3.

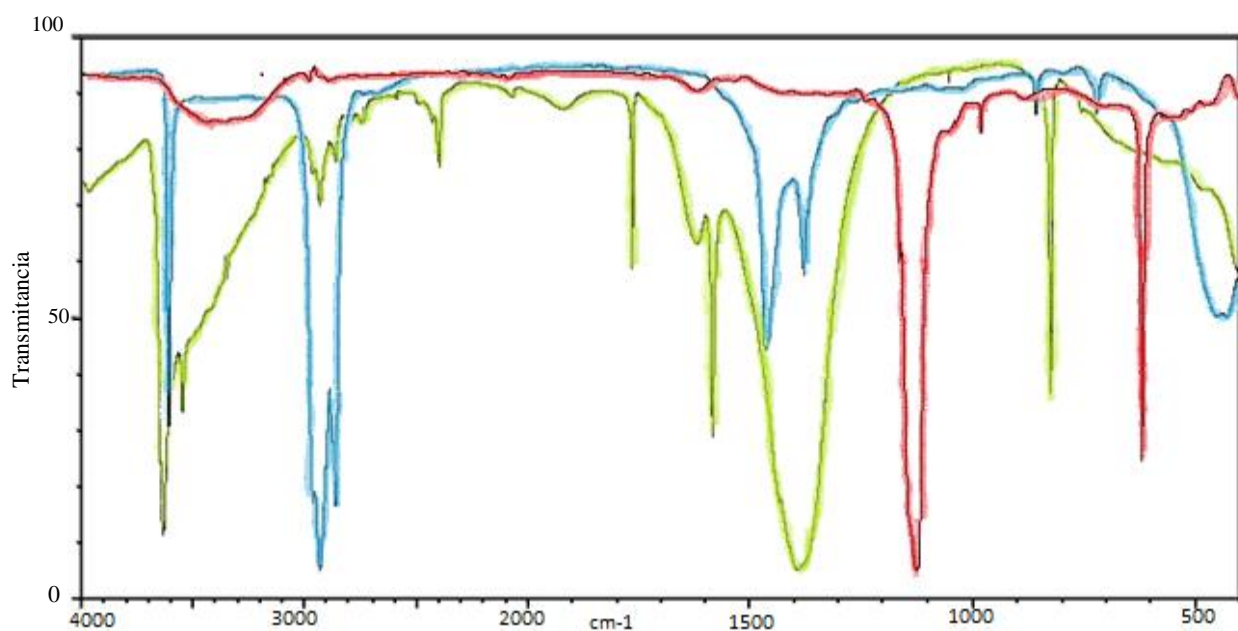





Ilustración 3. Espectro IR de distintas sales de cadmio.

-  Sulfato de cadmio
-  Nitrato de cadmio
-  Hidróxido de cadmio

De los espectros de distintas sales de cadmio se observan 3 bandas muy pronunciadas, una para cada compuesto que aparecen en la zona comprendida entre $1\ 000$ y $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ que pertenecen a la vibración del cadmio, los distintos valores se atribuyen a la naturaleza del compuesto y el entorno distinto que rodea a cada molécula, sin embargo, en la misma zona se presenta una banda que en el quitosano sólo no aparece pero si aparece después de que ha estado en contacto con el cadmio y es la banda presente en $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$, con lo que se puede asegurar que hay cadmio fijado a la cadena polimérica.

En la ilustración 4 se presentan los espectros de IR correspondientes al quitosano sólo y al quitosano que ha sorbido cadmio.

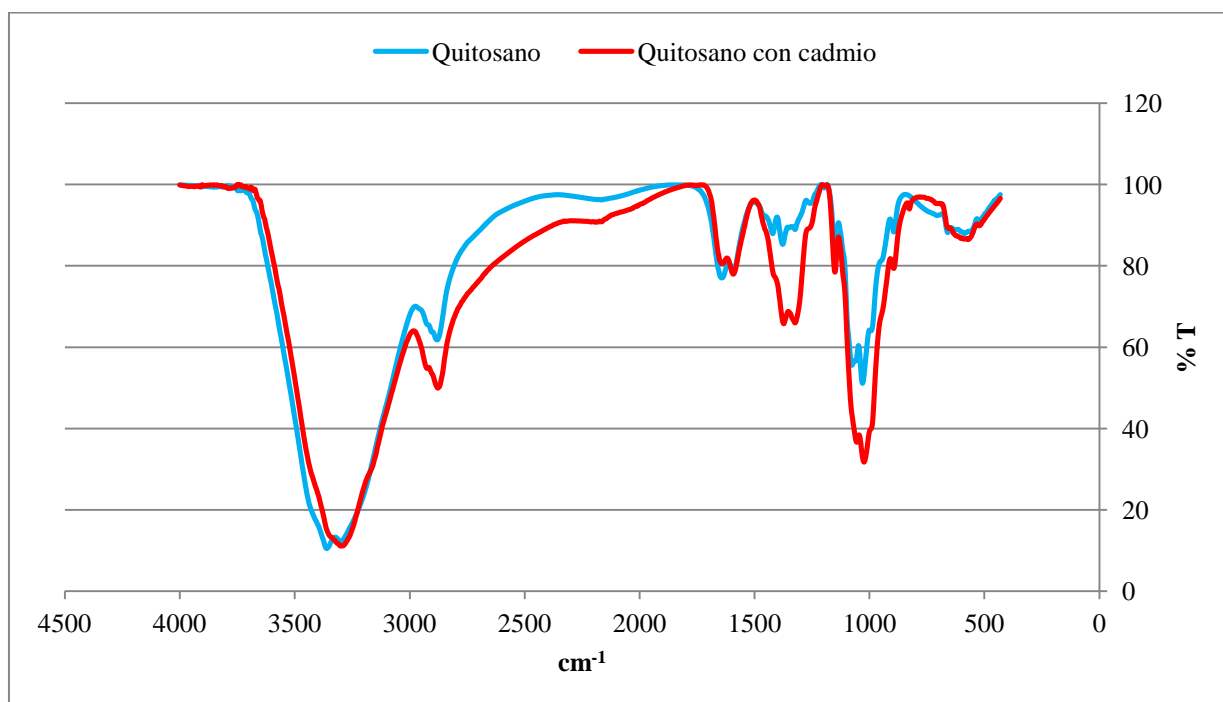


Ilustración 4. Espectro IR de quitosano sólo y con cadmio.

Determinación de cadmio en las soluciones

La determinación de cadmio en las diferentes disoluciones y suspensiones se realizó por polarografía clásica. Se trazó una curva de calibración por polarografía clásica para determinar el intervalo lineal entre la intensidad de corriente y la concentración de cadmio.

Las condiciones para el trazo de los polarogramas son las siguientes:

- Técnica: Polarografía clásica
- Filtro: 0.3
- Tiempo de goteo: 1 gota/s
- Intervalo de barrido: -300 mV a -800 mV
- Sensibilidad:
 - 100-300 ppm 10 μ A
 - 300-1 400 ppm 0.1 mA
 - 1 400-3 000 ppm 0.2 mA
- Velocidad de barrido: 20 mV/s
- Dirección de barrido: Catódico

En la ilustración 5 se muestra el polarograma obtenido de una disolución de 100 ppm de cadmio a una sensibilidad de 10 μ A.

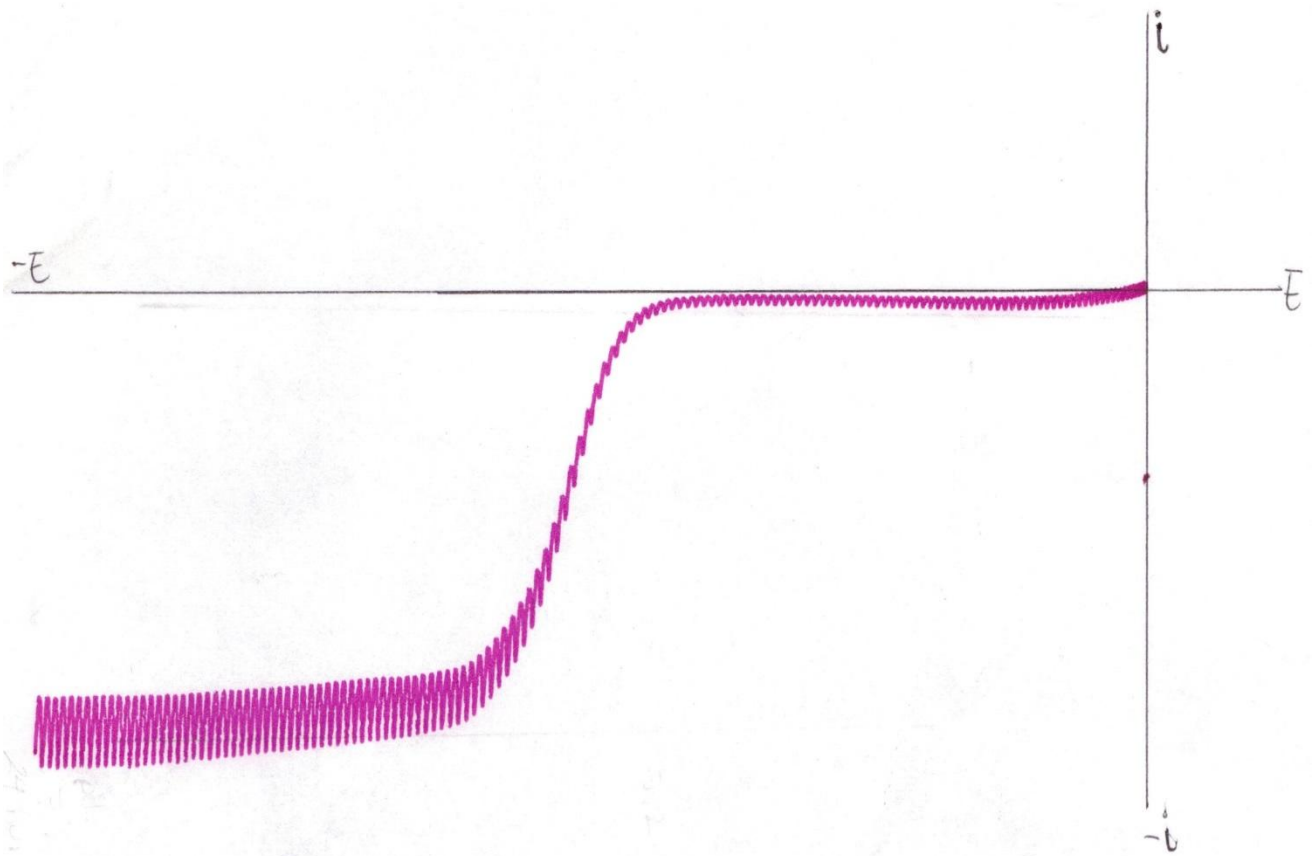
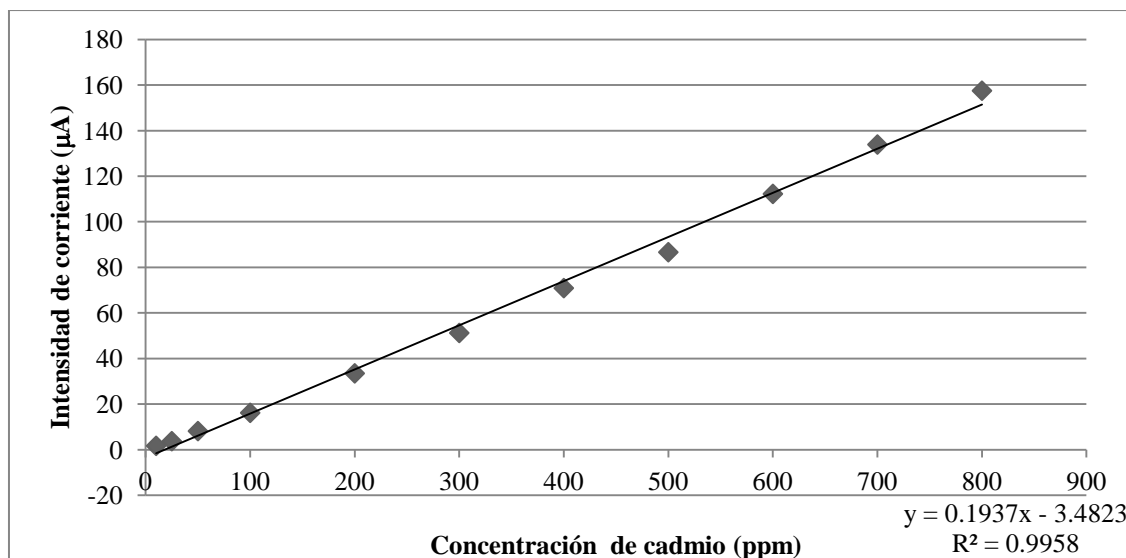


Ilustración 5. Polarograma de cadmio 100 ppm.

La curva de calibración obtenida para el cadmio se presenta en la gráfica 18.



Gráfica 18. Curva de calibración para el cadmio por polarografía clásica.

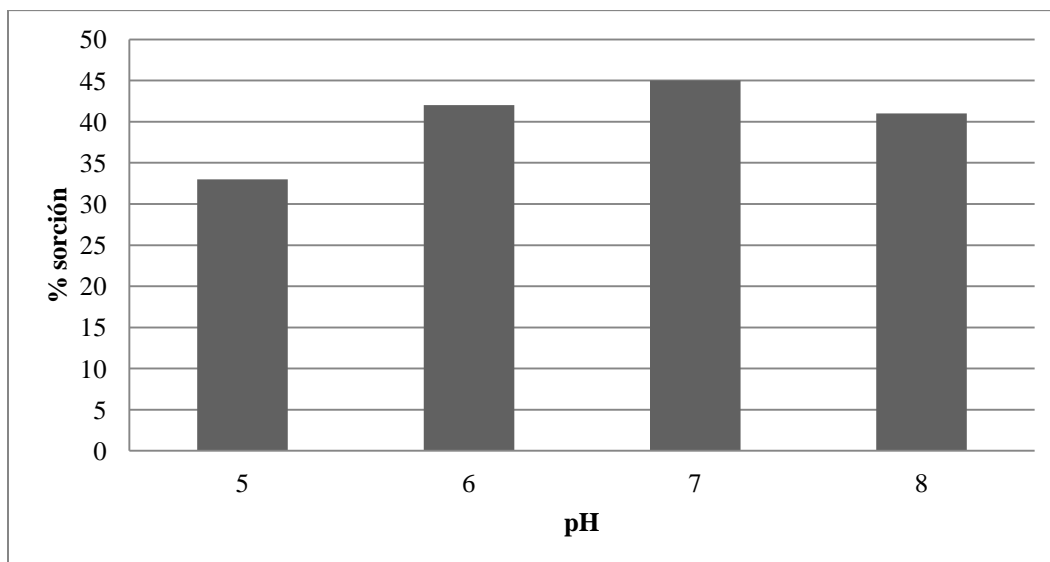
Del ajuste por mínimos cuadrados se obtiene una recta con un coeficiente de correlación lineal de 0.9958, lo que nos confirma que en un intervalo desde 10 hasta 800 ppm se tiene linealidad entre la intensidad de corriente y la concentración de cadmio.

Sorción de cadmio con quitosano

Influencia del pH

Se realizó el estudio de sorción en función del pH en un intervalo desde 5 hasta 8. En valores menores de pH se determinó que la sorción es muy baja o nula debido a que en medios más ácidos el quitosano es soluble y en este estado no es posible que sorba al catión metálico, además de que el protón competiría con el cadmio por fijarse al amino del quitosano. Por otro lado, a valores elevados de pH el cadmio se encuentra en forma de hidróxidos, lo que provocaría que la formación de hidróxidos competiera con el proceso de sorción.

Los rendimientos de sorción obtenidos en función del pH se presentan en la gráfica 19.



Gráfica 19. Porcentaje de sorción de cadmio en función de pH.

Los resultados demuestran que aunque el pH en el que se obtiene el mayor porcentaje de sorción es 7 con un 45 % sorbido, no hay variaciones tan significativas cuando el pH es 6, donde el porcentaje de sorción está alrededor de 42 % e incluso en pH 5, donde se obtienen porcentajes superiores al 32 %. En pH 8 a pesar de no tener una variación significativa ya se encuentran presentes los hidróxidos de cadmio poco solubles, por lo que este pH no es el indicado para trabajar. Así se estableció un intervalo de pH entre 6 y 7 como el óptimo para llevar a cabo el resto de los experimentos.

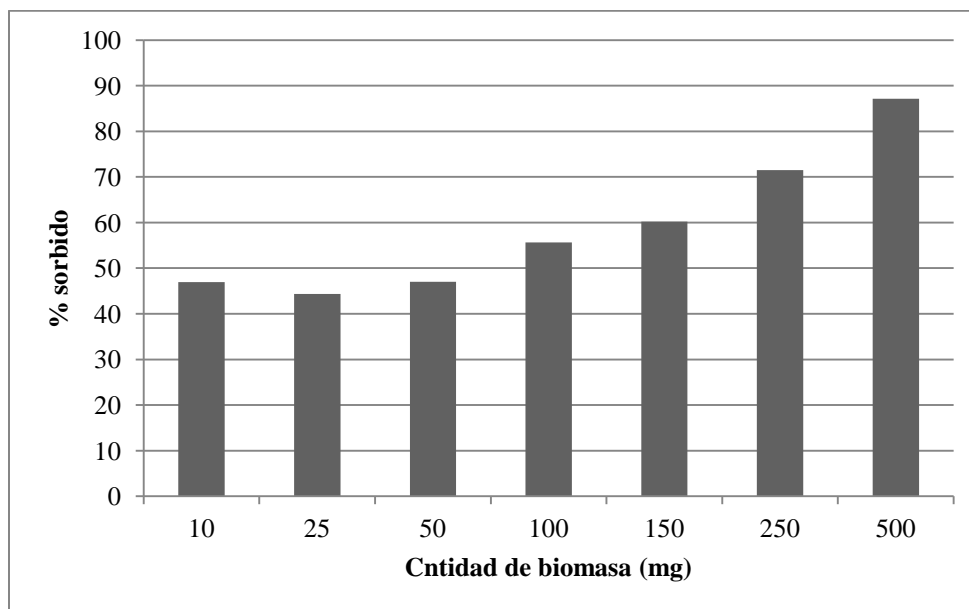
Influencia de la cantidad de biomasa

En el estudio de la influencia de la cantidad de biomasa en la sorción de cadmio se mantuvo la concentración de cadmio constante (100 ppm) y se varió la cantidad de quitosano desde 10 hasta 500 mg, según se indican en la tabla 10.

Concentración de catión	Cantidad de biomasa	% sorción
100 ppm	10 mg	46.94
100 ppm	25 mg	44.36
100 ppm	50 mg	46.98
100 ppm	100 mg	55.65
100 ppm	150 mg	60.22
100 ppm	250 mg	71.53
100 ppm	500 mg	87.14

Tabla 10. Porcentaje de sorción en función de la cantidad de quitosano.

Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 20.



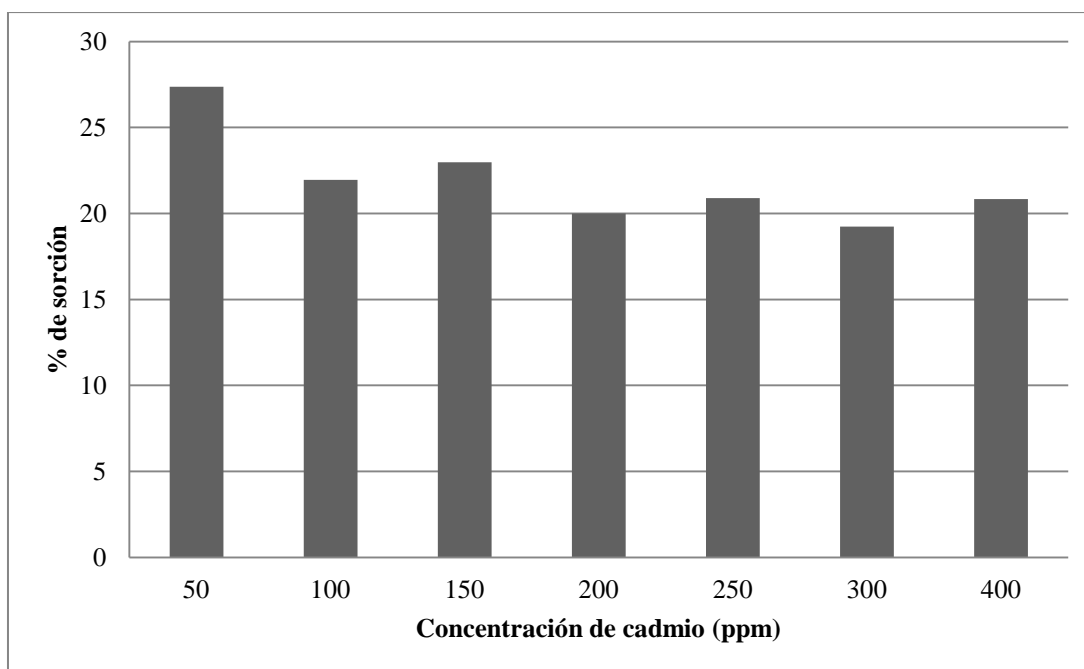
Gráfica 20. Porcentaje de sorción de cadmio en función de la cantidad de biomasa.

Los porcentajes de sorción al usar cantidades de quitosano entre 10 y 50 mg son bajos, esto se puede deber a la saturación de la biomasa, en todos los casos se ha usado la misma concentración de cadmio (100 ppm). A partir de 100 mg de biomasa el porcentaje de sorción aumenta al aumentar la biomasa, lo cual es entendible si se mantiene la misma cantidad de cadmio y aumenta el sorbente. Sin embargo, la diferencia entre 250 mg y 500 mg es de 16 % que no representa tanto

si se toma en cuenta que es el doble de biomasa. Por esta razón con el fin de reducir el gasto de biomasa se eligió que 250 mg de quitosano es la cantidad óptima para obtener rendimientos importantes de sorción sin gastar biomasa en exceso.

Influencia de la concentración de catión

Para estudiar la influencia de la concentración de cadmio sobre la fijación de éste, se mantuvo constante la cantidad de biomasa (50 mg), se trabajó a pH constante (7) y se hizo variar la concentración del cadmio desde 50 ppm hasta 400 ppm. Los resultados se presentan en la gráfica 21.



Gráfica 21. Porcentaje de sorción de cadmio en función de la concentración de catión.

En la gráfica 21 se observa que si las concentraciones de catión son menores el porcentaje de sorción es mayor. El porcentaje máximo de sorción fue del 27 % para 50 ppm de cadmio, el resto de los valores está entre 20 y 22 %, que expresado en

concentración, las partes por millón sorbidas siguen aumentando pero el porcentaje se mantiene.

Espectroscopía IR en función de cadmio

A manera de comprobación de que la banda mostrada en la ilustración 4 que aparece en $1\,500\text{ cm}^{-1}$ pertenece a la vibración del cadmio, se hizo un experimento en donde se modifica la concentración de catión y se analizan las muestras por espectroscopía IR, se obtuvieron los siguientes espectros (ilustración 6):

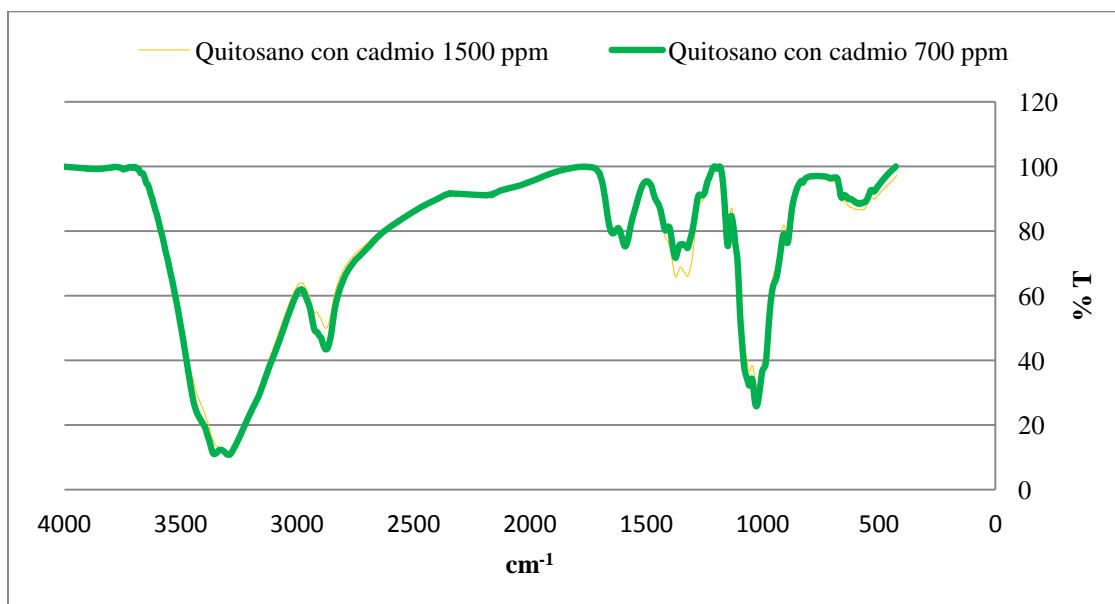


Ilustración 6. Espectro IR del quitosano con cadmio 700 ppm y 1500 ppm.

La principal diferencia entre el espectro de quitosano con mayor concentración de cadmio y el de quitosano con menor concentración de cadmio es precisamente la intensidad de la banda que aparece en valores cercanos a $1\,500\text{ cm}^{-1}$, que aumenta si aumenta la concentración de cadmio, esto confirma el hecho de que esta banda es la que pertenece a las vibraciones del cadmio.

Determinación de la carga superficial del quitosano con cadmio fijado

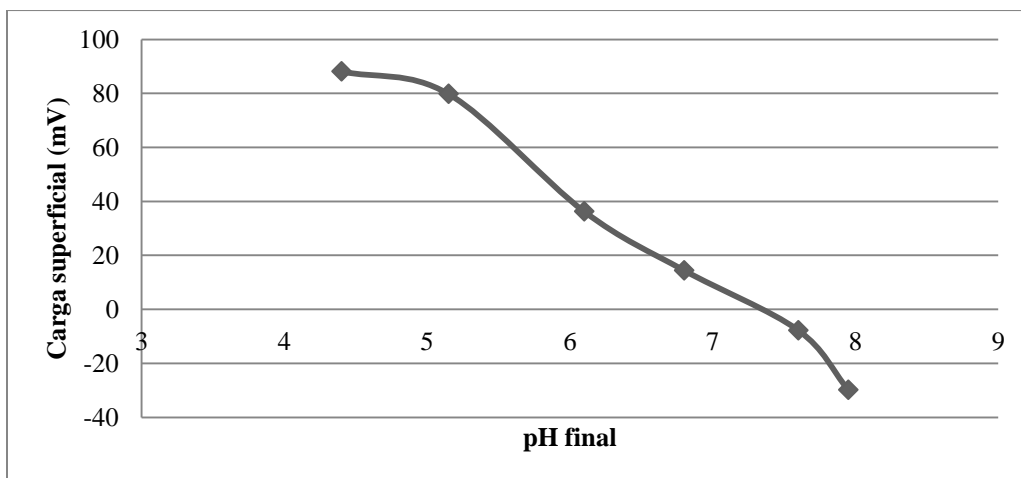
Se determinó la carga superficial del quitosano una vez que éste ha fijado al cadmio. El estudio se hizo en función del pH. Los resultados se presentan en la tabla 11 y en la gráfica 22.

pH impuesto	pH final	Carga sup. (mV)	Desv. Std.
4.00	4.4	88.18	15.43
5.05	5.15	79.86	12.56
6.05	6.1	36.31	4.968
7.00	6.8	14.44	3.140
8.10	7.6	-7.76	11.00
9.05	7.95	-29.8	2.56
10.05	9.45	SL	SL

Tabla 11. Carga superficial del quitosano con cadmio en función del pH.

SL: Sin lectura

En pH's inferiores a 7 no se registraron cambios de pH entre el que se impuso y el que resultó al final del proceso de sorción, pero a pH's superiores a 7 se puede notar que el pH impuesto disminuye, esto creemos que se debe al mismo mecanismo de sorción, ya que el biopolímero al fijar al catión metálico desprende protones al medio. Sin embargo, también al microscopio pudo notarse la presencia del hidróxido de cadmio, que luce como partículas algodonosas. Para los fines cualitativos de este experimento no es una interferencia la presencia de los hidróxidos ya que podían distinguirse las partículas de quitosano de los hidróxidos, midiendo solamente el desplazamiento del biomaterial.



Gráfica 22. Carga superficial en función del pH del quitosano con cadmio.

En la gráfica 22 puede observarse como el punto de cruce del eje de las x's se desplaza 0.5 unidades de pH en comparación con el punto de cambio de carga superficial del quitosano sólo, esto indica que la carga positiva del material permanece hasta 6.7 y no hasta 6.2, que es el valor para el quitosano sólo, sin embargo, no es un desplazamiento significativo.

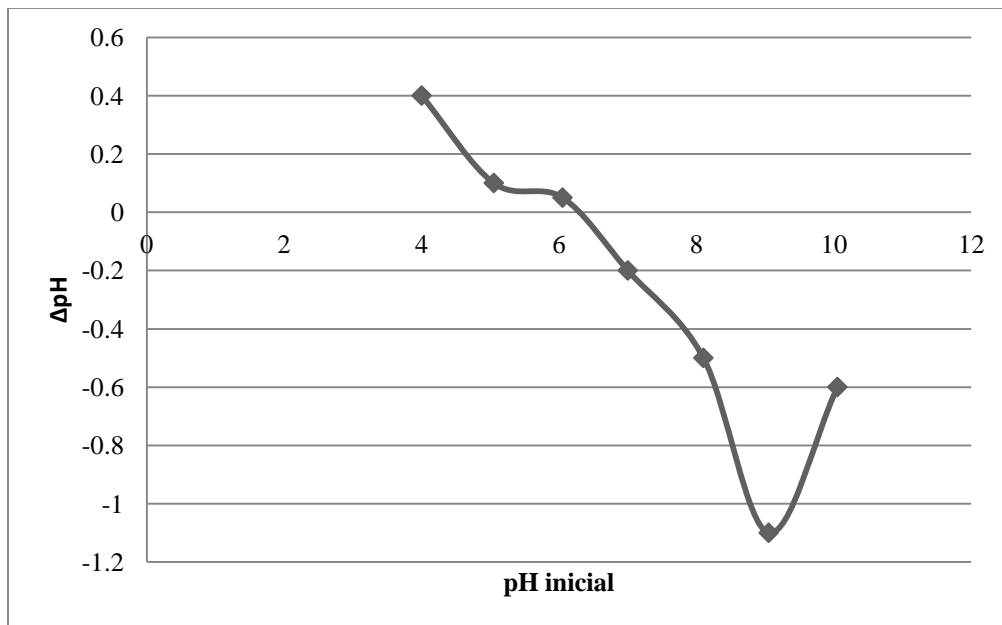
La lectura a pH 9.45 no pudo realizarse debido a la gran cantidad de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

También se realizó el estudio de determinación de carga superficial a través de la gráfica de ΔpH en función del pH inicial de la suspensión. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 12.

pH inicial	pH final	ΔpH
4.00	4.4	0.4
5.05	5.15	0.1
6.05	6.1	0.05
7.00	6.8	-0.2
8.10	7.6	-0.5
9.05	7.95	-1.1
10.05	9.45	-0.6

Tabla 12. Carga superficial del quitosano con cadmio en función de pH por el método de diferencia de pH.

Estos resultados también se presentan en la gráfica 23.

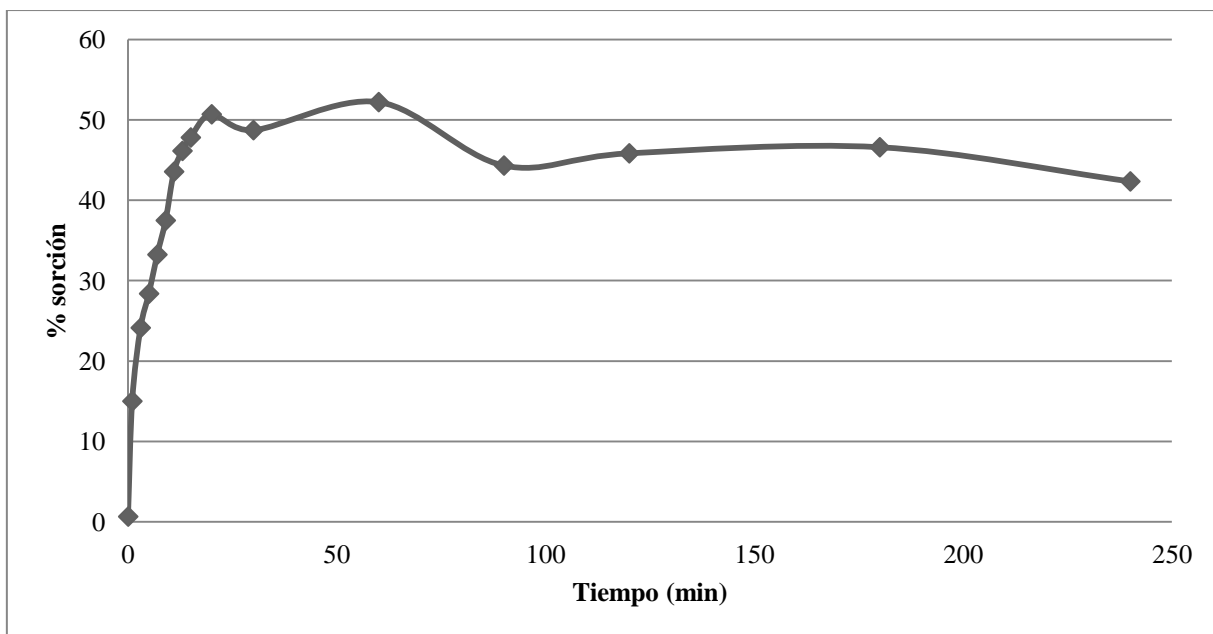


Gráfica 23. Carga superficial en función de pH del quitosano con cadmio.

En la gráfica 23 se observa que el pH de cruce está en 6.5, que aunque difiere en 0.2 unidades del obtenido directamente de las lecturas dadas por el Z-meter no es una diferencia significativa.

Cinética de sorción de cadmio con quitosano

El estudio de la cinética de sorción entre el cadmio y el quitosano es importante para saber cuál es el tiempo necesario que deben estar en contacto el biopolímero con el catión metálico para que la sorción se lleve a cabo. En este estudio se realizaron 2 experimentos, uno de ellos se llevó a cabo por 4 horas agitando a 200 rpm con agitación orbital. Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 24.



Gráfica 24. Cinética de sorción con agitación orbital.

En la gráfica 24 se puede notar que el tiempo que necesita el material para fijar al catión metálico es de 20 minutos a temperatura ambiente. Durante estos 20 minutos la cantidad de metal fijado va aumentando hasta llegar al punto máximo de 52 % fijado, en donde ya se empieza a ver que la cantidad de metal fijado prácticamente permanece constante, aunque se presentan pequeñas variaciones que pueden deberse a un proceso de sorción y desorción o a variaciones normales en las lecturas de los polarogramas. Sin embargo, no son variaciones significativas, por lo que podemos concluir que 20 minutos es el tiempo necesario para lograr el equilibrio en el proceso de sorción.

El segundo experimento se realizó en las mismas condiciones que el experimento anterior pero con agitación magnética y los resultados se presentan en la gráfica 25.

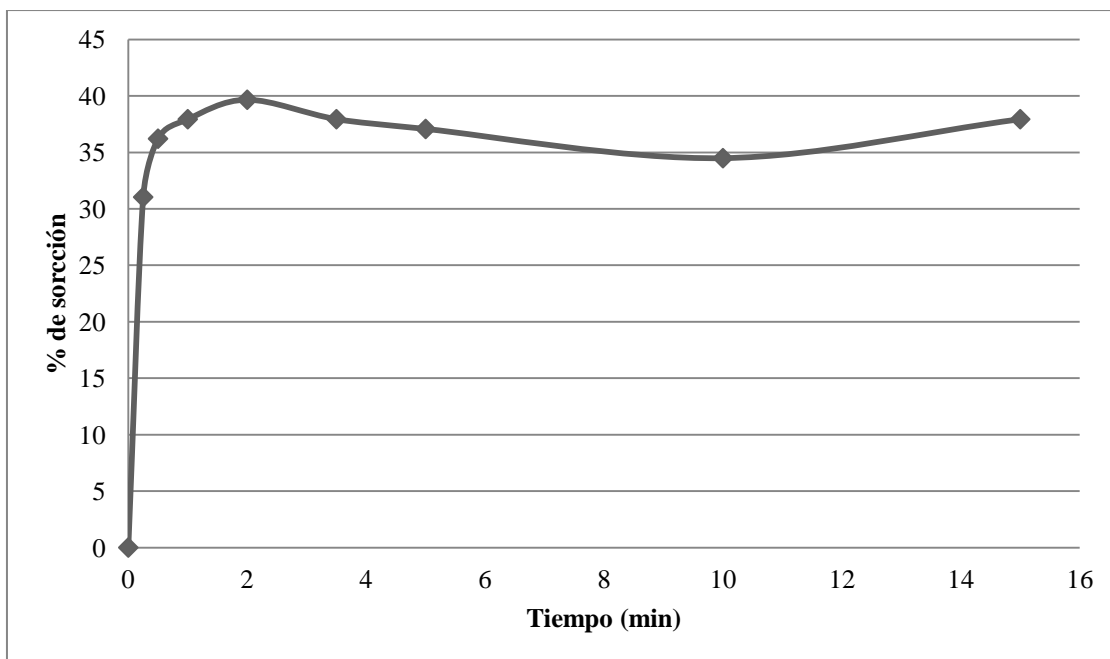


Gráfico 25. Cinética de sorción del cadmio con quitosano con agitación con barra magnética.

El experimento se detuvo a los 15 minutos porque se determinó que se había llegado al equilibrio, en los 2 primeros minutos se alcanzó una fijación del 40 %, a partir de ese momento el rendimiento permaneció prácticamente constante.

En comparación con el experimento realizado con agitador orbital, el rendimiento de fijación disminuyó al igual que el tiempo necesario para lograr el equilibrio.

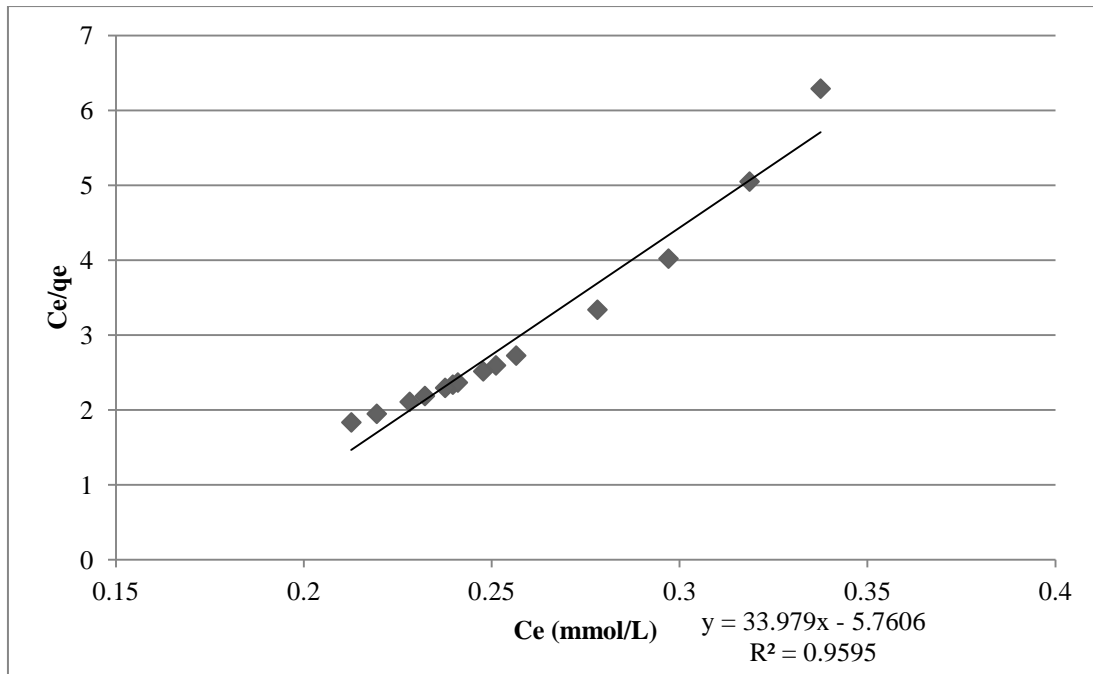
Considerando que la diferencia entre éste y el experimento anterior fue la forma de agitar, en este último caso la agitación es más vigorosa, lo que puede favorecer que se encuentren las moléculas de cadmio con las del biomaterial, sin embargo, un aumento en la energía cinética desfavorece los rendimientos de sorción.

Ajuste de los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Los valores de las isotermas obtenidos anteriormente para las cinéticas se ajustaron al modelo de Langmuir y Freundlich. Los resultados se presentan en la tabla 13 y en las gráficas 26, 27 y 28.

Remanente %	ppm reman	ppm sorbidas	Ce mmol/L	q_e/C_e	q_e
100	50	0	0.44483986	0	0
85	42.5	7.5	0.37811388	0.08823529	0.03336299
75.87	37.935	12.065	0.3375	0.15902201	0.05366993
71.62	35.81	14.19	0.31859431	0.19812901	0.06312278
66.77	33.385	16.615	0.29701957	0.2488393	0.07391014
62.52	31.26	18.74	0.27811388	0.29974408	0.08336299
56.45	28.225	21.775	0.2511121	0.38573959	0.09686388
53.87	26.935	23.065	0.23963523	0.42816039	0.10260231
52.2	26.1	23.9	0.23220641	0.45785441	0.10631673
49.32	24.66	25.34	0.21939502	0.51378751	0.11272242
51.29	25.645	24.355	0.22815836	0.4748489	0.10834075
47.8	23.9	26.1	0.21263345	0.5460251	0.1161032
55.69	27.845	22.155	0.24773132	0.39782726	0.09855427
54.17	27.085	22.915	0.24096975	0.42302012	0.10193505
53.41	26.705	23.295	0.23758897	0.43615428	0.10362544
57.66	28.83	21.17	0.25649466	0.36715227	0.0941726

Tabla 13. Valores obtenidos de c_e, q_e/c_e y q_e.



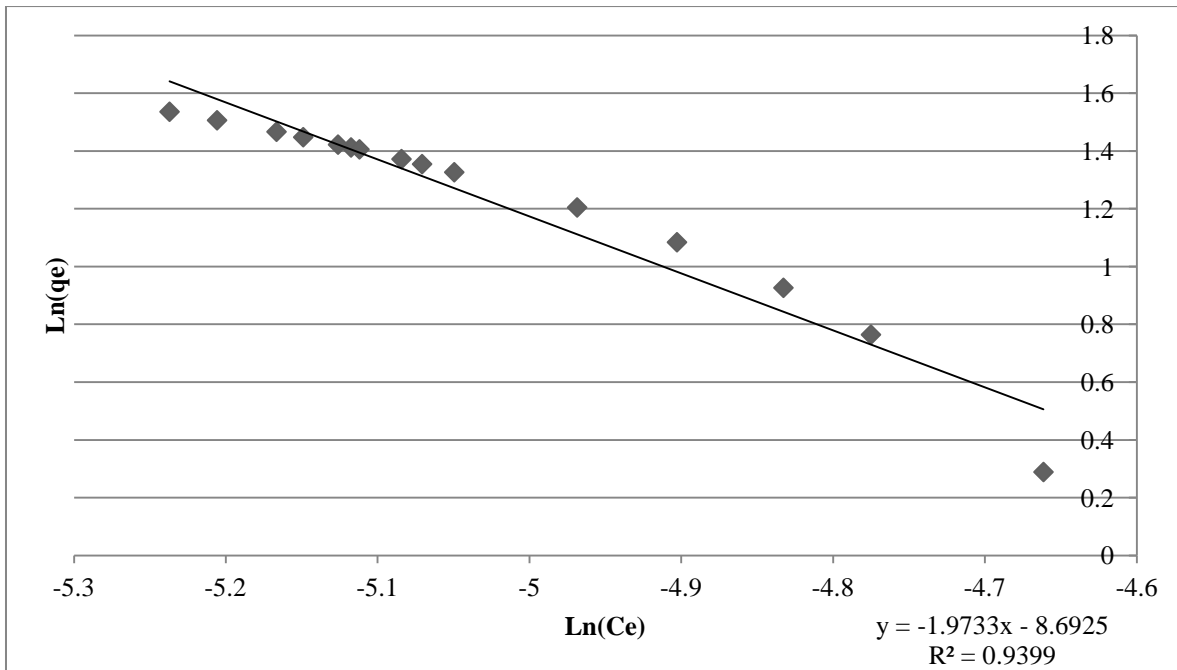
Gráfica 26. Aplicación del modelo de Langmuir para agitación orbital.

La aplicación del modelo de Langmuir a los datos obtenidos en la isoterma realizada con agitación orbital (gráfica 26) produce una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0.9595, lo que indica que el modelo sí ajusta y se puede determinar el valor de la constante de Langmuir a partir de la ecuación general:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e$$

en donde el inverso de la ordenada al origen es K_L

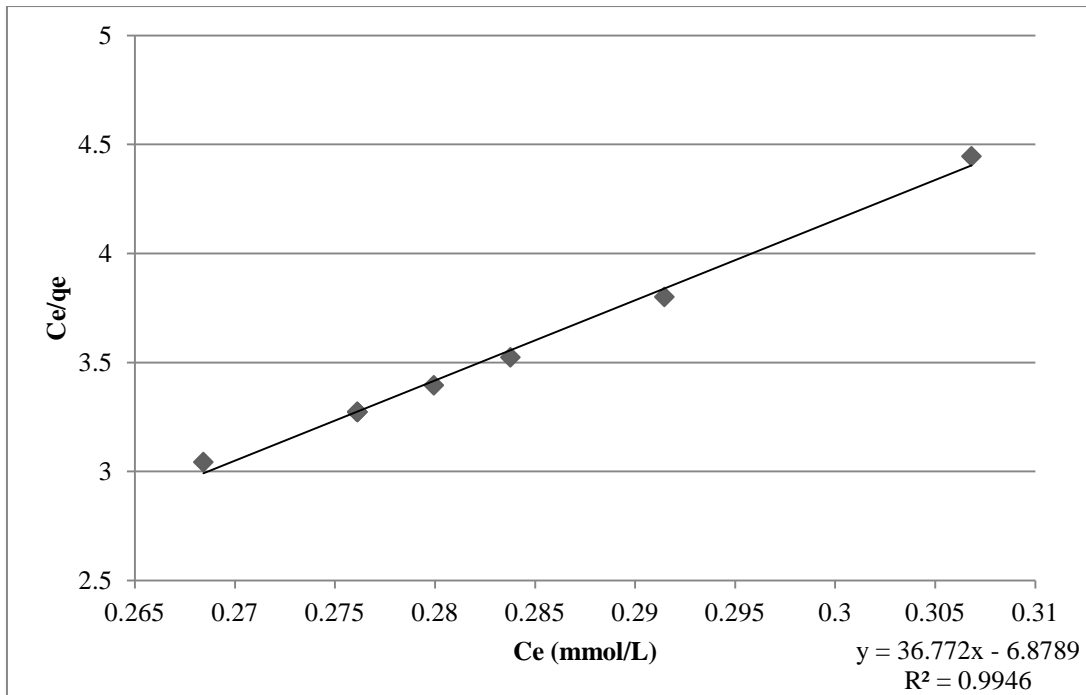
Y se obtiene como valor: $K_L=0.1736$



Gráfica 27. Aplicación del modelo de Freundlich para agitación orbital.

La aplicación del modelo de Freundlich a los datos de las isothermas obtenidos precedentemente (gráfica 27) produce una recta con pendiente negativa, la pendiente en la expresión lineal representa la cantidad de sitios máximos, razón por la que la pendiente debe ser positiva, esto demuestra que el modelo de Freundlich de sitios heterogéneos no aplica a los datos obtenidos.

Para los datos obtenidos de la isoterma realizada con agitación magnética se aplicó el modelo de Langmuir y se obtuvo la gráfica 28.

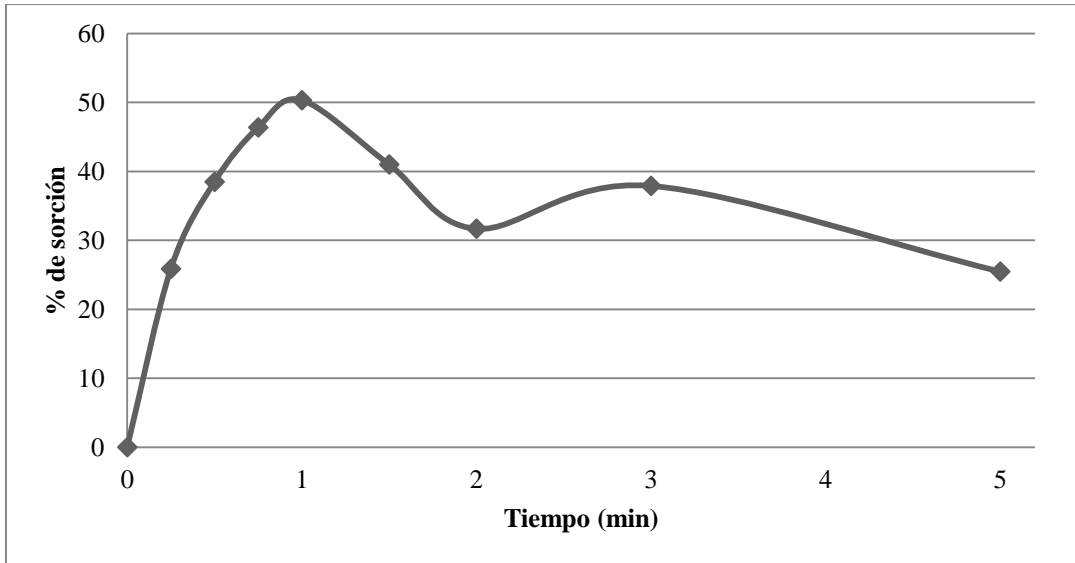


Gráfica 28. Aplicación del modelo de Langmuir para agitación magnética.

Con los datos de la gráfica 28, en el ajuste de la recta por el método de mínimos cuadrados, se obtuvo un coeficiente de correlación lineal de 0.9946 y se determinó el valor de la constante de Langmuir: $K_L=0.1454$.

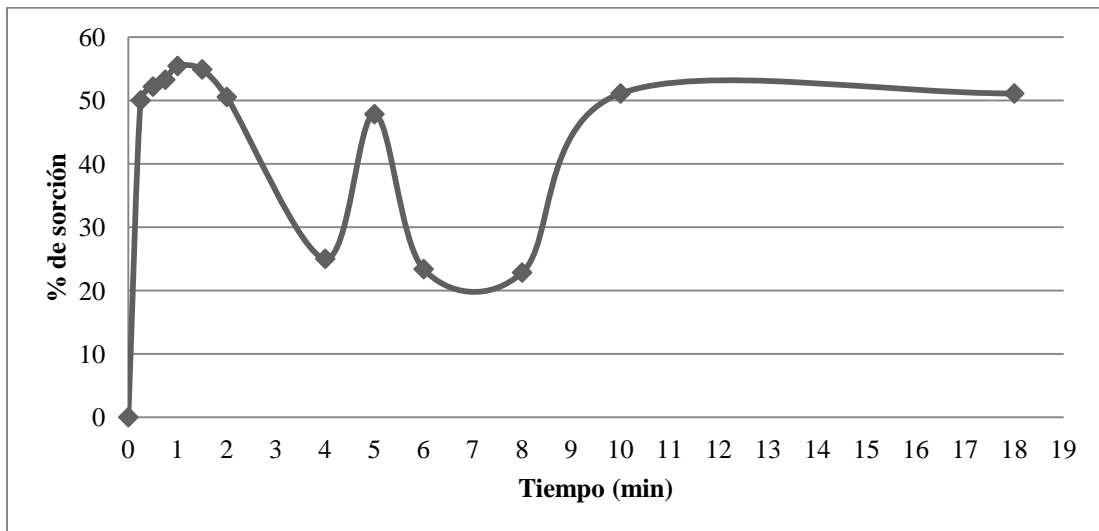
Efecto de la temperatura

Se trazaron las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas (26 y 30 °C) para conocer la influencia que tiene la temperatura en la velocidad en que se logra el equilibrio. Los resultados se presentan en las gráficas 29 y 30.



Gráfica 29. Isoterma de adsorción a 26 °C.

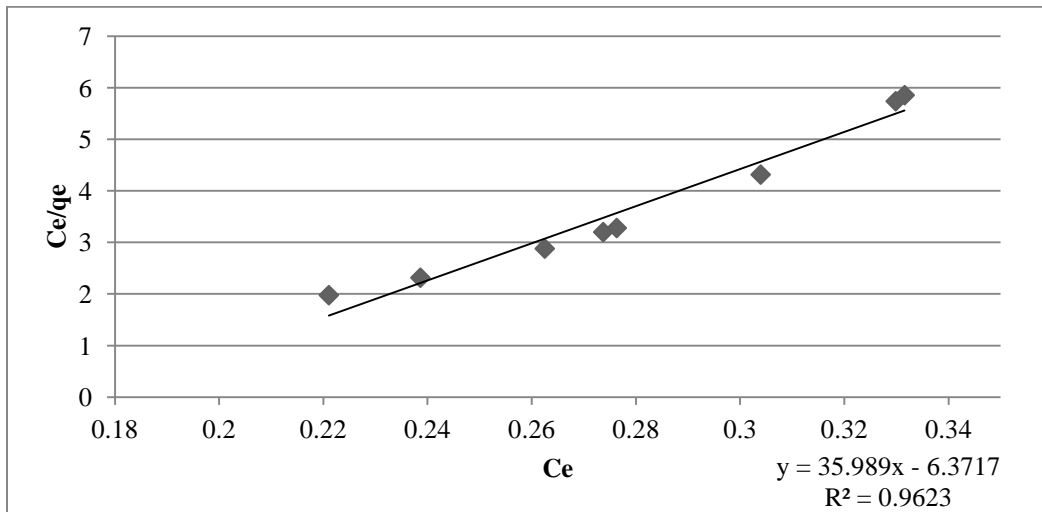
La gráfica 29 muestra los resultados obtenidos a 26 °C, a esta temperatura el equilibrio se alcanza al minuto de estar en contacto el catión con la biomasa y aunque el rendimiento es de 50 %, se puede ver que aumentan los procesos de desorción comparados con la temperatura ambiente, ya que al minuto 2 el porcentaje de sorción ha disminuido al 31 %, posteriormente vuelve a subir a 38 % y decrece de nuevo a porcentajes aún más bajos.



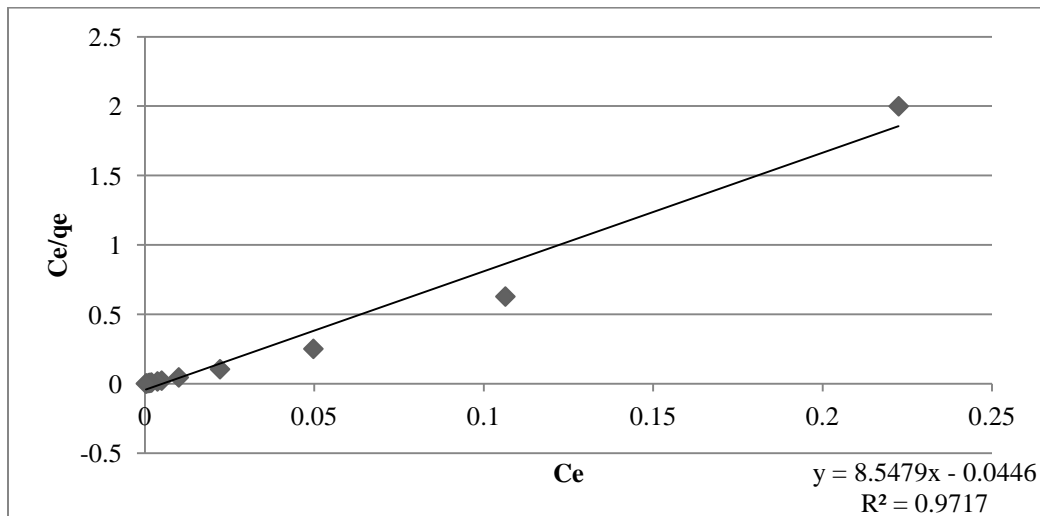
Gráfica 30. Isoterma de adsorción a 30 °C.

A 30 °C (gráfica 30) el rendimiento máximo obtenido es de 55 % y se mantiene el tiempo en el que se logra el equilibrio, que es casi instantáneo, sin embargo, y al igual que lo que sucede a 26 °C, se presentan también los procesos de desorción y sorción. Durante estos procesos el rendimiento decae hasta 22 % cuando se tiene la desorción.

Para las dos isoterma anteriores se hizo el ajuste al modelo de Langmuir y los resultados se presentan en las gráficas 31 y 32.



Gráfica 31. Aplicación del modelo de Langmuir para la isoterma a 26 °C.



Gráfica 32. Aplicación del modelo de Langmuir para la isoterma a 30 °C.

Para ambas isotermas se observan líneas rectas con pendientes positivas, lo que nos lleva a considerar que los datos obtenidos ajustan a este modelo, sin embargo, debido a los procesos de desorción tan marcados en el proceso a 30 °C es posible que no se haya alcanzado el equilibrio y por esta razón no se obtiene un valor de constante de Langmuir similar a los anteriores, si no mucho mayor, siendo éste de 22.4215. El hecho de que los datos se ajusten al modelo de Langmuir, indica que la sorción de los iones se da en monocapa sobre el material, además de considerar que los sitios están distribuidos de manera homogénea.

CONCLUSIONES

- El pKa del material depende de la forma física del quitosano al iniciar la titulación y está entre 4 y 5.
- La capacidad de intercambio del material está entre 4 y 5 meq/g, valores similares a las resinas de intercambio iónico comerciales.
- La carga superficial del material se mantiene aún después de la sorción del cadmio, ésta presenta poca variación.
- El tiempo necesario para lograr el equilibrio cambia dependiendo de la manera en que se agite, con agitación orbital se necesitan 20 minutos y 2 minutos para agitación magnética.
- Si se aumenta la temperatura aumenta el porcentaje de sorción, el tiempo necesario para lograr el equilibrio disminuye pero aumentan los procesos de desorción.
- La sorción de cadmio se confirma por espectroscopía IR con la aparición de una banda característica del metal aproximadamente en $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$.
- El pH óptimo en el que se lleva a cabo la sorción es 7.
- A mayor cantidad de biomasa el porcentaje de sorción también aumenta.
- La afinidad del quitosano hacia el cadmio no es tan elevada comparada con otros iones metálicos, de forma que los máximos porcentajes de sorción son alrededor del 50 %.
- El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la sorción es quelación sobre los grupos amino del material, ya que su carga superficial y propiedades ácido-base no se modifican al sorberse el cadmio, esto es apoyado por los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja.
- Se obtuvieron buenos resultados de sorción usando 500 mg de quitosano con 50 ppm en un volumen de 25 mL, con un pH de trabajo de 7 a temperatura ambiente agitando la mezcla por 30 minutos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Avery, H. Cinética química básica y mecanismos de reacción. Reverté, España 1982.
- 2) Becker, T. Schlaak, M. Strasdeit, H. Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *Reactive and Functional Polymers*. 44, 289-298 (2000).
- 3) CONAGUA. <http://www.conagua.gob.mx/atlas/> . 22 de septiembre del 2014.
- 4) Crini. G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30 [1], 38-70 (2005).
- 5) Dasheng, L. Yuanan, W. Pingjia Y. Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards. *Carbohydrate Research*. 341, 782-785 (2006).
- 6) Dzul, E. Saucedo, M. Navarro, M. Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*, 61[3], 157-167 (2001).
- 7) Evans, J. Davids, W, MacRae, J. Amirbahman, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*. 36, 3219-3226 (2002).
- 8) García, J. 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).
- 9) Hasan, S. Krishnaiah, A. Gosh, T. Adsorption of divalent cadmium from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads. *Ind. Eng. Chem*. 45, 5066- 5077 (2006).
- 10) Inoue, K. Babe, Y. Yoshizuka, K. Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper (II)-complexed chitosan. *Chemical Society of Japan*, 66 [10], 2915-2921 (1993).
- 11) Lárez, C. Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 [2], 91-109 (2003).

- 12) Lárez, C. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 1[2], 15-21, (2006).
- 13) Lasko, C. An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater. *Environmental Science and Technology*, 33 [20], 3622-3626 (1999).
- 14) Li, N. Bai, R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 42[3], 237-247 (2005).
- 15) Luna, L. Tesis de licenciatura. Biosorción de cadmio y plomo por *Medicago Sativa* (Alfalfa). Afinidad de captación de los iones, efecto del pH y cantidad de biomasa. UNAM, México (2008).
- 16) M. E. Díaz. Tesis de licenciatura. Estudio preliminar de la adsorción de Cu^{+2} mediante un criogel Q-ECH-PVA. Instituto Tecnológico de Toluca. México (2011).
- 17) Majeti, N. Ravi, K. Review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 46, 1-27 (2000).
- 18) Martell, M. Tesis de licenciatura. Biosorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} con semilla de Eucalipto (*Sideroxylon*) en batch y en columna. UNAM, México (2008).
- 19) 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).
- 20) Mayrén, A. Tesis de licenciatura. Obtención de Quitina y Quitosano a partir de desperdicio de camarón por medio de Desproteínización enzimática. UNAM, México (2013).
- 21) Moore, G. Roberts, A. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 2, 115-116 (1979).
- 22) Muhamad, A. Mohd, M. Ismail, Y. Batchwise biosorption of Sn^{2+} ions by using chemically treated banana peel. *Research Journal of Biotechnology*. 7[3], 81-85 (2012).
- 23) Nebel, B. Wright, R. *Ciencias ambientales, ecología y desarrollo sostenible*. Prentice Hall, México (1999).

- 24) Ng, J. Cheung, W. McKay, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*. 255, 64-74 (2002).
- 25) Osorno, C. Tesis de Licenciatura. Síntesis y caracterización de un hidrogel físico quitosana / xantana. Universidad de Guadalajara. (2006).
- 26) Palma, D. Tesis de licenciatura. Biosorción de Cr(IV) y Cr(III). UNAM, México (2013).
- 27) Parada, G; Crespín, G. Miranda, R. Katime, I. Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5 [1], 1-16 (2004).
- 28) Pérez, P. Azcona, M. Los efectos del cadmio en la salud. *Revista Española Médica Quirúrgica*. 17[3], 199-205 (2012).
- 29) Ramírez, M. Tesis de licenciatura. Estudio de la biosorción de cadmio por *Cymodocea nodosa*. UNAM, México (2002).
- 30) Ramos, Y. Navarro, A. Chang, L. Maldonado, H. Evaluación de nuevos biosorbentes para la remoción de cadmio (II), estructura versus capacidad de adsorción. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 70 [3], 136-146 (2004).
- 31) Ravi, M. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 24, 1-27 (2000).
- 32) Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 31, 603-632 (2006).
- 33) Rivera, J. Tesis de licenciatura. Estudio de biosorción de cadmio con quitosano. UNAM, México (2013).
- 34) SEMARNAT. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>. 25 de septiembre del 2014.
- 35) Skoog, D. Introducción a la química analítica. Reverté, España, 1986.
- 36) Tzu-Yang, H. Rorrer, G. Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads: Kinetics, modelling and influence on cadmium ion adsorption capacity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3631-3638 (1997).

- 37) Valcárcel, M. Gómez, A. Técnicas analíticas de separación. Reverté, España 1988.
- 38) Van der Leeden, F. Troise, F. Todd, D. The water encyclopedia. Lewis Pub, Michigan, 2a ed., Capítulo VI, 441-444 (1990)
- 39) Vijayaraghavan, K. Palanivelu, K. Velan, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. Bioresource Technology, 97 [12], 1411-1419 (2006).
- 40) Wang, Q. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. Carbohydrate Polymers, 65, 194-201 (2006).
- 41) Way, D. Rorrer, G. Tzu-Yang, H. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2170-2178 (1993).