

HIDROGELES DE ALGINATO–QUITOSANO Y ALGINATO–SULFATO DE QUITOSANO PARA LA REMOCIÓN DE IONES COBRE

Augusto Balleño¹, Nely Ríos¹, Francisco J. Aranda–García¹, José A. Morales¹, Eduardo Mendizábal¹, Issa Katime²

1) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México. Correo electrónico: lalomendizabal@hotmail.com

2) Grupo de Nuevos Materiales, Facultad de Ciencia y Tecnología, Campus de Leioa, España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Junio 2016; Aceptado: Agosto 2016

RESUMEN

En la actualidad el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la eliminación de contaminantes del agua y su posterior recuperación se orienta al empleo de sustratos orgánicos menos dañinos al medio ambiente y además costeables. Un biomaterial que tiene la capacidad de eliminar iones metálicos es el quitosano (Q), sin embargo, el quitosano es soluble a pH's ácidos; una manera evitar la disolución del quitosano a pH's ácidos es su encapsulación. El sulfato de quitosano (SQ) también es capaz de complejar iones metálicos y se puede sintetizar para obtener una forma insoluble a pH's ácidos. El encapsular estos dos biomateriales permitiría utilizarlos en columnas de permeación para eliminar de forma eficiente y práctica iones metálicos de aguas contaminadas. En este trabajo se obtuvieron hidrogeles de alginato–quitosano y alginato–sulfato de quitosano en forma de perlas. Para caracterizar estos materiales se determinó la cantidad de adsorbente (Q o SQ) por gramo de hidrogel (perlas), se midió el tamaño promedio de las perlas y se observó su morfología (por microscopía); y se comprobó por medio del proceso por lotes (*batch*), la capacidad de remoción a dos pH's de una disolución acuosa de iones cobre y se determinó su cinética de adsorción.

Palabras clave: Hidrogeles, sulfato de quitosana, remoción, cobre.

ABSTRACT

At present, the development of new technologies that allow the removal of contaminants from water and subsequent recovery is aimed at using organic substrates less harmful to the environment and affordable. A biomaterial having the ability to remove metal ions is chitosan (Q). However, chitosan is soluble at acidic pH; a way to avoid dissolution of chitosan is encapsulation. Chitosan sulfate (SQ) is also capable of complexing metal ions and can be synthesized to obtain a form insoluble at acidic pH. The encapsulating of these two biomaterials allows their use in permeation columns to remove practically and efficiently metal ions from contaminated water. In this work hydrogels of alginate-chitosan and alginate-sulfate in the form of pearls were prepared. To characterize these materials the amount of adsorbent (Q or SQ) per gram of hydrogel (pearls) was determined, the average size of the beads was measured, and their morphology was observed (by microscopy). Batch (*batch*), the capacity to remove copper ions in batch mode at two pH's and the adsorption kinetics was determined.

Keywords: Hydrogels, composite, removal, copper

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua y suelo por metales, es uno de los problemas ambientales más severos, además de difícil de resolver, y en nuestro país como consecuencia del desarrollo industrial se ha registrado una creciente y preocupante contaminación ambiental. Esto se debe a la poca regulación ambiental que ha permitido durante varios siglos a que la actividad minera y desde hace décadas la intensa explotación petrolera agraven el problema de contaminación. Además el uso de los metales por parte de los humanos puede además alterar la forma química o la especiación de un

metal y consecuentemente su potencial impacto tóxico. Estos factores combinados hacen a los metales contaminantes muy persistentes en el medio ambiente [1].

El cobre es utilizado principalmente como metal o aleación, en tanto que una parte va a la manufactura de diversos compuestos, principalmente sulfato de cobre, el cual tiene aplicaciones agrícolas (fungicidas, alguicidas, suplemento nutricional) e industriales (refinamiento del petróleo, mordiente, preservantes). Las propiedades fisicoquímicas únicas del cobre, entre las cuales se encuentran la alta conductividad térmica, eléctrica, maleabilidad, baja corrosión, etc., lo hacen uno de los metales más importantes. El cobre aunque es un nutriente esencial es al mismo tiempo un contaminante del agua: se utiliza en la fabricación de tuberías, válvulas y accesorios de fontanería, así como en aleaciones y revestimientos, minería, trabajo de fundición, etc. Los tratamientos convencionales no eliminan el ión cobre, la concentración de ión cobre en el agua tratada suele aumentar durante su distribución, cuando en el sistema hay tuberías o accesorios de cobre. El ión cobre es tóxico debido a su solubilidad en fluidos orgánicos y facilidad de adsorción a través de las membranas, se ha reportado que grandes concentraciones de ión cobre (mayores a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) producen efectos sobre el sistema digestivo, además hay ciertas dudas respecto a los efectos del cobre a largo plazo en poblaciones sensibles, como los portadores del gen de *Wilson* y *Menke*, o los afectados por otros trastornos metabólicos como la homeostasis [2, 3].

Las técnicas generales para el tratamiento de efluentes contaminados con iones cobre se basan en procesos fisicoquímicos como, floculación, electrolisis y cristalización y biorremediación. Desgraciadamente, estos procesos generan nuevos productos o exceso de biomasa y simplemente transfieren el metal de un medio a otro, sin propiciar una solución definitiva al problema y aunque son efectivos para eliminar metales pesados en concentraciones altas, no son eficientes para hacerlo a concentraciones bajas [4]. Por lo tanto es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en el proceso de adsorción, en donde sean utilizados sustratos orgánicos menos dañinos al medio ambiente y además costeables, que permitan la eliminación de estas especies químicas a concentraciones diluidas y la posterior recuperación del adsorbente [5–7]. En la última década, el advenimiento de biomateriales ha permitido el desarrollo de nuevos adsorbentes amigables con el ambiente, derivados de biopolímeros de carragenina, quitosano y alginato [8]. El quitosano (Q), debido a su abundancia, además de no ser tóxico, biocompatible, hidrófilo, tener características biodegradables y antibacterianas, es una fuente atractiva en la aplicación del proceso de adsorción, especialmente para la remoción de metales y de colorantes [9], sin embargo, la aplicación del quitosano está limitada a que este polielectrolito, aunque es insoluble en agua a pH básico, es soluble en disoluciones ácidas. Se han utilizado diferentes modificaciones químicas del quitosano para poder ser utilizado en soluciones ácidas. Una forma es entrecruzar el quitosano utilizando entre

otros compuestos glutaraldehído [10-14] Una manera de solucionar la disolución del quitosano a pH ácido es su encapsulación dando origen a una perla. La utilización de perlas ha sido reconocida por tener ventajas en términos de su aplicación en varios procesos (por ejemplo, columnas de percolación) y a su capacidad de reutilización del material [10,13]. Otra forma de evitar la disolución del quitosano es mediante su modificación química para obtener un sulfato de quitosano (SQ) insoluble a pH's ácidos, este compuesto tiene los mismos grupos funcionales que en el Q adsorben los iones metálicos. [15]. El alginato (Al) es otro de los biopolímeros que se ha utilizado para la remoción de iones metales de disoluciones acuosas diluidas [16-17]. El alginato se obtiene de las algas marinas donde se encuentra principalmente como sal de calcio y es un copolímero lineal compuesto de residuos de ácido β -D-manurónico (M) y ácido α -L-gulurónico (G), ordenados en una secuencia no regular de bloques homopoliméricos (bloques MM y bloques GG) y bloques heteropoliméricos (bloques MG) a lo largo de la cadena. Se ha reportado la preparación de complejos de alginato-Q, los cuales se forman al mezclar soluciones de alginato y Q debido a las interacciones entre los grupos carboxilo del alginato y los grupos amino del Q [10,16]. Estos complejos homogéneos se obtuvieron en forma de perlas con diámetros entre 0,3 y 0,6 mm y después de entrecruzarse se utilizaron para eliminar metales de soluciones acuosas.

En este trabajo para evitar la disolución del Q a pH's ácidos se preparó un nuevo tipo de adsorbente, hidrogeles de Al-Q, donde la fase continua es el alginato y la fase dispersa es el quitosano. También se prepararon hidrogeles de Al-SQ. En ambos casos se obtuvieron hidrogeles en forma de perlas con una gran capacidad de adsorción de agua (hidrogeles) los cuales podrán ser utilizadas en columnas de permeación para eliminar de forma eficiente y práctica iones metálicos de aguas contaminadas. Los compositos se utilizaron para la adsorción de Cu^{+2} de soluciones acuosas a pH's de 3,0 y 5,0. Se determinó por medio del proceso por lotes (*batch*), la capacidad de eliminación de los hidrogeles a dos pH's de una disolución acuosa de iones cobre y se determinó su cinética de adsorción. La información obtenida se utilizara para la aplicación de estos hidrogeles en la eliminación de cobre utilizando columnas de adsorción.

EXPERIMENTAL

Obtención de las perlas de alginato, perlas de alginato–quitosano y perlas de alginato–sulfato de quitosano. Se preparó una disolución acuosa de alginato de sodio (*Sigma Aldrich, Reino Unido*) al 1,5%. Esta disolución fue puesta en un frasco con agitación y se conectó al equipo encapsulador *Büchi* model B-390.

Para la preparación de las perlas de alginato–quitosano se preparó una disolución acuosa de alginato de sodio al 1,5% y se añadieron 2 gramos de quitosano (grado alimenticio, grado de desacetilación 90%, *América Alimentos*) o de sulfato de quitosano (obtenido en nuestro laboratorio)

previamente pulverizado y tamizado a un tamaño menor 75 μm bajo agitación hasta la obtención de una suspensión. Esta suspensión fue puesta en un frasco con agitación y se conectó al equipo encapsulador *Büchi* model B-390

Las condiciones del equipo para la obtención de las perlas de de alginato (Al), alginato–quitosano (Al–Q) y alginato–sulfato de quitosano (Al–SQ) fueron: una boquilla de 750 μm de diámetro, presión de 250 mbar, frecuencia de 600 Hz y voltaje de 500 V, entonces se hizo fluir la suspensión y se recolectaron las perlas en una disolución 0,100 M de cloruro de calcio. Las perlas obtenidas se dejaron el tiempo necesario en esta disolución para su endurecimiento, después se lavaron repetidas veces en agua bidestilada y fueron almacenadas en agua bidestilada, en refrigeración.

Determinación de la concentración de quitosano y sulfato de quitosano en las perlas de alginato. En tubos para centrífuga de polipropileno graduados (*Falcón* 352099) de 15 mL se agregó 1,000 gramo de perlas secadas con papel filtro, se añadieron 10 mL de disolución 0.100 M de citrato de sodio, el cual es un agente quelante que intercambia el sodio por los iones de calcio que forman el gel ocasionando la disolución del alginato. Los tubos se colocaron en un termoagitador a 125 rpm y temperatura de 25°C, el tiempo que fue necesario hasta que se disolvió la perla completamente, liberando el adsorbente (Q o SQ). Una vez disueltas las perlas se centrifugaron a 3.200 rpm durante 5 minutos (*Centrifuga Unico* modelo C8706), se separó el sólido y se realizó entonces un lavado con agua destilada, luego de lo cual se secó en estufa a una temperatura de 50°C. Una vez seco se registró la masa de adsorbente contenida en las perlas, realizando el procedimiento por triplicado.

Determinación de tamaño promedio de las perlas. Se midieron 10 perlas de cada tipo (Al, Al–Q, Al–SQ) con un *Vernier Digital Neiko*, midiendo el diámetro de cada perla, obteniendo un diámetro promedio éstas.

Morfología y superficie de las perlas. Se observó la superficie de las perlas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) *Hitachi TM 1000*. Se tomó una perla de cada tipo, se retiró el exceso de humedad con un papel filtro y se observaron en el microscopio, con aumentos de X50 a X2.000.

Capacidad de adsorción. En tubos para centrifuga de propileno graduados (*Falcón* 352099) de 15 mL se agregaron 1,00 g de las perlas de adsorbente y 10 mL de disolución de iones cobre con una concentración de 10, 50, 100, 200, 1.000, 2.000, y 3000 mg/L en el caso de Al–Q y de 10, 100, 200, 400, 600, 800, y 1.000 mg/L cuando se uso Al–SQ. Las adsorciones se realizaron a pH 3,0 y 5,0; el pH de la disolución fue medido por medio de un potenciómetro modelo 826 *mobile* (*Metrohm*), ajustando la disolución al pH deseado, agregando una disolución de NaOH 0,1 M, o de

HCl 0,1 M. Los tubos se colocaron en un termoagitador (MRC, AccesoLab) manteniendo la temperatura a 25°C y agitación de 125 rpm.

Cinética de adsorción. La cinética de la adsorción se realizó separando la fase líquida a un tiempo determinado y leyendo la concentración de cobre residual por medio de absorción atómica en un equipo *ContraAA 220, Varian*, mientras que para la evaluación de la capacidad de adsorción el tiempo fue de 24 horas.

RESULTADOS

Obtención de las perlas. Se obtuvieron hidrogeles de Al y de de Al-Q y Al-SQ en forma de perlas con un diámetro promedio de 2,11 mm. El contenido de alginato en las perlas fue del 3% y el de los hidrogeles de Al-Q fue 3% de Al y 1% de Q; y el de los hidrogeles de Al-SQ fue 3% de Al y 1% de SQ, donde la fase continua es el Al y la fase dispersa el Q o el SQ.

La Figura 1 muestra micrografías de una perla de Al-Q. En la Figura 1a) se observa que es cuasi esférica y rugosa.

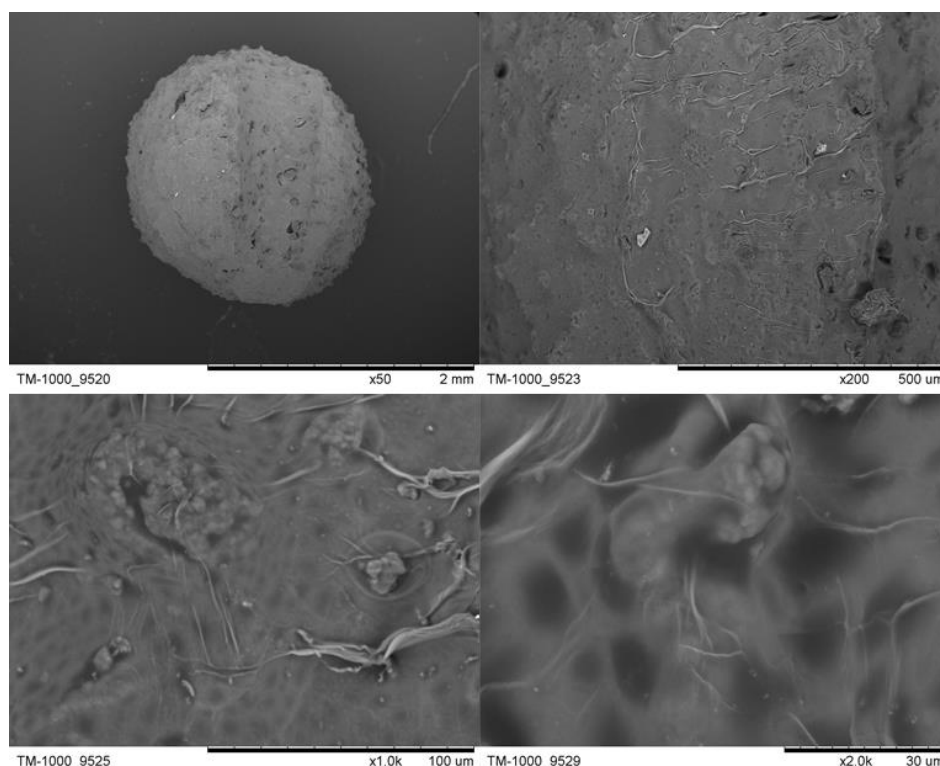


Figura 1. Imágenes de una perla de Al-Q a una magnificación de a) X50, b) X200, c) X1.000, y d) X2000.

Al observar una ampliación en la Figura 1b) se observa mejor la estructura rugosa de la superficie; en las Figuras 1c) y 1d) se observan partículas de quitosano embebidas en la matriz de alginato. En la Figura 1d) se observan las partículas de Q y que la perla es porosa. Todas las perlas presentan similar aspecto. Las perlas de Al y Al-SQ presentan similar rugosidad y porosidad.

Isotermas de adsorción. La Figura 2 muestra las isotermas de adsorción de disoluciones con concentraciones de 10, 50, 100, 200, 1.000, 2.000, y 3.000 ppm de Cu^{2+} por las perlas de Al-Q a pH's de 3,0 y 5,0. En esta Figura se observa que la capacidad de adsorción de Cu^{2+} en el equilibrio (q_e) de los hidrogeles a ambos pH's aumenta inicialmente rápidamente al incrementarse la concentración inicial de Cu^{2+} en la disolución y después más lentamente y llegar a un máximo de alrededor de 162 mg/g a un pH de 5,0 y de 112 mg/g a un pH de 3,0 .

El incremento en q_e al aumentar la concentración del adsorbato se explica por un mayor gradiente de concentración de Cu^{2+} . Aunque se incrementó la capacidad de adsorción de las perlas de Al-Q al aumentar la concentración Cu^{2+} el porcentaje de remoción disminuyó (Tabla 1). La Tabla 1 muestra que aún a concentraciones de Cu^{2+} de 200 mg/L se obtiene un buen porcentaje de eliminación. Cuando se utilizan concentraciones bajas de adsorbato la relación del número de moléculas de cobre con los sitios de adsorción disponibles (grupos amino en el Q y grupos carboxilo en el alginato) es pequeña por lo que la adsorción es alta, sin embargo, a altas concentraciones de Cu^{2+} , esta relación aumenta resultando en que la adsorción en el equilibrio se reduce.

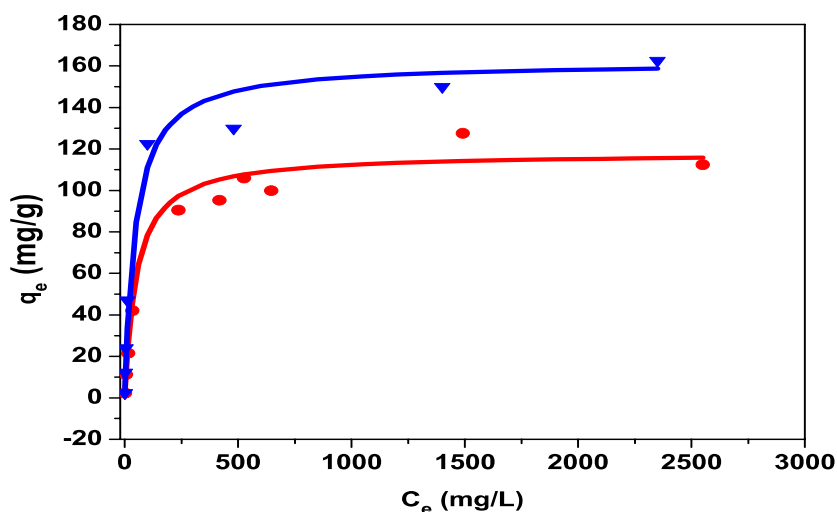


Figura 2. Adsorción de Cu^{2+} los hidrogeles de Al-Q, a 25°C. pH = 3,0, experimental (●), Langmuir (—); pH = 5,0, experimental (▼), Langmuir (—)

La Tabla 1 muestra que aumentar el pH de la disolución, la cantidad que se adsorbe por el los hidrogeles es mayor. Esto se explica porque al aumentar el pH, grupos aminos del quitosano se desprotonan, quedando el par de electrones del nitrógeno libre para capturar el ion Cu^{2+} ; de manera similar, al aumentar el pH más grupos carboxilo del alginato quedan libres para unirse al Cu^{2+} . Juang y Shao reportaron en la adsorción de cobre utilizando perlas de quitosano entrecruzado con glutiraldehído a una concentración inicial de cobre utilizada (1.000 mg/L) las perlas adsorbieron 50,8 mg/g a pH 3,0 valor menor al obtenido por el los hidrogeles de Al-Q (100 mg/g a pH 3,0)

cuando se utilizó la misma concentración inicial de Cu^{2+} (1.000 mg/L) [14]. La menor capacidad de adsorción se debe a que se pierden grupos aminos al entrecruzar el quitosano para evitar que se disuelva a pH's ácidos.

Tabla 1. Porcentaje de eliminación de los hidrogeles al variar la concentración inicial de Cu^{2+} .

C_0 mg/L	pH 3,0		pH 5,0	
	% de remocion		% de remocion	
	perlas Al-Q	perlas Al-SQ	Perlas Al-Q	Perlas-Al
10	90,0	99,9	95,0	70,0
50	90,0		98,0	66,0
100	86,0	99,0	96,0	66,0
200	84,0	83,7	94,0	56,0
1000	35,5	46,3	52,0	21,2
2000	25,5		30,0	16,0
3000	16,3		21,6	11,6

La Tabla 1 también muestra que los hidrogeles de Al-SQ son los que tiene mayor capacidad de adsorción y a concentraciones menores a 200 mg/L se elimina prácticamente todo el Cu^{2+} . Esto indica que la presencia del SQ tiene mayor capacidad de remoción que el Q.

Los datos de adsorción en el equilibrio para los hidrogeles de Al-Q se analizaron utilizando las isothermas de *Langmuir* y *Freundlich*. El modelo de isoterma de *Langmuir* se basa en la suposición de que la superficie es energéticamente homogénea; es decir, todos los sitios de adsorción son los mismos [16]. Esta isoterma puede ser matemáticamente representada en forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (1)$$

donde C_e es la concentración de Cu en equilibrio (mg/L), K_L es la constante de *Langmuir* relacionada con la afinidad de los sitios de adsorción (L/g), q_e es la cantidad de Cu^{2+} adsorbida en el equilibrio (mg/g) y q_m es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g).

Al representar C_e/q_e en función de C_e se obtiene una línea recta cuya pendiente $1/q_m$ y su intersección con el eje y de $1/(K_L \cdot q_m)$, de donde se obtienen los valores de K_L y q_m .

La isoterma de adsorción de *Freundlich* es un modelo empírico y puede ser linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

donde K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{(1/n)}/\text{g}$) es la constante de la isoterma de *Freundlich*, relacionada con la capacidad de adsorción y n es la intensidad de la adsorción. Al representar $\log q_e$ frente a $\log C_e$ se obtiene una línea recta con una pendiente de $1/n$ y la intersección en el eje y es $\log K_F$ de donde se obtienen n y K_F .

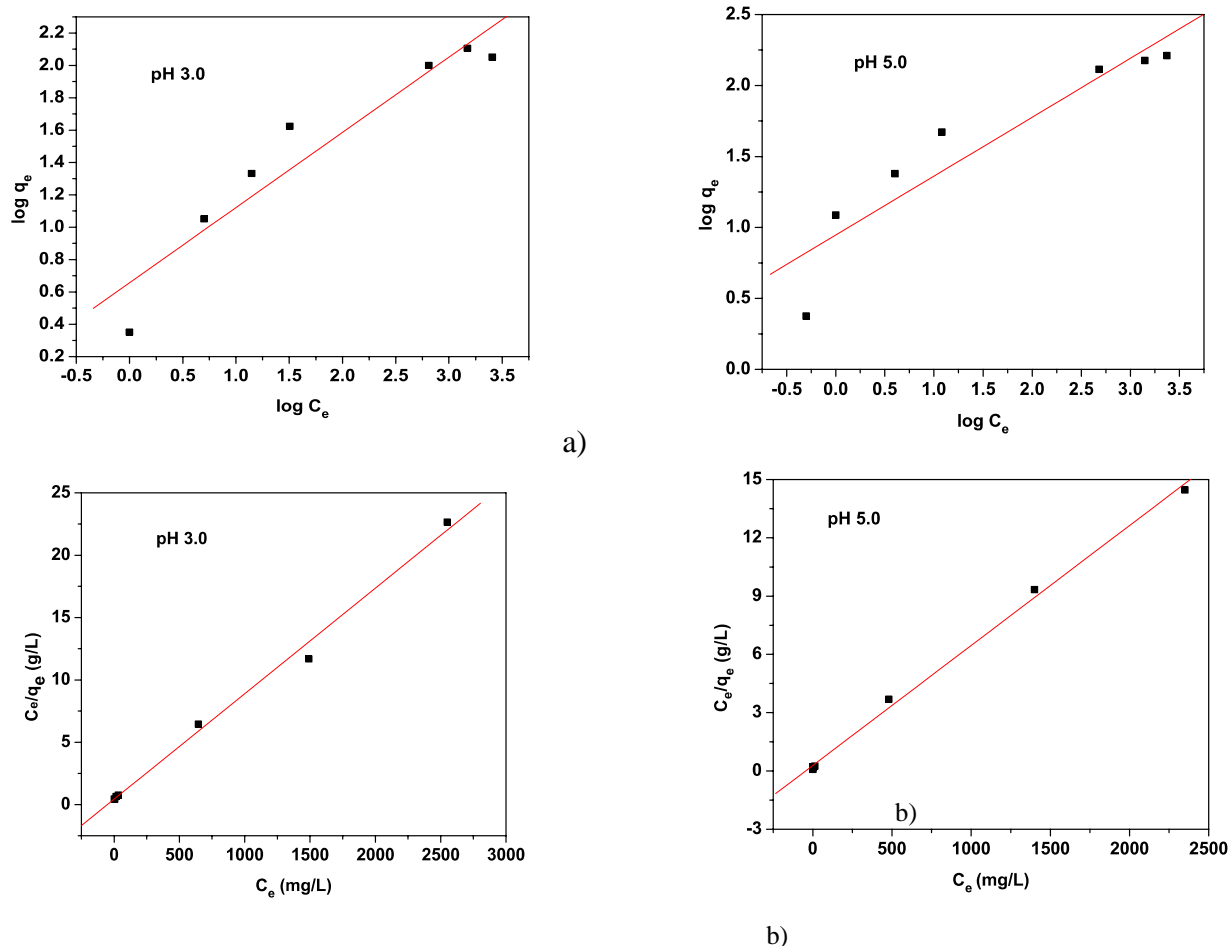


Figura 3. Representaciones lineales de las isothermas de adsorción de Cu^{2+} en los hidrogeles de Alginato-Q a 25°C : a) *Freundlich*, y b) *Langmuir*.

La Figura 3 y la Tabla 2 indican que el modelo de *Langmuir* ofrece un ajuste mucho mejor que el modelo de *Freundlich*. Las isothermas de adsorción experimentales son reproducidas bastante bien a ambos pH's utilizando el modelo de *Langmuir* (ver Figura 2).

Tabla 2. Constantes de *Langmuir* y *Freudlinch* para la adsorción de Cu^{2+} pr hidrogeles de Al-Q.

T $^\circ\text{C}$	pH	$q_m \text{ exp}$	<i>Freundlich</i>			<i>Langmuir</i>		
			K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	n	R^2	q_m mg/g	K_L L/mg	R^2
25	3,0	112,5	2,6	2,17	0,871	118,0	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,993
25	5,0	162,5	1,91	2,41	0,906	161,8	$2,19 \cdot 10^{-2}$	0,997

Cinética de adsorción. La velocidad a la cual se lleva a cabo una adsorción es uno de los factores que se deben considerar cuando se diseña un sistema. Se realizaron cinéticas de adsorción utilizando los hidrogeles de Al-Q a 25°C y disoluciones acuosas con una concentración de 20 mg/L de Cu²⁺ a pH 3,0 y 5,0. La Figura 4 muestra que la adsorción es muy rápida y que el tiempo para alcanzar el equilibrio fue de alrededor de 60 minutos para ambos pH's; las curvas de adsorción en función del tiempo son bastante similares y la velocidad de adsorción es mayor a pH 5,0.

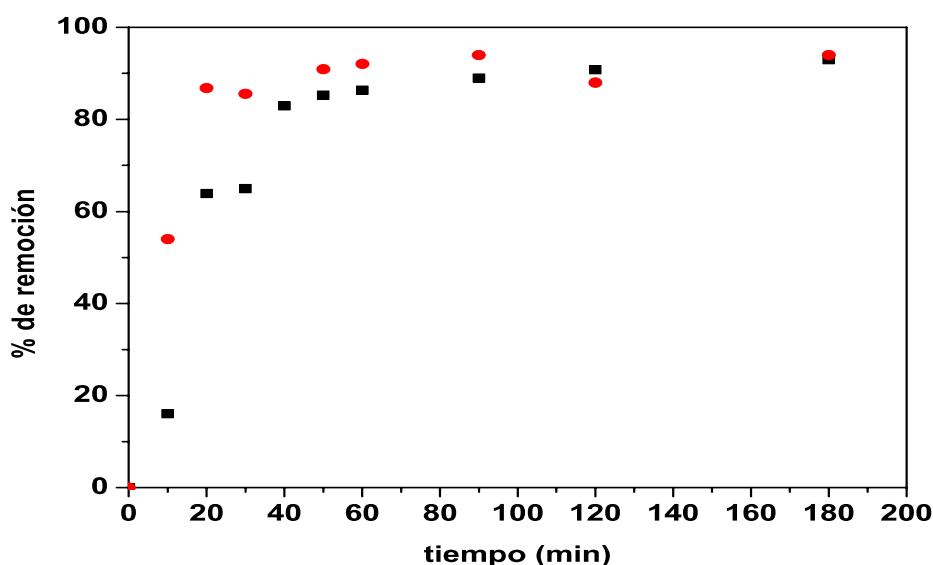


Figura 4. Cinética de adsorción de Cu²⁺ por hidrogeles de Al-Q a pH de 3,0 (●) y 5,0 (■) a 25°C y concentración inicial de 20 mg/L utilizando

Los datos cinéticos experimentales se ajustaron utilizando los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo para determinar el mecanismo de la velocidad de adsorción. La ecuación de Lagergren [18] (pseudo-primer orden) se puede representar en forma lineal por:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

donde q_e es la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio, q_t es la cantidad de colorante adsorbido a un tiempo t , y k_1 es la constante de velocidad de la cinética de pseudo-primer orden. Al representar $\log(q_e - q_t)$ en función de t , se obtiene una línea recta con una pendiente igual a k_1 y la intersección es el $\log(q_e)$.

Una forma lineal del modelo de pseudo-segundo orden es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. La suposición principal de este modelo cinético es que la reacción de adsorción en la superficie del adsorbente es el paso limitante

de velocidad. Al representar t/q_t en función de t , se obtiene una línea recta con una pendiente igual a $1/q_e$ y la intersección es $1/(k_2 \cdot q_e^2)$. La velocidad de adsorción inicial (h_0) se puede estimar cuando $t = 0$ por la siguiente ecuación:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

La Tabla 3 muestra los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo-primer y de pseudo-segundo orden. A los dos pH's los coeficientes de correlación (R^2) están más cerca de 1,0 y los valores de q_e calculados, son mucho más cercanos a los datos experimentales cuando se utiliza el modelo de pseudo-segundo orden. Esto indica que la adsorción de Cu^{2+} sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden. La Tabla 3 también muestra que k_2 y h_0 aumentan con el pH indicando una velocidad de adsorción ligeramente mayor a pH 5,0 lo cual difícilmente se puede apreciar en la Figura 4.

Tabla 3. Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción de Cu^{2+} por hidrogeles de Al-Q.

<i>Pseudo-primer orden</i>					<i>Pseudo-segundo orden</i>			
<i>pH</i>	<i>q_{e,exp}</i> <i>mg/g</i>	<i>q_{e cal}</i> <i>mg/g</i>	<i>k₁·10³</i> <i>min⁻¹</i>	<i>R²</i>	<i>q_{e cal}</i> <i>mg/g</i>	<i>k₂·10³</i> <i>g/(min·mg)</i>	<i>h₀</i> <i>mg/(g·min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
3,0	4,69	2,82	12,2	0,889	4,9	22,6	0,54	0,994
5,0	4,71	2,90	26,5	0,683	4,71	75,8	1,67	0,996

CONCLUSIONES

Los hidrogeles de Al-Q y Al-SQ demostraron que se pueden utilizar para la eliminación de la mayor parte de Cu^{2+} de disoluciones acuosas a pH's ácido y concentraciones menores a 200 mg/L. A esas concentraciones los hidrogeles de Al-Q demostraron que removieron más 80% de Cu^{2+} y los hidrogeles de Al-SQ removieron prácticamente todo el Cu^{2+} . Al aumentar el pH de las disoluciones, también aumenta la cantidad que se adsorbe de Cu^{2+} , sin embargo, el porcentaje de Cu^{2+} que se elimina disminuye. La adsorción del Cu^{2+} fue bastante rápida ya que en alrededor de 60 minutos se alcanzó el equilibrio.

Se encontró que la isoterma de adsorción del Cu^{2+} utilizando los hidrogeles de Al-Q sigue el modelo de *Langmuir* y una cinética de pseudo-segundo orden.

Agradecimientos. Se agradece el apoyo a *Conacyt* mediante el proyecto *CONACYT*, (CB-2014-1-241108). *Francisco J. Aranda-García* y *Jesús Augusto Balleño García* agradecen la beca de *Conacyt*.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Klaassen CD "Casarett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons". 7th Edition McGraw-Hill. United States of America, 2008)
- [2] Moreno Grau M "Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana". 1^a Edición. McGraw-Hill. Madrid, España, 2003
- [3] Camean A, López M, Martínez D, Menéndez M, Repetto G, Repetto M, Rodríguez C, Sanz P, Soria L, Soriano T "Toxicología avanzada". 1^a edición. Diaz de Santos. Madrid 1995
- [4] Erosa MSD, Medina TIS, Mendoza RN, Rodríguez MA, Guibal E, "Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies", *Hydrometallurgy* **61**, 157 (2001)
- [5] Toscano G, Caristi C, Cimino G "Sorption of heavy metal from aqueous solution by volcanic ash", *C. R. Chimie*, **1** (2008)
- [6] Yavuz M, Gode F, Pehlivan E, Ozmert S, Shaarma YC "An economic removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite", *Chemical Engineering J.*, **137(3)** 4531(2007)
- [7] Roundhill D, Koch H "Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions", *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 60 (2002)
- [8] Peretz S, Anghel DF, Vasilescu E, Florea-Spiroiu M, Stoian C, Zgherea G "Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads", *Polymer Bull.*, **72(12)**, 3169 (2015)
- [9] Sanghi R, Verma P "Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: A review", *Coloration Technology*, **129(2)**, 85 (2013)
- [10] Gotoh T, Matsushima K, Kikuchi KI "Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions", *Chemosphere*, **55(1)**, 135 (2004)
- [11] Rios-Donato N, Marmolejo-Carranza J, García R, Blanco-Aquino A, García-Gaytan B, Mendizábal, E "Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano", *Rev. Iberoamericana Polímeros*, **14 (5)**, 257 (2013)
- [12] Apel ML, Torma AE "Determination of kinetics and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-alginate beads", *Canadian J. Chemical Engineering*, **71**, 652 (1993)
- [13] Jang LK, Nguyen D, Geesey GG "Effect of pH on the absorption of Cu(II) by alginate gel", *Water Resources*, **29**, 307 (1995)
- [14] Juang R, Shao H "Effect of pH on Competitive Adsorption of Cu(II), Ni (II), and Zn (II) from Water onto Chitosan Beads", *Adsorption*, **8**,71 (2002)
- [15] Ngah W, Endud CS, Mayanar R "Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads", *Reactive & Functional Polymer*. **50** (2002) 181 (2002)
- [16] Qin YM, Cai LL, Feng DM, Shi BB, Liu JJ, Zhang, WT, Shen YC "Combined use of chitosan and alginate in the treatment of waste water", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3581 (2007)
- [17] Annadurai G "Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: Batch kinetics studies", *Iran Polym. J.*, **11**, 237 (2002)
- [18] Piccin JS, Dotto GL, Vieira ML, Pinto LAA "Kinetics and Mechanism of the Food Dye FD & C Red 40 Adsorption onto Chitosan", *J. Chemical & Engineering Data*, **56(10)**, 3759 (2011)