

Estudio de biosorción de Pb(II) y Cd(II) utilizando cápsulas de Quitosano-Alginato

Denisse Mallaupoma[†], Ana Valderrama Negrón, Clemente Luyo

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería;

[†]*denisse22uni@hotmail.com*

Recibido el 08 agosto del 2011; aceptado el 22 de agosto del 2011

En el presente trabajo se muestran los primeros estudios para poder obtener parámetros adecuados de biosorción de Cd (II) y Pb(II) a partir de soluciones acuosas utilizando cápsulas de quitosano-alginato. Se lograron remociones máximas de 63% para el Cd y 93% para el Pb, encontrándose que en ambos casos, un pH de 4, es el adecuado para el tratamiento. En esta etapa es inicial, se trabajó con soluciones 7 ppm de concentración de Cd y de Pb por separado. Una concentración baja a nivel residuos de laboratorio pero alta a nivel de parámetros de contaminación.

Keywords: Biopolímeros, quitosano, alginato, matrices biopoliméricas, biorremediación.

In this work we present the first assays to obtain the appropriate parameters of Biosorption to remove Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions using chitosan-alginate capsules. Top removals of 63% for Cd and 93% for Pb were obtained; finding that pH 4 was adequate for both kinds of removals. In this first stage, Cd and Pb concentrated solutions (7ppm) were done separately. This is considered a lower concentration at a residual laboratory level but a higher concentration at polluting parameters.

Keywords: Biopolymers, chitosan, alginate, biopolymer matrix, bioremediation.

1. Introducción

Los estudios de contaminación han demostrado que son diversos los modos y los compuestos que pueden generar daños en nuestro ecosistema, es por ello que las investigaciones realizadas en las últimas décadas, orientan a determinar la composición química de los contaminantes, así como la búsqueda de alternativas que funcionen como descontaminantes.

Los polisacáridos de origen natural han sido reconocidos como los biomateriales más adsorbentes y eficaces para la eliminación de bajos niveles de iones metálicos pesados en corrientes de aguas residuales. Con ellos, se han desarrollado trabajos de biosorción, usando plantas o compuestos extraídos de material biológico como por ejemplo, el alginato de las algas o el quitosano, polisacárido obtenido a partir de la quitina la cual está presente en el caparazón de ciertos moluscos.

Los complejos polielectrolíticos (PEC) son producto de la interacción de macromoléculas que poseen grupos iónicos complementarios (catión / anión). Se forman, mezclando soluciones de policationes y polianiones, que por lo general, conducen a la floculación macroscópica del complejo. La formación de los PEC está condicionada por las características de sus componentes (densidad de carga, rigidez de las cadenas y posición de los restos iónicos) y del entorno químico en el que se encuentran (pH, fuerza iónica, temperatura, concentración). Dentro de los polímeros más utilizados en la obtención de este tipo de complejos se encuentra el quitosano y el alginato. El quitosano, (1,4)-[2-amino-2-desoxi- β -glucano], es un polisacárido natural que se obtiene de la N-desacetilación catalítica de la quitina, dando lugar a una macromolécula

la que contiene unidades glucosamina y unidades de N-acetilglucosamina (figura 1). Es por tanto, un polisacárido básico que a pH neutro o básico, posee grupos amino libres, mientras que a pH ácido estos grupos se encuentran protonados haciéndolo soluble en agua. Su solubilidad depende de la distribución de los grupos amino libres en la molécula. Se trata de un polielectrolito lineal a pH ácido, con una alta densidad de carga, que puede interaccionar en solución acuosa con polianiones de distinto tipo (heparina, alginato sódico, carboximetilquitina, poli(ácido acrílico), etc.) para formar complejos polielectrolíticos[1].

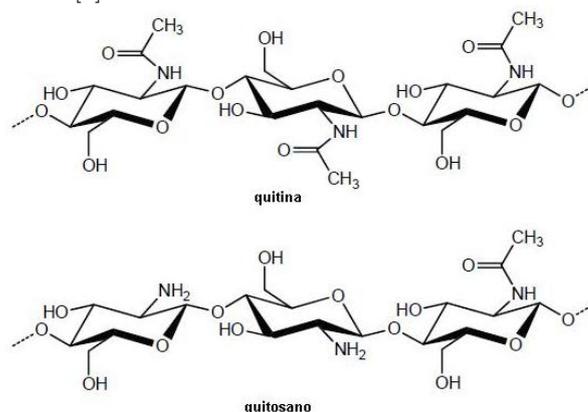


Figura 1. Estructura de quitina, quitosano.

El alginato (figura 2) es otro polisacárido conocido ampliamente y usado por sus propiedades gelificantes en soluciones acuosas, dicha gelificación se relaciona con las interacciones entre los grupos carboxílicos y los cationes divalentes, tales como el calcio, plomo y cobre, aunque

también se puede obtener mediante la reducción del valor pH del medio. El alginato es un polímero con carga negativa, una concentración mayor de 0,1 % (w/w) de iones divalentes es suficiente para la formación del gel.

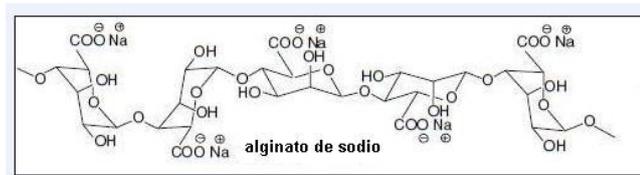


Figura 2. Cadena representativa del alginato de sodio.

El proceso de gelificación se lleva a cabo por complejación de cationes divalentes entre dos cadenas de alginato, principalmente de los bloques G que interactúan con los cationes presentes. Puesto que los iones de calcio interactúan con las funciones carboxilo de cuatro unidades G, la estructura formada induce a formar cadenas helicoidales, geometría conocida como “el modelo de la caja de huevos” (figura 3) [2,3].

Los alginatos son usados principalmente para elaborar productos en forma de cápsulas, fibras o mezclas con otros polímeros naturales. Trabajos realizados con estos últimos, se han centrado en sus aplicaciones como membrana para la liberación de fármacos en la biomedicina, control de la contaminación y una de las recientes investigaciones ha sido utilizándolo como transportador de células madre[4].

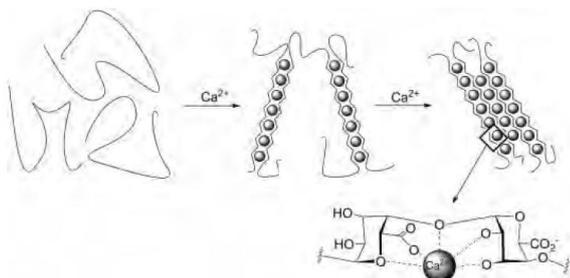


Figura 3. Esquema del modelo de caja de huevo, la formación de complejos de calcio a través de cuatro unidades de G.

Factores como el tamaño, morfología celular o el pH del medio afectan la biosorción de metales por la biomasa de algas y quitosano, por ello deben ser considerados ya que afecta su capacidad de sorción.

En este trabajo se han preparado cápsulas de quitosano-alginato donde la estructura rígida se formará debido a la interacción electrostática entre los grupos carboxilo del alginato y los grupos amino presentes en el quitosano. Estas cápsulas se refuerzan usando Ca^{+2} , debido a la formación del ya anteriormente mencionando, complejo alginato-calcio.

Los estudios de biosorción se han desarrollado manteniendo las cápsulas quitosano-alginato sumergidas en soluciones acuosas de concentración conocida de Pb y Cd por separado, de modo tal que se ha logrado establecer parámetros de pH, masa del adsorbente y el tiempo de contacto adsorbente-solución de Pb o Cd para el estudio de biosorción de elementos contaminantes.

2. Parte Experimental

2.1. Reactivos y soluciones

Se prepararon soluciones de metales pesados de 100 ppm de Cd(II) y 100 ppm de Pb(II) por separado, disolviendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en soluciones de ácido nítrico al 5%. A partir de estas, se prepararon soluciones de 7ppm de Cd(II) y de Pb(II) por separado. Para los adsorbentes se prepararon dos tipos de soluciones principales: (a) Solución de alginato al 1%. (b) Solución de quitosano (85% desacetilado) al 1%. Una vez disuelto el quitosano y mantenido en agitación, se añadió CaCl_2 de tal manera que la solución final contenía 3% de Ca. Para regular el pH se utilizaron HNO_3 y NH_4OH .

2.2. Sorbentes

Sobre la solución (a) en agitación, se dejaron caer 7 mL de la solución (b) por goteo desde una bureta. Se suspendió el goteo y se mantuvo en agitación 1 minuto. Cumplido este tiempo, las cápsulas de quitosano - alginato formadas se lavaron con abundante agua desionizada y colocadas sobre papel de filtro para eliminar la mayor cantidad de agua superficial. Por último, se secaron en estufa a 45°C durante 24 h. Los tamaños de las cápsulas de quitosano-alginato se midieron con vernier y SEM (Scanning Electron Microscopy).

2.3. Experimentos de sorción

Efecto del pH

Se prepararon 5 frascos de medio litro conteniendo soluciones de 7ppm de Cd(II). A cada frasco se le ajustó el pH utilizando HNO_3 y NH_4OH , obteniendo de esa manera soluciones con pH de 2; 3 ;4 ;5; 6 cada una.

Cuarenta mililitros de las soluciones de Cd (II) a pH diferente fueron colocadas por separado, en 5 frascos de 60 mL, a los cuales se agregaron 0,5 g de las cápsulas quitosano-alginato y se mantuvieron en agitación durante 18 h.

Cumplido este tiempo, se tomó una muestra de 20 mL de la solución remanente de Cd(II) y se enrasó en una fiola de 25 mL añadiéndole HNO_3 de tal manera que la concentración del ácido en la fiola fuera del 5%. La concentración de los metales en la solución remanente fue determinada por absorción atómica. El mismo procedimiento fue llevado a cabo para los ensayos con Pb(II).

Efecto de la masa del sorbente

En esta etapa se trabajó utilizando el pH óptimo para la biosorción de cada metal. Para las soluciones de 7 ppm de Cd(II) se utilizaron 9 frascos de 60 mL conteniendo cada uno, 40 mL de solución de Cd (II) a pH óptimo. A cada pomo se agregaron desde 0,1 g hasta 0,8 g de cápsulas alginato-quitosano y se mantuvo en agitación durante 23h. Terminada la agitación, una alícuota de 10 mL de la solución agitada se enrasó en una fiola de 25 mL utilizando HNO_3 a fin de obtener una concentración del ácido de 5%. La concentración final de Cd(II) se determinó por la técnica de absorción atómica. El mismo procedimiento fue llevado a cabo para los ensayos con Pb(II).

Efecto de tiempo de agitación

Una vez determinados los parámetros de pH y masa de adsorbente, se buscó determinar el tiempo de agitación. Para las soluciones de 7 ppm de Cd(II) se prepararon frascos, donde cada uno contenía 40 mL de solución de Cd(II) con el pH y la cantidad de adsorbente optimizadas, las mismas que fueron mantenidas en agitación a diferentes tiempos: desde 12 minutos hasta 14 horas cada uno. Pasado este tiempo, se toma una alícuota de la solución para darle el medio adecuado que conlleve a la lectura de la concentración final de Cd(II), utilizando la técnica de absorción atómica. El mismo procedimiento fue llevado a cabo para los ensayos con Pb(II).

Evaluación de los datos

La cantidad de metal sorbido fue calculado según:

$$Q = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

donde Q ó q_e es la capacidad de sorción (mg de metal/g de biosorbente), V es el volumen de la muestra(mL), C_i

es la concentración inicial de metal en solución (mg L^{-1}), C_f ó C_{eq} es la concentración en el equilibrio de la solución (mg L^{-1}) y m es la cantidad de biosorbente seco (cápsulas secas). En el presente trabajo se evalúan los datos usando dos tipos de isoterma.

Tabla 1. Fórmulas de los modelos matemáticos de las isoterma, q_e : capacidad de sorción; C_{eq} : concentración en el remanente; q_{max} : máxima capacidad de adsorción; K_L : es una constante relacionada con la afinidad entre sorbente y sorbato; K_F y n : son las constantes de Freundlich.

Modelo	q_e	Linealización
Langmuir	$\frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \left(1 + \frac{1}{K_L C_{eq}} \right)$
Freundlich	$K_F C_{eq}^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_{eq}$

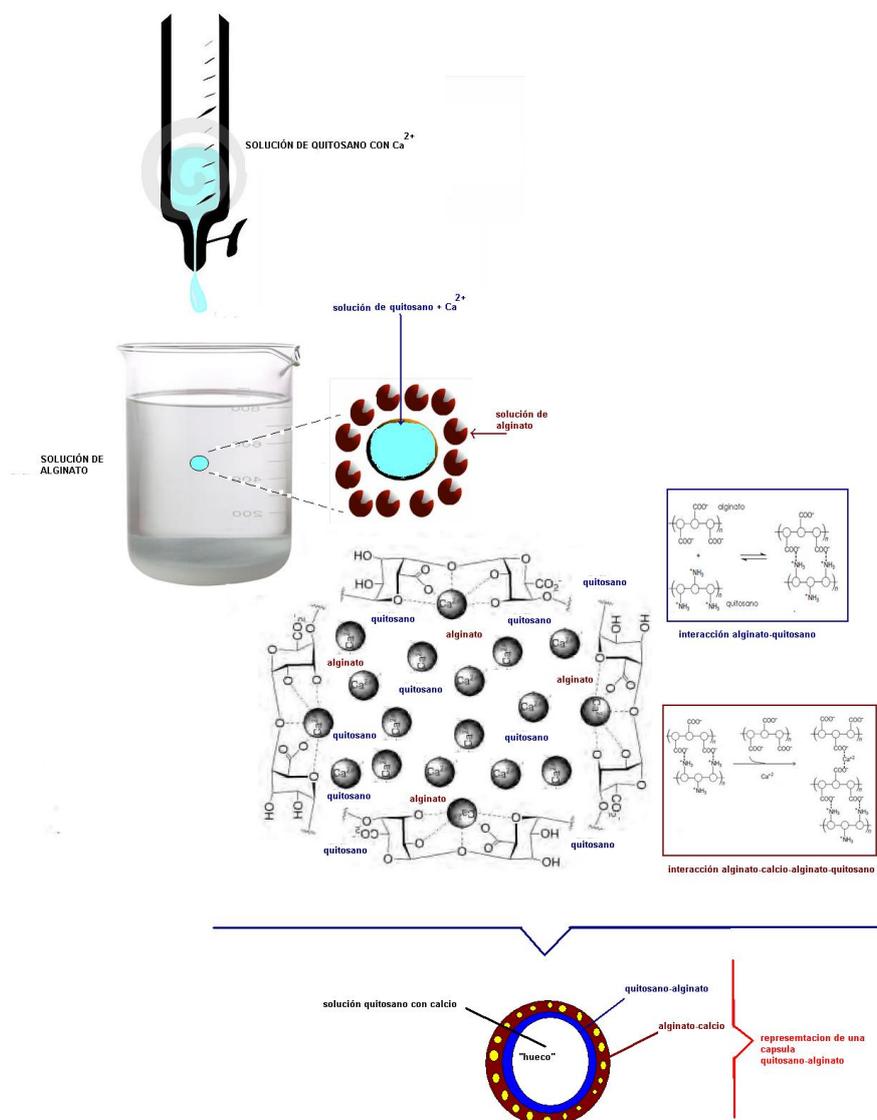


Figura 4. Representación de la formación de cápsulas quitosano-alginato.



Figura 5. Fotos de cápsulas quitosano-alginato: (a) Cápsulas de 6 – 7 mm; (b) Cápsulas de 2 – 3 cm; (c) Cápsula de 2 – 3 cm abierta, mostrando su centro hueco.



Figura 6. Foto de cápsulas secas.

3. Resultados y discusiones

3.1. Caracterización del sorbente

Las cápsulas de quitosano-alginato que se obtuvieron para este trabajo, se aprecian en la figura 3a). Estas

cápsulas no son plenamente esféricas, tienden a ser elipsoides. A partir de las medidas realizadas con vernier, se obtuvieron cápsulas de 7 mm de diámetro mayor y 6 mm de diámetro menor. Estas medidas corresponden a cápsulas hidratadas, ya que secas, presentaron medidas de aproximadamente 2-3 mm. Para mostrar que se trata de perlas huecas (cápsulas), se obtuvieron unas de mayor tamaño, 3 cm de diámetro mayor y 2 cm de diámetro menor como se muestra en la figura 5(b) y 5(c)). La formación de cápsulas se debe al goteo de quitosano- Ca^{2+} sobre la solución de alginato, ya que el modo como llega la solución de calcio es en forma de gota, la cual será rodeada por el alginato que albergará a dicha gota, allí ocurrirán interacciones entre alginato y el Ca^{2+} , así como el alginato con el quitosano, como se muestra en la figura 4.

Las cápsulas de quitosano-alginato de 6-7 mm ya secas, midieron 2-3 mm, reduciendo su masa en un 94%, debido a la eliminación de agua. La caracterización por SEM de las cápsulas secas de la figura 5, revelaron la textura de la superficie y su morfología (figura 7).

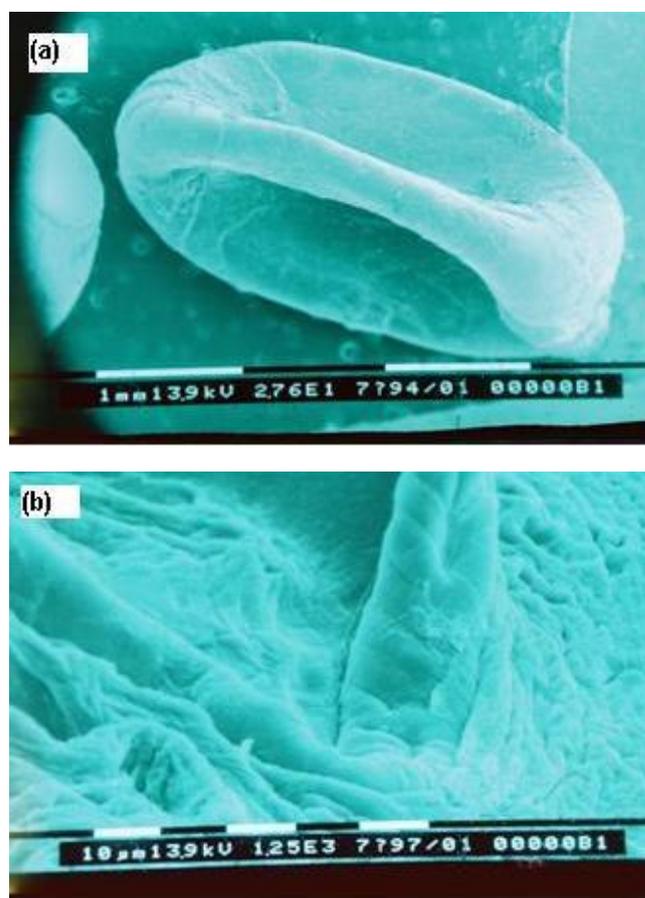


Figura 7. Representación micrográfica de SEM de la cápsula de quitosano-alginato: (a) Imagen completa de cápsula seca a una escala de 1mm; (b) Imagen de superficie de cápsula seca a una escala de 10 μm.

Se puede apreciar que el adsorbente muestra una rugosidad en la superficie, lo que algunos autores lo atribuyen a la organización definida de las cadenas de polisacáridos del tipo caja de huevo [5], debido a la presencia de la interacción alginato-calcio según reacciones

mostradas en la figura 8b.

3.2. Efecto del pH

La biosorción de metales aplicando algas presenta dependencia del pH externo. En general, hay un aumento de la biosorción de especies metálicas catiónicas, cuando se aumenta el pH. Greene y Darnall (1990) [7] han clasificado los iones metálicos en tres clases, dependiendo del pH de biosorción. La primera clase está estrechamente vinculada a $\text{pH} > 5$ y puede ser desorbida a $\text{pH} < 2$. Dentro de esta clase están los iones Al^{+3} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Be^{+2} . El perfil de este grupo se explica por la compatibilidad de estos iones metálicos con la pared celular, sin embargo, como el pH reduce la carga global en la pared celular, todo se convierte en carga positiva, lo que inhibe la llegada de iones positivos. Greene y Darnall (1990) sugirieron que los protones compiten por el mismo principio activo, en la pared celular de las algas (grupo carboxílico) y por los grupos amino del quitosano, razón por la cual existe una reducción de la cantidad de metal que se biosorbe en altas concentraciones de protones (pH bajo).

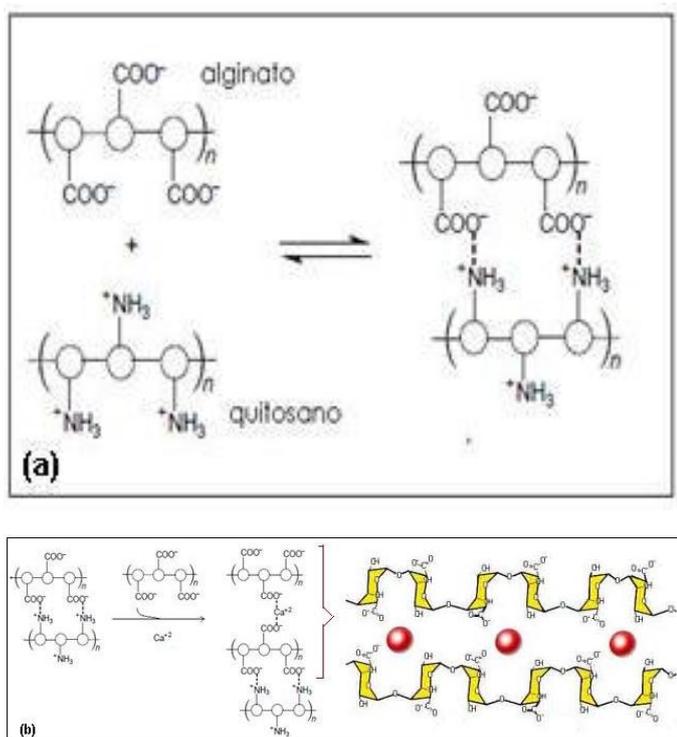


Figura 8. Ecuaciones de interacción quitosano con alginato y alginato con calcio. En la parte (a) interacción alginato-quitosano, en la parte (b) interacción alginato-calcio-alginato-quitosano.

La situación se invierte con especies aniónicas de metales, tales como TcO_4^- , PtCl_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. A valores de pH más bajo, aumenta la biosorción, ya que debido a la unión cada vez mayor de protones a los sitios de unión activa, se promueve el acceso de aniones a la carga positiva. Estos metales constituyen el segundo grupo de Greene y Darnall. Se afirma que otras especies metálicas, como Ag^+ , Hg^{+2} , AuCl_4^- (Hosea *et*

al., 1986)[8] son independientes del pH. Estas especies metálicas forman la tercera clasificación, por lo general son blandas y preferentemente forman complejos covalentes con ligandos blandos que contienen elementos coordinantes como nitrógeno y azufre, por lo tanto se espera que estas interacciones sean independientes del pH[6].

Debido a que en el presente trabajo se usa alginato y quitosano para hacer las cápsulas es importante encontrar el pH externo adecuado para la mejor remoción.

La figura 9 muestra los perfiles de la capacidad de adsorción (Q) en función del pH, a partir de lo cual se deduce un pH óptimo de 4 para el Cd(II) y para el Pb(II). Valores más altos de pH no fueron tomados en cuenta debido a que puede ocurrir precipitación de los respectivos hidróxidos metálicos.

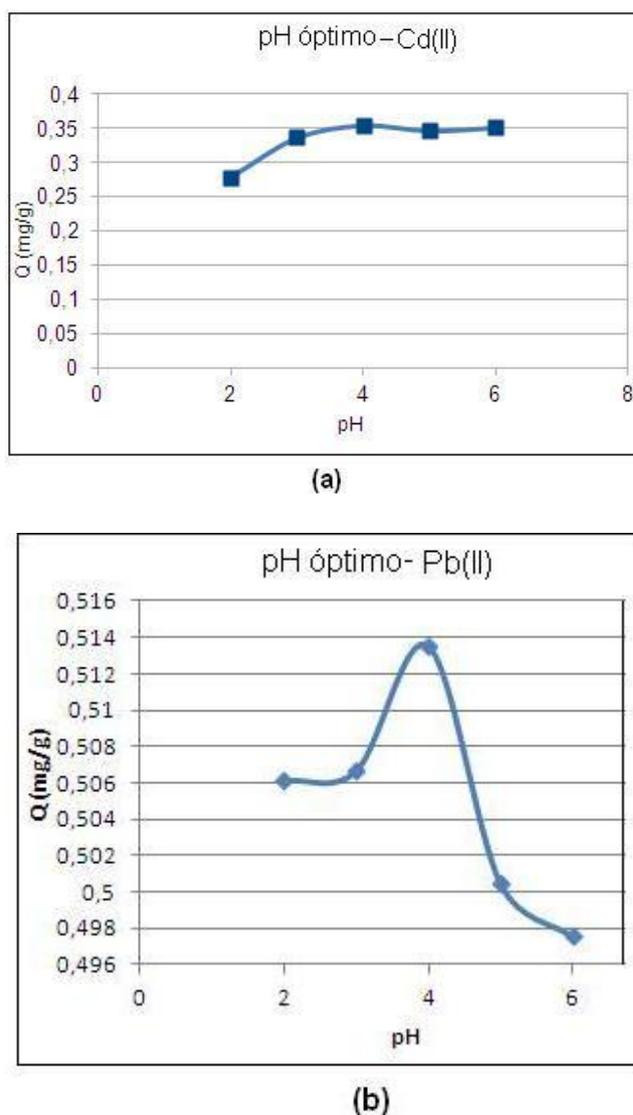


Figura 9. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de (a) Cd(II) y (b) Pb(II); a partir de soluciones de concentración inicial de 7 ppm (masa de adsorbente 0,5 g).

La adsorción de iones metálicos por adsorbentes de naturaleza biológica está en función del pH de la solución, ya que el pH no sólo afecta a los centros activos de la superficie del adsorbente sino también la presencia de iones metálicos en la solución.

La figura 9 resume los valores de captación de Cd(II) y Pb(II) sobre los biosorbentes en condición de cápsulas de quitosano-alginato. Los resultados obtenidos indican que con las cápsulas, el incremento del pH provoca un aumento en la biosorción, además a pH ácido ocurre una disminuida liberación de Cd (figura 9(a)).

La biosorción de metales disminuye a bajos valores de pH, esto probablemente debido a las altas concentraciones de iones H^+ , los cuales compiten con los cationes por los sitios activos disponibles en el biosorbente, lo cual es justificado ya que entre $pH = 2$ a 6 , se va manifestando la disminución de la concentración de los protones

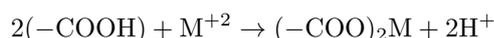
La dependencia de la remoción de metales por el pH esta relacionada con los grupos funcionales presentes en la estructura de los componentes de las cápsulas de quitosano-alginato y con la química de los metales, en este caso Cd(II) y Pb(II), por lo que es importante determinar las especies, que en función del pH, predominan en solución acuosa (figura 10).

La figura 10(a) muestra que a pH inferiores a 8, el Cd se encuentra como el ion Cd^{2+} , mientras que a $pH > 8$, coexisten las especies iónicas $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2$, $HCdO_2^-$, CdO_2^{2-} . En el caso del Pb, dicho metal se encuentra en su estado iónico (Pb^{+2}), mientras que a $pH > 4$, coexisten las especies iónicas $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_4^{2-}$, $Pb(OH)_3^-$ (figura 10(b)).

Nuestras pruebas experimentales han mostrado que la máxima liberación de Cd a partir de las cápsulas de quitosano-alginato se consigue entre $pH = 4$ y 6 (figura 9(a)) mientras que para el Pb, la máxima liberación se dio a pH 4 (figura 9(b)). Por tanto, para examinar el potencial de biosorción de las cápsulas y para asegurar que el cadmio y el plomo a la vez se encuentren en su estado iónico durante la sorción, un pH 4 fue seleccionado para ser aplicado en los otros experimentos contemplados en este estudio.

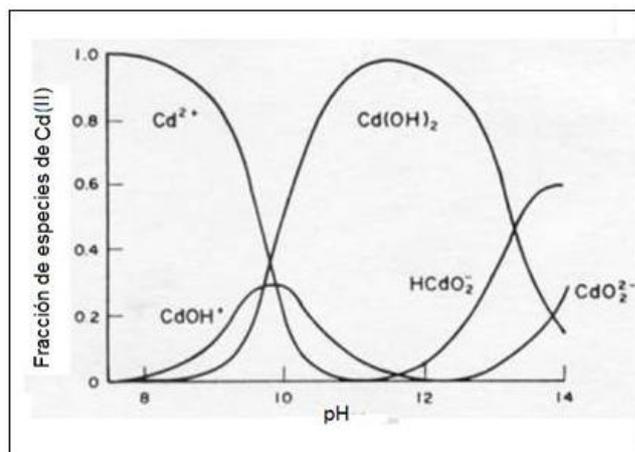
En la estructura del alginato se puede observar que presenta al grupo funcional carboxílico y el quitosano los amino, donde según la literatura, el grupo más importante en el proceso de sorción de iones metálicos, es el grupo carboxílico[7,8].

Este grupo funcional actúa como intercambiador iónico en la eliminación de especies metálicas[9] según la siguiente reacción:

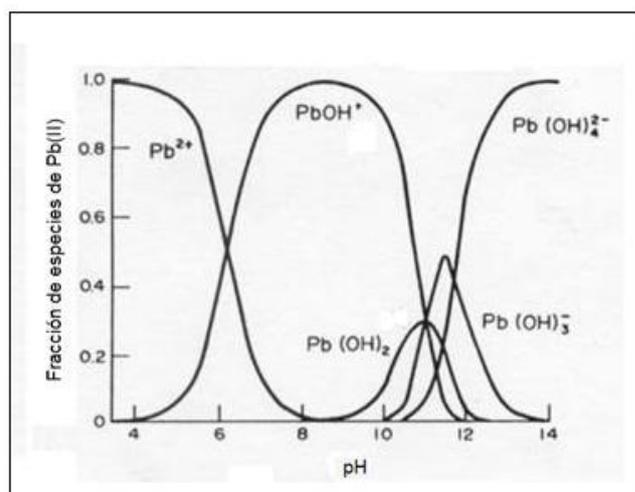


La disminución en la sorción de Pb(II) a pH's superiores a 4 puede verse vinculado a que por encima de este pH predominan los iones de $Pb(OH)^+$, los cuales pueden reaccionar con los grupos aminos de las cápsulas, generando precipitados coloidales que se mantienen en solución.

En el caso del Cd(II), la especie $Cd(OH)^+$ se presenta a un pH próximo a 8, como se puede apreciar en la figura 10(a), lo cual explica la casi linealidad del gráfico en la figura 9(a).



(a)



(b)

Figura 10. Diagrama de distribución de especies para (a) Cd^{2+}/H_2O , 20 mg/L; (b) Pb^{2+}/H_2O 20 mg/L.

En los resultados de sorción en soluciones de Cd^{+2} y Pb^{+2} usando cápsulas secas de quitosano-alginato, es notoria la diferencia de porcentajes de sorción probablemente debido a la selectividad del grupo carboxilo por los iones $Ca^{+2} = Cd^{+2} < Pb^{+2}$ [10]. La presencia de los iones Ca^{+2} en las cápsulas de quitosano-alginato y el mismo grado de selectividad por el Cd^{+2} explicaría el por qué se produce una buena sorción del cadmio, sin dejar de mencionar la presencia de grupos aminos que pueden interactuar también con estos iones.

El notorio e interesante porcentaje de sorción del Pb^{+2} se puede explicar por el intercambio iónico que presentaría con el Ca^{+2} ya que como se mencionó antes los grupos carboxílicos son más selectivos para el Pb^{+2} desde que se asemeja en tamaño al ión Ca^{+2} .

3.3. Efecto de la masa del sorbente

La importancia del efecto de la concentración del sorbente en la capacidad de sorción de Cd (II) y Pb (II), se muestra en la figura 11. La relación entre la capacidad de sorción, la cual se define como Q, que es la relación de

metal sorbido entre masa de sorbente [$Q=(\text{metal adsorbido})/(\text{masa de sorbente})$] vs. la masa de sorbente indica que bajo las mismas condiciones, un aumento en la masa de sorbente por encima de 0,6 g (caso del Cd) y por encima de 0,5 (caso del Pb), no altera la capacidad de sorción.

Esto refleja que el aumento de más sitios activos presentes en las cápsulas quitosano-alginato, no afecta el equilibrio ni mejora el proceso, hecho que podría deberse a la formación de agregados de sorbentes, lo cual disminuye la superficie activa del mismo, debido a la cercanía entre las paredes de las cápsulas suspendidas.



(a)

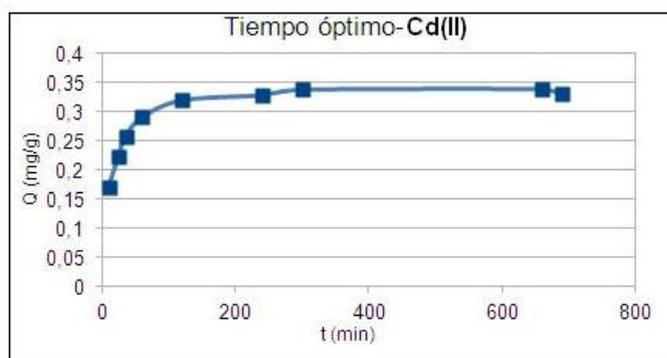


(b)

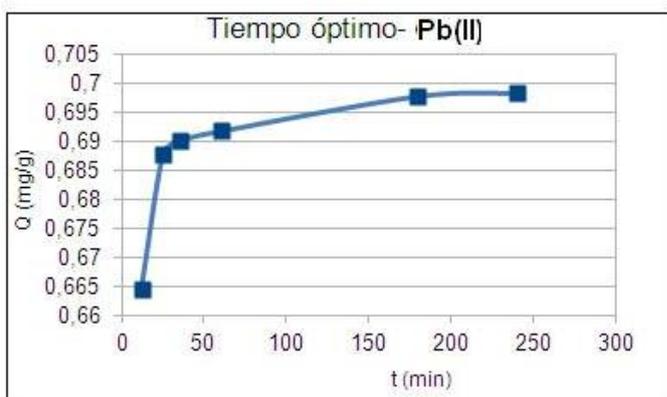
Figura 11. Efecto de la concentración del adsorbente en la capacidad de adsorción de: (a) Cd(II) y (b) Pb(II). Aplicado para una concentración inicial de 7 ppm de Cd(II) y Pb(II) para cada caso a un volumen de solución de 40 mL; temperatura de 25°C.

3.4. Efecto del tiempo de agitación

La biosorción a partir del tiempo en donde el gráfico se hace una constante, indica que de allí en adelante el tiempo de agitación no influirá en la remoción del metal, debido a que se llegó a un equilibrio. De esta manera, en la (figura 12 (a)), se puede apreciar que para el caso del Cd (II), la curva se hace una constante a partir de los 300 minutos mientras que se observa el mismo comportamiento para el Pb (II) (figura12b) pero a partir de los 180 minutos.



(a)



(b)

Figura 12. Biosorción de iones de (a) Cd (II) y (b) Pb (II), con cápsulas de quitosano-alginato. Condiciones de biosorción para ambos metales: concentración inicial 7 ppm, pH 4, temperatura 25 °C.

3.5. Isotermas de sorción

La cantidad de Cd(II) y de Pb(II) sorbido en las cápsulas de quitosano-alginato fue determinado por diferencia respecto a la concentración del remanente analizado por técnica de absorción atómica. Las relaciones isotérmicas entre las concentraciones en equilibrio de Cd(II) y/o Pb(II) en las cápsulas y la concentración remanente en la fase líquida (Q vs. C_f) donde Q es la capacidad de sorción y C_f es la concentración del remanente o la que llamaremos más adelante C_{eq} , se muestran en la figura 13.

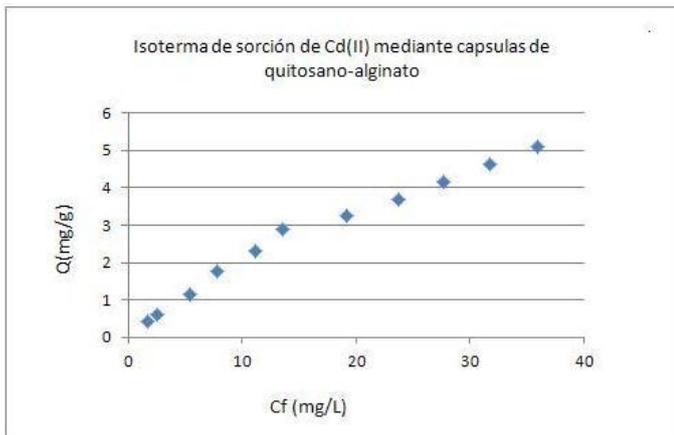
Se trabajó sobre una solución de 40 mL de 7 ppm para cada metal y 0,5 g de sorbente, con un tiempo de agitación de 180 minutos para el Pb(II) y más de 300 minutos para el Cd(II), a un pH inicial de 4.

Para describir el comportamiento de sorción de las cápsulas de quitosano-alginato, los datos obtenidos para cada caso Cd(II) o Pb(II), sobre el efecto de la concentración inicial fueron probados usando los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. Los modelos respectivos fueron evaluados usando las ecuaciones mostradas en la tabla 1.

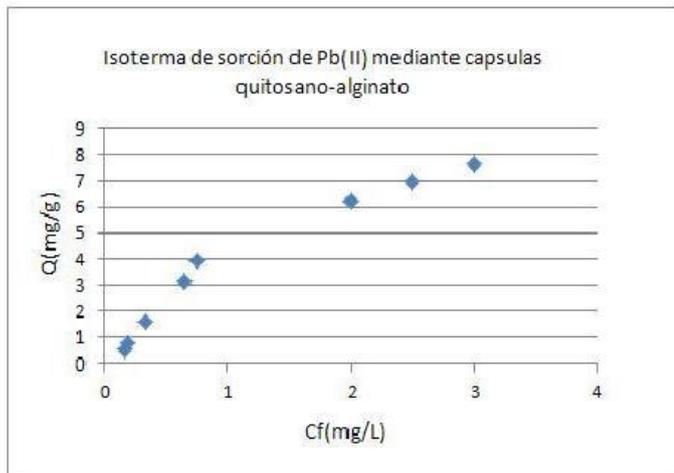
El modelo de Langmuir asume que la sorción ocurre en sitios específicos del sorbente y que cada proceso tiene una sorción con energía homogénea, además asume que

no hay interacciones entre las moléculas sorbidas. La máxima capacidad de sorción por monocapa de Langmuir fue de 12,315 mg de Cd(II) por gramo de sorbente (figura 14(a)) y 29,762 mg de Pb(II) por gramo de adsorbente (figura 14(c)) donde se utilizó una masa de 0,5 g de adsorbente para cada caso.

La isoterma de Freundlich asume una sorción superficial heterogénea cuyos sitios activos tienen diferentes energías de adsorción, porque no están igualmente disponibles. El modelo de Freundlich es ampliamente usado, sin embargo, no brinda información sobre la adsorción por monocapa como el modelo de Langmuir. Además se puede decir que el modelo de Freundlich no predice la saturación de la superficie por las especies adsorbidas.



(a)



(b)

Figura 13. *Isotermas de sorción: (a) Cd(II) y (b) Pb(II).*

De acuerdo a la linealización del modelo de Freundlich, el valor de K_F indica que las cápsulas tienen una mayor capacidad de sorción para el Pb(II) que resultó 3,459 L/g que para el Cd(II) que resulta 0,285 L/g en soluciones acuosas (figura 14(b) y figura 14(d)). Además, el valor de $1/n$ encontrado para ambos iones metálicos indica un proceso favorable ($0 < 1/n < 1$). Los resultados de los ajustes lineales se muestran en la tabla 2.

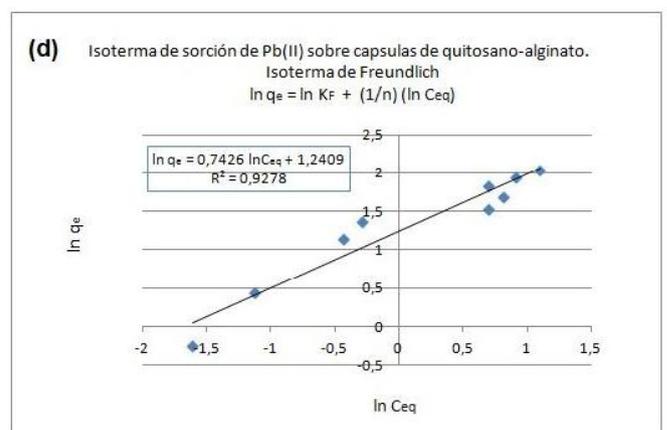
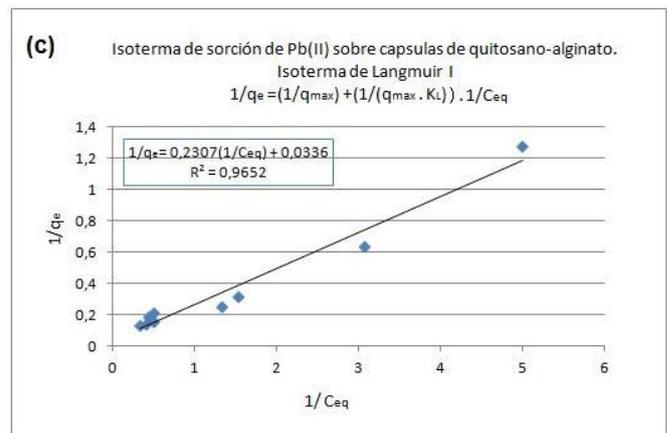
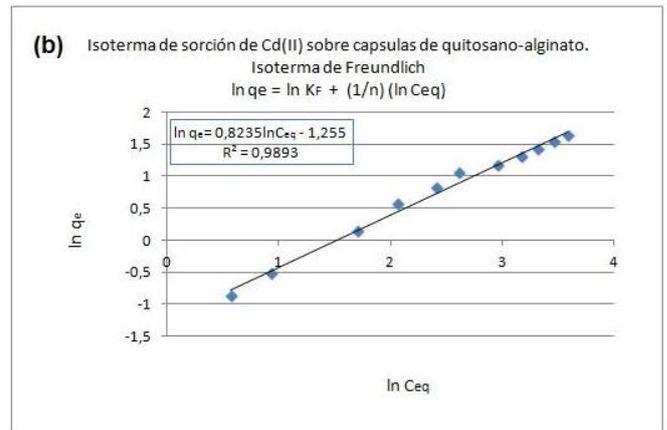
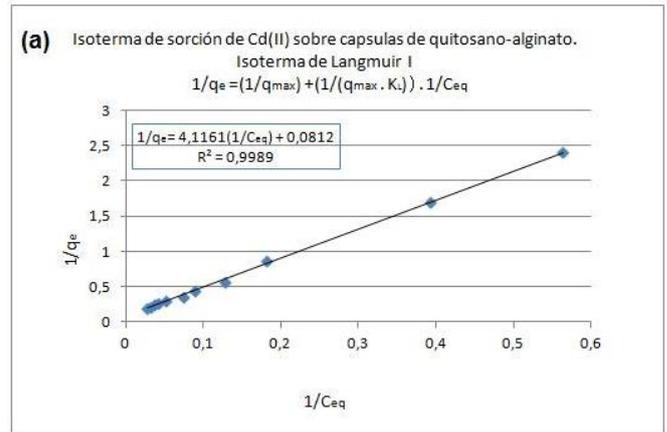


Figura 14. *Gráficos de linealización de isotermas de Langmuir y Freundlich.*

Tabla 2. *Parámetros y constantes de las isotermas de la adsorción de Cd(II) y Pb(II) en las cápsulas quitosano-alginato, usando soluciones en un rango de 7 a 100 ppm para cada ión, T=25°C, volumen de solución de 40 mL con 0,5 g de adsorbente, pH=4.*

Isoterma de Adsorción	Cd(II)	Pb(II)
Langmuir		
Q_{max} (mg/g)	12,315	29,762
K_L (L/mg)	0,020	0,146
R^2	0,9989	0,9652
Freundlich		
K_F (L/g)	0,285	3,459
n	1,214	1,347
R^2	0,9893	0,9278

Para el Cd(II) se tienen valores de R^2 para cada linearización muy próximas a 1, pero el modelo de Langmuir predomina por tener un valor mayor de coeficiente de correlación respecto al de Freundlich. Algo similar ocurre para el Pb(II), el modelo de Langmuir predomina, teniendo influencia del modelo de Freundlich.

4. Conclusiones

Los estudios mostraron que las cápsulas de quitosano-alginato adsorben mejor al ion Pb(II) que al Cd(II), lo cual puede ser explicado por el carácter básico de los grupos amino (NH_2) presentes en el quitosano y los grupos carboxilato (COO^-) del alginato. Ambos grupos

son bases duras y permiten mejor la retención de ácidos duros. En este caso, el Pb(II) es un ácido intermedio y el Cd(II) un ácido blando, es por ello que la remoción de Pb(II) se ve favorecida a comparación del Cd(II). Debido a las semejanzas en el tamaño iónico, es probable que el elevado porcentaje de remoción de Pb(II) en las soluciones se deba no únicamente a la adsorción de este metal por las cápsulas, sino también por el intercambio iónico entre el Pb(II) y el Ca(II).

La capacidad de sorción máxima (Q_{max}) de las cápsulas con los iones Pb(II) es de 29,762 mg de Pb(II) por gramo de sorbente mientras que para el Cd(II) es de 12,315 mg de ión Cd(II) por gramo de sorbente, en soluciones de concentración entre 7 y 100 ppm para cada metal, pH 4, 0,5 g de sorbente, 300 y 180 minutos de agitación para Cd(II) y Pb(II) respectivamente.

En porcentajes de sorción se tiene que para el Cd(II), en concentraciones entre 7 a 100 ppm, el porcentaje de sorción es de aproximadamente 64 %, mientras que en una solución de concentración 7 ppm, el porcentaje de sorción es de 74,6 %.

Para el Pb(II), entre concentraciones de 7 a 100 ppm, el porcentaje de sorción es mayor al 96 %, teniendo un máximo de sorción de hasta 98,5 % a una concentración de 50 ppm.

El estudio del equilibrio indica un comportamiento mixto, obedeciendo a las isotermas de Langmuir y Freundlich, proponiendo un mecanismo por monocapa, con ciertas interacciones entre los adsorbatos luego de la adsorción, sobre una superficie energéticamente heterogénea.

1. Aguilar de Armas, María Rosa; Sistemas poliméricos hidrofílicos con grupos ionizables y su aplicación como biomateriales ;Universidad Complutense de Madrid, 2005
2. Sikorski , P. , Mo , F. , Skj a k - Br æ k , G. , and Stokke , B.T. (2007) Biomacromolecules , 8 ,2098 ? 2103 .
3. Thom , D. , Grant , G.T. , Morris , E.R. , and Rees , D.A. (1982) Carbohydr. Res. , 100 , 29 ? 42 .
4. Bernd H. A. Rehm; Alginates: Biology and Applications;springer; New Zealand;183-185,2009.
5. NORMA A. CUIZANO, BERTHA P. LLANOS, ABEL E. NAVARRO., Application of marine seaweeds as lead (II) biosorbentes: Analysis of the equilibrium state(Perú), Rev Soc Quim Perú 75(1) 2009, 33-43
6. DR JOHN WASE, DR CHRISTOPHER FORSTER; Biosorbents for Metal Ions; Taylor & Francis e-Library, 19-20, 2003
7. T. GREENE, B. and DARNALL, D.W., 1990, Microbial oxygenic photoautotrophes (cyanobacteria and algae) for metal-ion binding, In: Microbial Mineral Recovery, EHRLICH, H.C.L. (Eds), Mc Graw-Hill, New York, pp.227-302.
8. F. Luo, Y. Liu, X. LI, Z. Xuan y J. MA, Chemosphere 64 (2006) 1.122-1.127.
9. Pavasant P, Apiratikul R, Sungkhum V, Suthiparinyanont P, Wattanachira S, Marhaba TF. Bioresource Technology 97 (2006) 2321?2329
10. Approximate selectivity scales cation exchange resin(http://dardel.info/IX/other_info/selectivity.c.html),kk