



Universidad Nacional
Federico Villarreal

VRIN | VICERRECTORADO
DE INVESTIGACIÓN

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE THORIN EN QUITOSANO
Y PREPARACIÓN DE UN ADSORBENTE SECUNDARIO PARA REMOCIÓN DE
CADMIO (II)**

Línea de investigación: Polímeros naturales, sintéticos y funcionales.

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciada en Química

Autora:

Yipmantín Ojeda, Andrea Grazzia
(ORCID: 0000-0002-5226-7060)

Asesor:

Pumachagua Huertas, Rodolfo
(ORCID: 0000-0002-8431-209X)

Jurado:

Lezama Vigo, Helmer Helí
Barreto Yaya, Danilo Arturo
Ruiz Martel, Candy Janice

Lima – Perú

2023

DEDICATORIA

Dedicado con amor a la memoria de mis familiares, mi madre Ana Ofelia Ojeda Reyna quien ha sido mi principal modelo de fuerza y perseverancia; y a mi tío David Emiliano Ojeda Reyna, quien fue un buen padre y gran consejero.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al MSc. Holger J. Maldonado, asesor externo de este trabajo de investigación, gran mentor y figura gravitante que me apoyó desde el primer momento de manera personal y académica, así como al Dr. Guibal quien fue parte fundamental en el desarrollo de este tema. Al Dr. Víctor García, como gran amigo y consejero, le agradezco infinitamente por el apoyo brindado y expresiones de aliento que nunca faltaron. Agradezco a todos los docentes y técnicos que formaron parte de mi educación profesional, en particular al profesor Rodolfo Pumachagua como asesor de este trabajo de investigación, al profesor Enrique Guzmán por su calidad profesional, al Sr. Eriko Quevedo por su amistad inacabable, así como al Dr. Enrique Plaza por sus buenos deseos y consejos. Agradecimientos especiales a quienes ya no están con nosotros, pero son recordados con mucho cariño, la Sra. Hilda Rojas y el Sr. Sabino Márquez. No ha sido sencillo el camino, pero gracias a mi familia y amigos, Edgar, Alonso, Patty, José, Meche y Duna, lo complicado de lograr esta meta se ha visto opacado por su inmenso apoyo e incondicional amor.

ÍNDICE

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ACRÓNIMOS	xvi
NOTACIÓN	xvii
RESUMEN	xix
ABSTRACT	xx
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Descripción y formulación del problema	2
1.2. Antecedentes	3
1.3. Objetivos	4
<i>1.3.1. Objetivo general</i>	4
<i>1.3.2. Objetivos específicos</i>	5
1.4. Justificación	5
1.5. Hipótesis	5
II. MARCO TEÓRICO	6
2.1. Biosorción	6
2.2. Características del biosorbente	6
2.3. Características del adsorbato	11
<i>2.3.1. Adsorbato primario Thorin</i>	11
<i>2.3.2. Adsorbato secundario Cadmio (II)</i>	13

2.4. Parámetros de estudio	16
2.4.1.- <i>Efecto del pH</i>	16
2.4.2.- <i>Estudios de equilibrio</i>	18
2.4.3.- <i>Estudios de cinética</i>	21
III.- MÉTODOS	26
3.1. Tipo de investigación	26
3.2. Ámbito espacial y temporal	26
3.3. Variables	26
3.3.1.- <i>Variables independientes</i>	26
3.3.2.- <i>Variable dependiente</i>	26
3.4. Instrumentos, equipos, materiales y reactivos	26
3.4.1.- <i>Instrumentos</i>	26
3.4.2.- <i>Equipos</i>	27
3.4.3.- <i>Materiales</i>	27
3.4.4.- <i>Reactivos</i>	27
3.5. Procedimientos	28
3.5.1. <i>Caracterización espectrofotométrica del Thorin y curva de calibración</i>	28
3.5.2. <i>Preparación de las perlas de quitosano</i>	29
3.5.3. <i>Estudios de pH para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas</i>	29
3.5.4. <i>Estudios de equilibrio para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas</i>	29
3.5.5. <i>Estudios de cinética para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas</i>	30
3.5.6. <i>Caracterización de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin por FT-IR</i>	30

3.5.7. <i>Obtención de perlas de quitosano reticuladas (QPR), perlas de quitosano cargadas y reticuladas (QPCR) y caracterización por FT-IR</i>	30
3.5.8. <i>Estudio de desorción</i>	31
3.5.9. <i>Curva de calibración para determinación de cadmio por AAS</i>	31
3.5.10. <i>Estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR</i>	31
3.5.11. <i>Estudio de equilibrio para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR.</i>	32
3.5.12. <i>Estudio de cinética para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR.</i>	32
3.5.13. <i>Caracterización por FT-IR de QPCR después de la adsorción de Cadmio (II).</i>	32
3.6. Análisis de datos	33
IV.- RESULTADOS	34
4.1. Caracterización espectrofotométrica del Thorin y curva de calibración	34
4.2. Preparación de las perlas de quitosano	36
4.3. Estudios de pH para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas	37
4.4. Estudios de equilibrio para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas	41
4.5. Estudios de cinética para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas	43
4.6. Caracterización de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin por FT-IR	50
4.7. Obtención de perlas de quitosano reticuladas (QPR), perlas de quitosano cargadas y reticuladas (QPCR) y caracterización por FT-IR	53
4.8. Estudio de desorción	57
4.9. Curva de calibración para determinación de cadmio por AAS	57
4.10. Estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR	58

4.11. Estudio de equilibrio para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR	59
4.12. Estudio de cinética para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR	60
4.13. Caracterización por FT-IR de QPCR después de la adsorción de Cadmio (II)	61
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	63
5.1. Caracterización espectrofotométrica del Thorin y curva de calibración	63
5.2. Preparación de las perlas de quitosano	63
5.3. Estudios de pH para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas	64
5.4. Estudios de equilibrio para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas	65
5.5. Estudios de cinética para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas	66
5.6. Caracterización de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin por FT-IR	68
5.7. Obtención de perlas de quitosano reticuladas (QPR), perlas de quitosano cargadas y reticuladas (QPCR) y caracterización por FT-IR	70
5.8. Estudio de desorción	71
5.9. Curva de calibración para determinación de cadmio por AAS	71
5.10. Estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR	72
5.11. Estudio de equilibrio para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR	72
5.12. Estudio de cinética para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR	73
5.13. Caracterización por FT-IR de QPCR después de la adsorción de Cadmio (II)	73
VI. CONCLUSIONES	75
6.1. Contribuciones	75

6.2. Trabajo a futuro	76
VII. RECOMENDACIONES	77
VIII. REFERENCIAS	78
ANEXO	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la quitina.	7
Figura 2. Representación de la desacetilación de la quitina.	7
Figura 3. Representación de la interacción electrostática del quitosano y los colorantes aniónicos.	10
Figura 4. Representación de la interacción ternaria del quitosano.	10
Figura 5. Estructura química del Thorin.	12
Figura 6. Espectro de absorción del Thorin a pH 13.	34
Figura 7. Curva de calibración de Thorin a pH 13.	36
Figura 8. Influencia del pH inicial y final en la capacidad de adsorción de Thorin en quitosano en polvo G2.	39
Figura 9. Influencia del pH inicial y final en la capacidad de adsorción de Thorin en quitosano en perlas.	39
Figura 10. Influencia del pH final en relación K_d para la adsorción de Thorin en quitosano polvo G2.	40
Figura 11. Influencia del pH final en la relación K_d para la adsorción de Thorin en quitosano en perlas.	40
Figura 12. Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo (G2). Modelo de Langmuir.	42
Figura 13. Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo (G2). Modelo de Freundlich.	42
Figura 14. Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas. Modelo de Langmuir.	43

Figura 15. Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas. Modelo de Freundlich.	43
Figura 16. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Lagergren.	44
Figura 17. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Pseudo-segundo orden.	45
Figura 18. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo de diferentes granulometrías (G1). Modelo de Pseudo-segundo orden.	46
Figura 19. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo de diferentes granulometrías (G4). Modelo de Pseudo-segundo orden.	46
Figura 20. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Modelo de Pseudo-segundo orden.	47
Figura 21. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Modelo de Pseudo-segundo orden.	48
Figura 22. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Modelo de Pseudo-segundo orden.	48
Figura 23. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato.	49

Figura 24. Estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Pseudo-segundo orden.	50
Figura 25. Espectro infrarrojo FT-IR de quitosano.	50
Figura 26. Espectro infrarrojo FT-IR de Thorin.	51
Figura 27. Espectro infrarrojo FT-IR de quitosano cargado con Thorin.	52
Figura 28. Proceso de reticulación de QPCR con glutaraldehído al 2.5%	54
Figura 29. Espectro infrarrojo FT-IR de QPR.	54
Figura 30. Espectro infrarrojo FT-IR de QPCR.	56
Figura 31. Estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en quitosano en Perlas QP, quitosano en perlas reticuladas QPR y quitosano en perlas cargadas y reticuladas QPCR.	58
Figura 32. Estudio de equilibrio en la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Modelo de Langmuir.	59
Figura 33. Estudio de equilibrio en la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Modelo de Freundlich.	60
Figura 34. Estudio de cinética de adsorción de cadmio (II) en QPCR. Modelo de Pseudo-segundo orden.	61
Figura 35. Espectro infrarrojo FT-IR de QPCR-Cd.	61
Figura 36. Reticulación de quitosano con glutaraldehído.	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales iones metales estudiados en los procesos de adsorción en quitosano.	8
Tabla 2. Principales colorantes ácidos y reactivos estudiados en procesos de adsorción en quitosano.	9
Tabla 3.-Interacción ternaria en procesos de adsorción de iones metálicos en quitosano.	11
Tabla 4. Propiedades generales del cadmio.	14
Tabla 5. Niveles de cadmio en el medio ambiente.	15
Tabla 6. Lineamientos de la OMS para los límites de exposición al cadmio.	15
Tabla 7. Estudios de remoción de cadmio en biosorbentes crudos y modificados.	16
Tabla 8. Curva de calibración de Thorin.	35
Tabla 9. Resumen de resultados de evaluación de curva de calibración.	35
Tabla 10. Límites de detección y cuantificación del método.	35
Tabla 11. Determinación de la masa húmeda promedio de las perlas de quitosano.	37
Tabla 12. Determinación de humedad en las perlas de quitosano.	37
Tabla 13. Estudio de pH en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo.	38
Tabla 14. Estudio de pH en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas.	38

Tabla 15. Estudio de pH en la adsorción de Thorin en polvo y perlas de quitosano.	39
Tabla 16. Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo de diferentes granulometrías y en perlas.	41
Tabla 17. Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo G2 a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden.	44
Tabla 18. Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo de diferentes granulometrías. Parámetros de modelo de Pseudo-segundo orden.	45
Tabla 19. Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Parámetros de modelo de Pseudo-segundo orden.	47
Tabla 20. Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato. Parámetros de modelo de Pseudo-segundo orden.	49
Tabla 21. Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano.	51
Tabla 22. Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para Thorin.	52
Tabla 23. Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano cargado con Thorin.	53
Tabla 24. Determinación de humedad del QPCR.	54
Tabla 25. Determinación de la masa húmeda promedio del QPCR.	55

Tabla 26. Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano en perlas reticulado QPR.	55
Tabla 27. Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR.	56
Tabla 28. Curva de calibración de cadmio (II).	57
Tabla 29. Resumen de resultados de evaluación de curva de calibración.	57
Tabla 30. Límites de detección y cuantificación del método.	58
Tabla 31. Datos de estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR.	58
Tabla 32. Estudio de equilibrio en la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Parámetros de modelos de Langmuir y Freundlich.	59
Tabla 33. Estudio de cinética en la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Parámetros de modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden.	60
Tabla 34. Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR-Cd.	62
Tabla 35. Parámetros de equilibrio para la adsorción de cadmio en quitosano y quitosano modificado.	72
Tabla A1. Datos de estudio de equilibrio de adsorción de Thorin en quitosano en polvo.	89
Tabla A2. Datos de estudio de equilibrio de adsorción de Thorin en quitosano en perlas.	90
Tabla A3. Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbato.	91
Tabla A4. Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes granulometrías.	92

Tabla A5. Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente.	93
Tabla A6. Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato.	94
Tabla A7. Datos de estudio de equilibrio para la adsorción de cadmio (II) en QPCR.	95
Tabla A8. Datos de estudio de cinética para la adsorción de cadmio (II) en QPCR.	96

ACRÓNIMOS

AAS	Espectrometría de absorción atómica.
FT-IR	Espectroscopía del Infrarrojo con Transformada de Fourier.
LCM	Límite de cuantificación del método.
LDI	Límite de detección instrumental.
PFO	Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren).
PSO	Modelo de pseudo-segundo orden.
QP	Quitosano en perlas.
QPR	Quitosano en perlas reticuladas.
QPCR	Quitosano en perlas cargadas con Thorin y reticuladas.
S	Error estándar de la regresión.
SD	Desviación estándar.
UV-vis	Espectrofotometría de Ultravioleta-visible.

NOTACIÓN

$^{\circ}\text{C}$	grados Celsius.
b	coeficiente de afinidad de Langmuir (L/mg).
C_e	concentración en el equilibrio (mg/L).
C_f	concentración final (mg/L).
C_o	concentración inicial (mg/L).
C_t	concentración en el tiempo, t (mg/L).
g	gramos.
h	horas.
k	constante de Freundlich.
k_1	constante de la tasa de adsorción de PFO (min^{-1}).
k_2	constante de la tasa de adsorción de PSO ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).
K_a	Constante de disociación ácida
K_d	coeficiente de distribución.
k_F	coeficiente de Freundlich.
M	masa de adsorbente (mg).
mg	miligramos.
min	minutos.
mL	mililitros.
n	exponente de Freundlich.
nm	nanómetros.
pH	potencial de hidrógeno.
pH_i	pH inicial.
pH_f	pH final.

ppm	partes por millón.
q	capacidad de adsorción en cada punto (mg/g).
q _e	capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).
q _{max}	capacidad máxima de adsorción en el equilibrio (mg/g).
rpm	revoluciones por minuto.
s	segundo.
t	tiempo (min).
V	volumen (mL).

RESUMEN

Objetivo: En esta investigación se ha desarrollado un nuevo biosorbente conformado por Thorin (sal sódica del ácido 2-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo) bencenarsónico) adsorbido e inmovilizado en quitosano, para la remoción de iones metálicos utilizando como modelo de adsorción al cadmio (Cd^{2+}). **Método:** Para tal fin, se han estudiado los parámetros más representativos del fenómeno de adsorción, tal como la influencia del pH, experimentos de equilibrio y cinéticos, con el fin de optimizar la adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas, así como también la inmovilización de este adsorbato primario en la matriz del quitosano mediante un proceso de reticulación con glutaraldehído (QPCR). **Resultados:** Esta modificación ha permitido la obtención de un adsorbente secundario que luego fue utilizado en la remoción de cadmio (II), formando así un sistema ternario de adsorción con una capacidad máxima de adsorción de $q_{\text{max}} 218.1 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$.

Palabras clave:

Quitosano, adsorción, Thorin, cadmio (II), glutaraldehído, sistema ternario.

ABSTRACT

The present work was based in the development of a new biosorbent conformed by Thorin (2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzene-arsonic acid sodium salt) adsorbed and immobilized in chitosan, in order to promote the removal of metal ions such as cadmium (Cd^{2+}). The most representative parameters of the adsorption process have been studied, such as pH effect, equilibrium, and kinetic experiments, to optimize the Thorin adsorption onto chitosan powder and gel beads, and also the consequent immobilization of the primary adsorbate by means of a cross-linking process with glutaraldehyde. This chemical modification has allowed the formation of a secondary adsorbent later used for cadmium (II) removal, thus conforming a ternary system of adsorption.

Keywords:

chitosan, adsorption, Thorin, cadmium (II), glutaraldehyde, ternary system.

I. INTRODUCCIÓN

El impacto generado por las actividades extractivas e industriales promueve la búsqueda de nuevas tecnologías de remediación, sobre todo aquellas que puedan estar a la par de los cada vez más estrictos estándares ambientales. Antecedentes graves de contaminación ambiental, como el ocurrido en la bahía de Minamata (Japón) por descargas de mercurio y metilmercurio (Matsuyama et al., 2018) cuyos efectos se ven reflejados aún en la población aledaña, así como casos locales aún vigentes como la contaminación generada por actividades extractivas de petróleo en ríos de la amazonía peruana, cuya “agua producida” conteniendo cloruros, aceites dispersos, hidrocarburos, ácidos orgánicos y metales como cadmio, cromo, plomo o bario, pone en riesgo a la población indígena y vida silvestre (O’Callaghan-Gordo et al., 2018), evidencian la necesidad de investigar a profundidad opciones alternativas que permitan una adecuada remoción de estos contaminantes.

En la actualidad, los procesos de remediación de fuentes de agua incluyen métodos fisicoquímicos como precipitación, filtración, ósmosis inversa, filtración por membranas y coagulación-floculación (Al Ali et al., 2021; Badawi y Zaher, 2021; Dutt et al., 2020; Pooja et al., 2021; Ren et al., 2021). Estos métodos son efectivos, aunque costosos, para la remoción de concentraciones altas de contaminantes, sin embargo se prefieren los procesos de adsorción o combinación de dos o más procesos, para la remoción de contaminantes en concentraciones menores a 100 ppm (Vasconcelos et al., 2009).

El propósito de la presente investigación es desarrollar un adsorbente conformado por quitosano modificado con Thorin y su posterior aplicación en la adsorción secundaria de cadmio (II).

1.1. Descripción y formulación del problema

Los procesos de adsorción han sido extensamente estudiados, específicamente utilizando adsorbentes de fuentes naturales como bacterias, hongos y algas, así como productos de desecho de procesos industriales como cortezas, hojas, cáscaras, corontas, caparazones, entre otros (Beni y Esmaeili, 2020), denominados biosorbentes. Dentro de estos biosorbentes, específicamente buscando la revalorización de los productos de desecho como los caparazones de camarón, se ha estudiado extensamente la interacción del biopolímero quitosano y sus modificaciones, tanto químicas como físicas, en la adsorción de colorantes y iones metálicos (Guibal, 2004).

Las modificaciones químicas del quitosano buscan mejorar sus propiedades como aumentar su resistencia mecánica, disminuir la solubilidad, incrementar su capacidad de adsorción frente a solutos o mejorar la selectividad frente a un soluto en sistemas multimetálicos. Estas modificaciones se basan en mezclar el quitosano con otros biopolímeros como el alginato, reforzar la matriz con agentes reticulantes como glutaraldehído y epíclorhidrina, o su utilización como parte de compósitos magnéticos (Chanajaree et al., 2021; Chassary et al., 2004; Jin et al., 2021).

Se ha estudiado también la utilización de colorantes reactivos como parte de las modificaciones de este biopolímero, siendo estas aplicaciones direccionadas a la remoción selectiva de iones metálicos como Ni (II), Cu (II) y Cd (II) (Vasconcelos et al., 2007, 2009). Esta interacción permite la formación de un adsorbente secundario con propiedades diferentes o mejoradas de adsorción, lo que se traduce en la formación de sistemas ternarios de adsorción. Por tanto, con la finalidad de obtener un adsorbente mejorado para la remoción de iones metálicos en solución, se plantea la siguiente pregunta:

¿De qué manera la modificación del quitosano empleando el colorante Thorin, puede mejorar la capacidad de adsorción de iones metálicos en solución, como el cadmio (II)?

1.2. Antecedentes

Yin et al. (2021) han propuesto la modificación química del quitosano empleando ditiocarbamato (DTC). Esta investigación se basó en la utilización de cantidades incrementales de DTC y su efecto en la adsorción posterior de cadmio (II), se observó un incremento en la capacidad de adsorción de quitosano y quitosano-DTC de 18.7 mg Cd²⁺/g a 30.3 mg Cd²⁺/g, respectivamente.

Yang et al. (2021) han investigado la modificación del quitosano con grupos sulfhidrilo, al sintetizar perlas de quitosano con ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico (DMSA). Estos autores han reportado el incremento en la capacidad de adsorción de cadmio en quitosano y quitosano-DMSA de 55 mg Cd²⁺/g a 181 mg Cd²⁺/g, respectivamente.

La investigación realizada por Vilela et al. (2019) se orientó a la determinación de la eficacia de hidrogeles de quitosano y ácido poliacrílico para la remoción de cadmio (II) en solución a pH 6. La utilización de quitosano en el hidrogel de poliacrilato mejoró la capacidad de remoción de cadmio (q_{\max}) de 189.7 mg/g a 206.3 mg/g, debido a la presencia de los sitios activos de adsorción correspondientes a los grupos amino.

Pal y Pal (2017) han empleado un surfactante como modificador del quitosano en perlas (CS) para la adsorción de cadmio (II); el surfactante utilizado fue dodecilsulfato sódico (SDS), mientras que las condiciones de adsorción posteriores a la modificación del quitosano en perlas (SMCS), permitieron que la capacidad de adsorción se vea incrementada de 37.6 a 108.7 mg/g para CS y SCMS, respectivamente.

Pandey y Tiwari (2015) han investigado las principales propiedades de un material compuesto por quitosano y ceniza volante (*fly ash*) proveniente de una planta generadora de electricidad. La ceniza volante fue activada con H₂SO₄, calcinada a 500°C por 4h, luego mezclada en varias proporciones w/w con una solución acética de quitosano, esta mezcla se

secó y se procedió a moler y tamizar. Se puso en contacto este material con soluciones de Cd^{2+} (pH 8 – 25°C) obteniendo una capacidad máxima de adsorción q_{max} de 87.7 mg/g.

Demirdogen (2014) ha estudiado la inmovilización de thorin en una matriz de alcohol polivinílico (PVA) y su posterior utilización para la preconcentración de torio (IV). Se ha comparado el porcentaje de adsorción de torio (IV) en la matriz de PVA y PVA-Thorin obteniendo un 43% y 83%, respectivamente. Este adsorbente puede ser regenerado mediante elución ácida, y la capacidad de adsorción fue de 62.9 mg Th^{4+} /g de PVA-Thorin.

Rastegarzadeh et al. (2010) han desarrollado una membrana sensible preparada mediante la inmovilización del par iónico de thorin-metiltrioctilamonio en un polímero de triacetilcelulosa. Esta membrana permite la detección de torio (IV) con un límite de detección de 1.85×10^{-6} mol/ y respuesta lineal comprendida entre 6.46×10^{-6} y 9.91×10^{-5} mol/L, asimismo exhibe buena selectividad frente a iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , entre los principales. Esta membrana puede ser regenerada y su respuesta es reproducible, sin pérdida de sensibilidad, y en comparación con el método espectrofotométrico para la detección de torio, la membrana utiliza una concentración mínima de thorin.

Vasconcelos et al. (2009) han sintetizado microesferas de quitosano con el colorante reactivo Naranja 16 (RO 16) como agente quelante. Estas microesferas fueron empleadas como adsorbente para la remoción de Cu^{2+} y Cd^{2+} en soluciones de un solo metal y bimetálicas obteniendo capacidades de adsorción para Cd^{2+} y Cu^{2+} de 90.3 mg/g y 107.3 mg/g, a diferencia de la adsorción de ambos metales en microesferas de quitosano donde solo se obtuvo 9 mg/g y 49.5 mg/g, respectivamente.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

- Desarrollar un nuevo biosorbente para la remoción de cadmio (Cd^{2+}) basado en Thorin adsorbido e inmovilizado en quitosano.

1.3.2. Objetivos específicos

- Optimizar el proceso de adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas mediante la evaluación del efecto del pH, tamaño de partícula, concentración de adsorbente y concentración de adsorbato.
- Determinar los modelos matemáticos que expliquen el comportamiento de los fenómenos de adsorción en condiciones de equilibrio y en procesos cinéticos.
- Evaluar el efecto del pH, procesos en el equilibrio y cinéticos en la adsorción de cadmio (II) en el adsorbente secundario conformado por Thorin inmovilizado en perlas de quitosano denominado QPCR.

1.4. Justificación

Los antecedentes antes presentados ponen en evidencia la relevancia del estudio de nuevos de adsorbentes con capacidades de adsorción mejoradas y optimizadas, que permitan la remoción de contaminantes. Esta investigación se ha llevado a cabo con el fin de desarrollar un nuevo adsorbente, basado en el indicador aniónico Thorin adsorbido e inmovilizado en quitosano mediante reticulación con glutaraldehído, conformando un adsorbente secundario. La relevancia de este estudio se ve reflejada en la posible utilización de este adsorbente secundario en sistemas de tratamiento de aguas residuales para la remoción de iones metálicos, así como en columnas de preconcentración de iones como Th^{4+} , Am^{3+} , Eu^{3+} , por ejemplo.

1.5.- Hipótesis

Es posible, preparar un biosorbente conformado por el colorante aniónico Thorin inmovilizado en quitosano que favorezca, a determinadas condiciones de pH, la migración de iones Cd (II) hacia su estructura.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Biosorción

La biosorción es un proceso fisicoquímico que se define específicamente por fenómenos de adsorción de iones o moléculas en diferentes materiales de origen biológico (Volesky, 2003). Estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y mediante tratamientos químicos adecuados, se pueden transformar en biosorbentes (Beni y Esmaceli, 2020). Estos materiales biológicos pueden ser utilizados tanto en forma directa o de extractos para este fin, como principales fuentes de biomasa utilizadas en estos procesos tenemos a las algas verdes, rojas o pardas, hongos, líquenes y bacterias debido a su alto contenido en polisacáridos estructurales con grupos funcionales específicos, los cuales son responsables de los fenómenos de adsorción, así como también se pueden utilizar materiales de desecho de operaciones industriales como el caparazón de crustáceos o residuos de levaduras (Davis et al., 2003; Saitoh et al., 2020).

Como parte del estudio de estos procesos es necesario conocer los diferentes parámetros que intervienen en el fenómeno de adsorción, tales como el efecto del pH, los estudios de equilibrio y estudios cinéticos, así como también conocer la naturaleza del adsorbente y del adsorbato; refiérase a su estructura, así como sus propiedades físicas y químicas.

2.2.- Características del biosorbente

El quitosano es un polisacárido natural obtenido por desacetilación de la quitina. La quitina es uno de los biopolímeros más abundantes de la naturaleza y sus fuentes más comunes son los caparazones del cangrejo, camarón y mejillón, así como también puede ser obtenido a partir de la pluma del calamar (El Knidri et al., 2018).

La quitina es un polímero lineal compuesto por unidades de 2-acetoamido-2-deoxi- β -D-glucopiranososa (Figura 1) y su aislamiento requiere tres operaciones básicas: desproteinización, desmineralización y decoloración. A partir de la quitina, se puede obtener

el quitosano por un proceso de desacetilación que puede ser químico o enzimático. La reacción de pérdida del grupo acetilo o desacetilación del grupo amida del C2 dando lugar a un grupo amino en esa posición, se produce cuando la quitina se somete a la acción de un medio alcalino muy concentrado y a temperaturas superiores a 60°C (Peniche, 2006). El quitosano está constituido por dos tipos de unidades estructurales; 2-acetoamido-2-deoxi-β-D-glucopiranososa y 2-amino-2-deoxi-β-D-glucopiranososa unidos por enlaces glucosídicos β(1 → 4).

Figura 1

Estructura de la quitina.

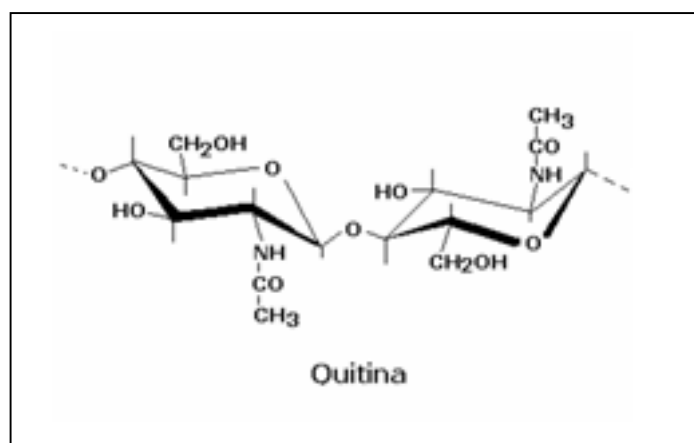
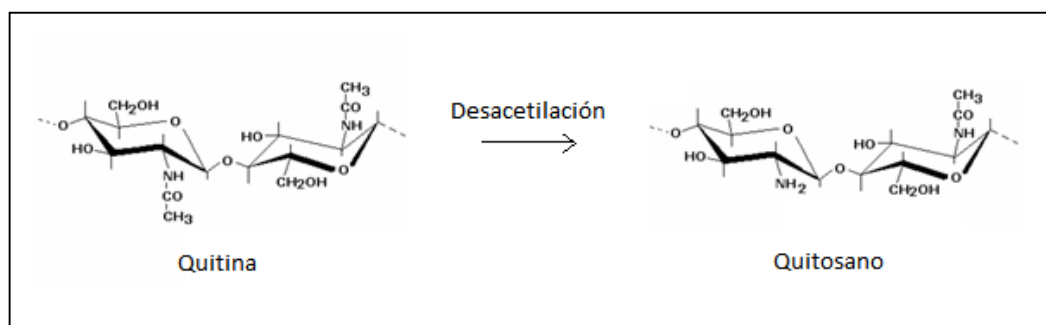


Figura 2

Representación de la desacetilación de la quitina.



El proceso de desacetilación (Figura 2) da como resultado que el biopolímero presente en su estructura grupos amino libres, los cuales han permitido que una de las aplicaciones del quitosano sea su utilización como soporte de adsorción (Guibal, 2004).

La estructura química del quitosano permite la realización de modificaciones físicas y/o químicas que involucran a los grupos amino, para obtener propiedades mejoradas tales como capacidades de adsorción elevadas, selectividad y resistencia a medio ácido. Las principales modificaciones físicas involucran la preparación de derivados de quitosano en forma de escamas, polvo, perlas de gel, fibras, fibras huecas, esponjas, nanopartículas y membranas (Guibal, 2004; Xing et al., 2018), mientras que las principales modificaciones químicas realizadas son el entrecruzamiento o reticulación con glutaraldehído y epíclorhidrina, así como la adición de grupos funcionales como carboxilatos, tiourea y sulfonatos (Wan Ngah et al., 2011; Xu et al., 2021). En el caso de la adsorción de iones metálicos, se ha puesto mucho interés en la investigación del quitosano como adsorbente para la remoción de metales pesados o metales con gran valor comercial, como se especifica en la Tabla 1.

Tabla 1

Principales iones metálicos estudiados en procesos de adsorción en quitosano

Tipo de adsorbente	Especie iónica	pH	q_{\max} (mmol/g)	Referencia
Modificado	Hg (II)	5	0.52	(Wan Ngah et al., 2011)
Modificado	Cu (II)	6	0.54	(Guibal, 2004)
Reticulado	Cd (II)	7	0.97	(Babakhani y Sartaj, 2020)
CYCS/CNC	Pb (II)	4	1.61	(Xu et al., 2021)
Con alginato	Cd (II)	5	1.01	(Kuczajowska-Zadrożna et al., 2020)

Tabla 2

Principales colorantes ácidos y reactivos estudiados en procesos de adsorción en quitosano.

Adsorbente	Colorante	pH	q_{\max} (mmol/g)	Referencia
Quitosano en polvo	M. Green	8.00	0.46	(Subramani y Thinakaran, 2017)
Quitosano en polvo	R. Red 198	4.00	1.27	(Subramani y Thinakaran, 2017)
Quitosano en polvo	D. Yellow 31	5.00	0.55	(Subramani y Thinakaran, 2017)
Quitosano en polvo	B. Blue	3.00	1.03	(Zhang et al., 2020)
Quitosano en polvo	S. Yellow	3.00	3.17	(Zhang et al., 2020)
Quitosano en polvo	Tartrazina	3.00	1.99	(Zhang et al., 2020)
Q. - Salicylaldehyde	M. Orange	3.00	0.17	(Huang et al., 2021)
Q. - Reticulado	M. Green	6.00	1.95	(Chanajaree et al., 2021)
Q. - Reticulado	Ind. Carmin	6.00	0.65	(Chanajaree et al., 2021)

Estos estudios muestran las capacidades máximas de adsorción (q_{\max}) obtenidas para cada metal estudiado, el tipo de quitosano empleado en la investigación, así como las condiciones de pH en las que se lleva a cabo este proceso.

Adicionalmente a los iones metálicos, el quitosano también ha sido sujeto a investigación relacionada con la adsorción de colorantes aniónicos como modelos de remoción de contaminantes en efluentes. Se han estudiado, principalmente, colorantes ácidos y reactivos utilizados comúnmente en la industria textil, como se especifica en la Tabla 2, con capacidades máximas de adsorción q_{\max} entre 0.17 y 3.17 mmol/g.

Existen tres mecanismos de interacción del quitosano con las especies iónicas adsorbidas, estos son la formación de complejos de coordinación, el intercambio iónico o atracción electrostática y la formación de complejos ternarios. El primer mecanismo de formación de complejos tiene fundamento en la interacción de los grupos amino a valores de pH mayores a 5, en donde estos grupos se encuentran ligeramente protonados y con un par

electrónico disponible para ocupar sitios de coordinación de metales. Esta interacción se puede dar en manera de ligando monodentado o bidentado (dentro de la misma cadena o entre cadenas de quitosano). El segundo mecanismo radica en la interacción de los grupos amino del quitosano a valores de pH entre 2 y 4, en donde encontramos los grupos amino están protonados casi en su totalidad (Figura 3), teniendo así afinidad por las especies aniónicas como oxoaniones metálicos, colorantes ácidos y reactivos (Chassary et al., 2004; Huang et al., 2021). El tercer mecanismo involucrado en la utilización del quitosano como adsorbente tiene como base la utilización de iones o moléculas adsorbidas o retenidas en el biopolímero con el fin de mejorar las propiedades de adsorción y/o selectividad del quitosano (Figura 4) frente a iones metálicos (Vasconcelos et al., 2009).

Figura 3

Representación de la interacción electrostática del quitosano frente a colorantes aniónicos.

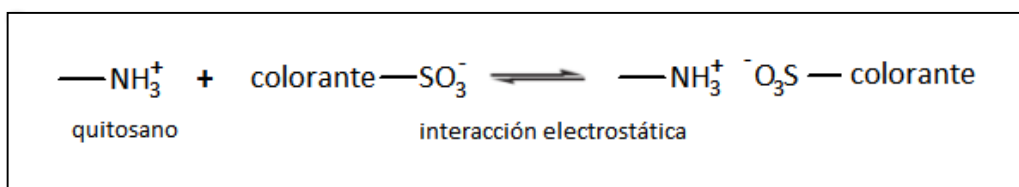
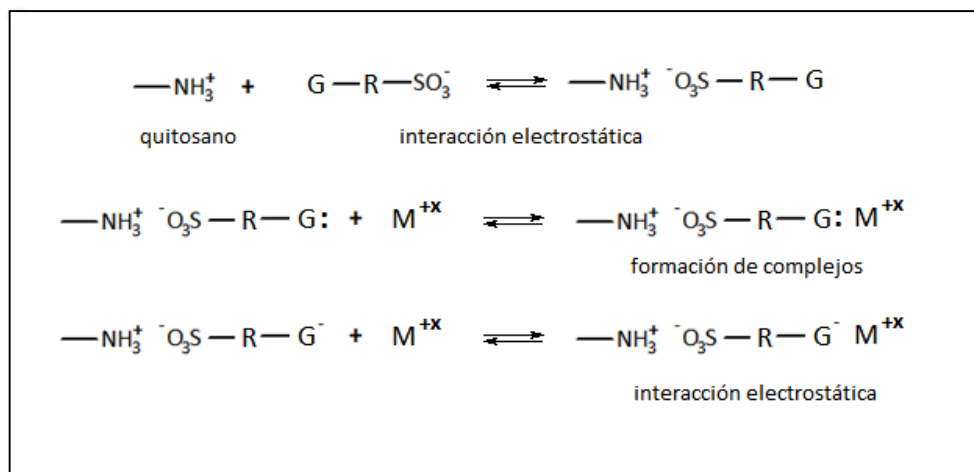


Figura 4

Representación de la interacción ternaria del quitosano.



La Tabla 3 presenta datos de las capacidades de adsorción incrementadas respecto del quitosano crudo. En el caso de la adsorción de cadmio (II) al realizar el proceso con quitosano y con quitosano cargado con el colorante Reactive Orange 16, se observa un incremento en la capacidad máxima de adsorción de 0.08mmol/g a 0.80 mmol/g, respectivamente. Esto evidencia un incremento considerable de la capacidad de adsorción al cargar el quitosano previamente con un colorante, lo cual se explica por una interacción ternaria, siendo el cadmio (II) un adsorbato secundario.

Tabla 3

Interacción ternaria en procesos de adsorción de iones metálicos en quitosano.

Sistema	Metal	pH	q_{\max} (mmol/g)	Referencia
Quitosano	Cu (II)	6.0	0.78	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano	Cd (II)	8.5	0.08	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano – RO16	Cu (II)	6.0	1.69	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano – RO16	Cd (II)	8.5	0.80	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano – RB2	Cu (II)	7.3	0.90	(Vasconcelos et al., 2007)
Quitosano – RB2	Ni (II)	7.3	0.19	(Vasconcelos et al., 2007)

2.3.- Características del adsorbato

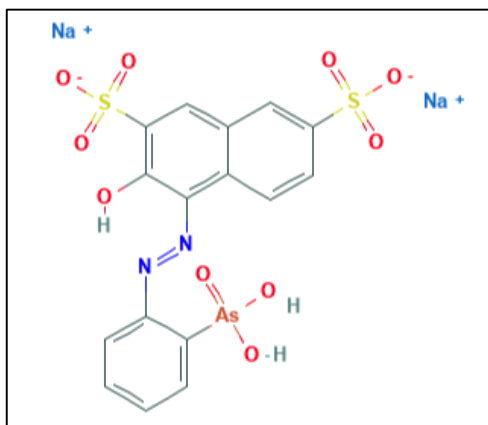
2.3.1.- Adsorbato primario: Thorin

Thorin es el nombre común que se le ha dado a la sal sódica del ácido *o*-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo) bencenarsónico (Figura 5). Margerum et al. (1953) determinaron las constantes de disociación del Thorin utilizando titulaciones potenciométricas para el caso de los hidrógenos asociados al grupo arsónico obteniendo valores de pKa de 3.7 y 8.3 para la

primera y segunda disociación, respectivamente. También hallaron el pKa por método espectrofotométrico, correspondiente al hidrógeno naftólico obteniendo un valor de 11.8.

Figura 5

Estructura química del Thorin



Nota: Tomado de National Center for Biotechnology Information (2021).

Thorin es una molécula que no actúa como indicador de pH, aunque presenta una variación de color de amarillo brillante por debajo de pH 3.5 y amarillo-naranja por encima de pH 8.0. En el caso de su interacción con soluciones acuosas de lantano, cerio y neodimio, se ha evidenciado la formación de un complejo rojo, mientras que para el caso de itrio y disprosio el color del complejo varía a color naranja (Lane y Fritz, 1957). Se ha propuesto su uso en la determinación espectrofotométrica de bismuto, litio, uranio, magnesio, calcio y estroncio, así también su empleo como indicador en determinaciones titrimétricas de sulfato, dióxido de sulfuro y trióxido de sulfuro (Bruno, 1984; Mottola, 1962).

De Vito et al. (1999) utilizaron esta molécula adsorbida en una resina macroporosa quelante Amberlite XAD-17, para la pre-concentración de iones de europio, americio y gadolinio en concentraciones traza, obteniendo factores de preconcentración de 500, para su posterior determinación por XRF. Como parte de la aplicación del Thorin se ha estudiado su

empleo como parte de sistemas de sensores químicos embebidos en matrices poliméricas como PCMS para la determinación de Torio (IV) (Rastegarzadeh et al., 2010).

Estudios más recientes aplican este compuesto en la determinación y especiación de bismuto (III) y bismuto (V) por espectrofotometría, lo que permite una especiación a nivel traza y el análisis de bismuto total (Mohammed et al., 2017). Adicionalmente, el Thorin se utiliza en métodos estándar para la extracción y determinación espectrofotométrica de torio (ASTM International, 2018).

2.3.2.- Adsorbato secundario: Cadmio (Cd^{2+})

El cadmio es un metal blanco maleable con propiedades químicas similares al zinc, por lo que es constituyente de los minerales de zinc (ZnS) en proporción de 1 a 200 (Tabla 4). El cadmio es un subproducto en la fundición de los minerales de zinc y es recuperado mediante procesos de destilación fraccionada (Arora, 2005; Govil y Krishna, 2018).

Los compuestos derivados del cadmio son divalentes y la mayoría de sus sales son incoloras, a excepción de CdO y CdS. Éstas sales son solubles en ácidos minerales como HNO_3 , H_2SO_4 y HCl. Existen muchas aplicaciones industriales desarrolladas debido a sus propiedades químicas y físicas únicas. El cadmio es utilizado en aleaciones especiales, pigmentos, recubrimientos, estabilizadores y baterías recargables de níquel-cadmio (ICdA, 2018a).

Debido a operaciones mineras y metalúrgicas, plantas de galvanoplastia, pigmentos, industrias del plástico, entre otras, el cadmio es transportado hacia el medio ambiente acuático. Las tuberías metálicas y plásticas también contribuyen con la movilización del cadmio en cuerpos de agua, así como la extracción en yacimientos petrolíferos (O'Callaghan-Gordo et al., 2018).

Tabla 4*Propiedades generales del cadmio.*

Propiedades generales del cadmio	
Símbolo químico	Cd
Número atómico	48
Masa atómica	112.411
Número de grupo	12
Número de periodo	5
Electronegatividad	1.7
Estado estándar	Sólido
Color estándar	Gris metálico
Densidad	8.69 g/cm ³
Punto de fusión	321 °C
Punto de ebullición	765 °C
Radio atómico	149 pm
Estado de oxidación	+2

Adaptado de: “Cadmium emissions” por ICdA (2018b)

Los rangos de concentración de cadmio movilizado en el medio ambiente se detallan en la Tabla 5, siendo de principal relevancia los valores obtenidos para aire, aguas superficiales y agua de mar, ya que son las principales rutas de contaminación para el ser humano.

La polución por cadmio es particularmente un problema debido a que no solo es altamente tóxico para los organismos, sino que su toxicidad es acumulativa. El cadmio ingerido se acumula en los riñones y causa toxicidad debido a su interacción con los grupos sulfhidrilos presentes en enzimas esenciales, asimismo induce hipertensión y cirrosis hepática. (Choi et al., 2020).

Tabla 5*Niveles de cadmio en el medio ambiente.*

Medio	Rango	Medio	Rango
Aire		Suelos	
Área rural	0.1 - 5 ng/m ³	Rocas metamórficas	0.02 - 0.2 ppm
Área urbana	2 - 15 ng/m ³	Rocas sedimentarias	0.1 - 25 ppm
Área industrial	15 - 150 ng/m ³	Suelos agrícolas	200 - 2000 ppm
Agua		Combustibles fósiles	0.5 - 1.5 ppm
Océano	5 - 100 ng/L	Fertilizantes	10 - 200 ppm
Aguas superficiales	10 - 4000 ng/L		
Sedimentos	0.2 - 0.9 ppm		
Minerales		Alimentos	
		Vegetales	30 - 150 ppb
Sulfuros y óxidos de zinc	200 - 14000 ppm	Carne y pescado	5 - 40 ppb
Sulfuros de cobre y plomo	500 ppm	Hígado y riñones	1000 ppb

Adaptado de: "Inorganic chemistry" por House (2013) y "Cadmium emissions" por ICdA (2018b).

Tabla 6*Lineamientos de la OMS para los límites de exposición al cadmio.*

Límites de exposición al cadmio	
Ingesta mensual tolerable (provisional)	25 µg/kg
Agua potable	3 µg/L
Aire (promedio anual)	5 ng/m ³

Adaptado de: "Exposure to cadmium: A major public health concern" por WHO (2019).

Tabla 7

Estudios de remoción de cadmio en biosorbentes crudos y modificados.

Adsorbente	q_{\max} (mmol/g)	Referencia
Alga verde <i>Caulerpa scalpelliformis</i>	0.98	(Jayakumar et al., 2021)
Alginato / <i>Fucus vesiculosus</i> / PEI	0.87	(Demey et al., 2018)
Perlas de quitosano cargadas con RO-16	0.80	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano con epíclorhidrina-trifosfato	0.74	(Laus y de Fávère, 2011)
Quitosano reticulado con PVA	1.31	(Karim et al., 2019)
Alga parda <i>Sargassum filipendula</i>	0.92	(Yaashikaa et al., 2021)

La Tabla 6 lista los límites máximos de concentración de cadmio según la OMS, siendo estos determinantes para reducir la exposición ocupacional o medioambiental, así como sus efectos asociados en detrimento de la salud.

Los datos presentados ponen en evidencia la relevancia que tiene el estudio de esta sustancia, así como las formas de mitigar la contaminación generada por esta. Se ha estudiado extensivamente formas de remoción de este y otros contaminantes, la Tabla 7 muestra un resumen de los principales tipos de adsorbentes utilizados con este fin, donde se observan capacidades de remoción desde 0.19 a 1.31 milimoles de cadmio (II) por cada gramo de adsorbente.

2.4.- Parámetros de estudio

2.4.1.- Efecto del pH

Al utilizar la biomasa como soporte de adsorción de contaminantes en solución, se debe tener en cuenta que los grupos funcionales presentes en ella tienen la función de unirse a los contaminantes conforme a su especiación, la cual depende del pH directamente. Es importante conocer la ionización de los grupos funcionales de la biomasa, la cual es dependiente del pKa. Para valores de pH mayores al pKa de estos grupos, se tiene que los sitios están disociados en

su mayoría, lo cual permite el intercambio entre protones H^+ e iones metálicos en solución, y para valores menores al pKa, se tiene la formación de complejos metálicos (Ofomaja y Ho, 2007).

En el caso del quitosano, se tiene que los grupos amino protonados presentan valores de pKa dependientes del grado de desacetilación del biopolímero (Guibal, 2004), pero se designa un valor alrededor de pKa 6,5. El pH no sólo afecta la disociación de los sitios de adsorción, sino también el tipo de interacción que tendrán los metales pesados o contaminantes en ellos, como formación de complejos, hidrólisis, reacciones redox y de precipitación (Ofomaja y Ho, 2007).

En el caso del Thorin, tenemos que los valores de pKa indican la disociación de los protones de ambos grupos sulfónicos a valores de pH muy bajos, mientras que la primera constante de disociación del grupo arsenaso es 3.7 y la segunda de 8.3, el protón proveniente del anillo naftólico tiene una constante de disociación de 9.07 (Margerum et al., 1953).

Por otra parte, para los iones metálicos como el cadmio (II) es necesario conocer el rango de pH en el que se puede trabajar sin obtener falsos positivos con respecto a la posible precipitación de hidróxidos, debido a que la disminución de la concentración libre de los metales pesados por procesos de precipitación es equivocadamente atribuida a fenómenos de adsorción (Yuan et al., 2019).

La relación del cociente de la concentración adsorbida y la concentración remanente en el equilibrio (q/C_e) es denominada coeficiente de distribución, el cual es representado K_d . El logaritmo del coeficiente de distribución ($\log K_d$) versus el valor de pH en el equilibrio determina la relación estequiométrica de intercambio de soluto con n protones o contraiones (Gibbs et al., 2003).

2.4.2.- Estudios de equilibrio

Las relaciones en el equilibrio entre adsorbato y adsorbente son descritas por las isotermas de adsorción en términos de la capacidad de adsorción y la concentración remanente de adsorbato en solución (1).

$$q = \frac{(C_o - C_f) V}{m} \quad (1)$$

Donde:

q = Capacidad de adsorción, (mg de adsorbato/g de adsorbente)

C_o y C_f = Concentración inicial y final de adsorbato (mg/L)

V = Volumen de la solución (mL)

m = masa de adsorbente (mg)

Esta relación entre la capacidad de adsorción y la concentración remanente en solución obedece ciertos parámetros que dependen de la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y del tipo de interacción que presentan los mismos en el proceso. Para lograr un diseño óptimo de los sistemas de adsorción, es esencial tener una descripción matemática exacta de las isotermas y para esto se utilizan diversos modelos a los que pueden ajustarse los datos obtenidos en los estudios de equilibrio (Liu y Liu, 2008). Entre estos modelos tenemos a la isoterma Langmuir y la isoterma de Freundlich, los cuales serán descritos a continuación.

Isoterma de Langmuir. Este modelo de adsorción ampliamente utilizado, describe fenómenos que solo ocurren en una capa de adsorbente, las energías adsorción se distribuyen de manera homogénea sobre toda la superficie del adsorbente y no se presentan interacciones entre las moléculas adsorbidas (Azizian et al., 2018). La capacidad de adsorción se determina en el equilibrio, en esta condición la velocidad de adsorción es equivalente a la velocidad de

desorción, esta igualdad de las velocidades permite establecer la ecuación clásica de Langmuir (Langmuir, 1918).



Donde:

A es la especie por adsorber.

V representa los sitios vacantes.

k_a es la constante de velocidad de adsorción.

k_d es la constante de velocidad de desorción.

A_{ad} representa los sitios ocupados.

Las velocidades de adsorción (r_a) y desorción (r_d) se definen por las siguientes ecuaciones (3) y (4).

$$r_a = k_a C_e (1 - \theta) \quad (3)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (4)$$

Donde:

r_a es la velocidad de adsorción.

r_d es la velocidad de desorción.

C_e es la concentración del soluto en el equilibrio.

θ es el cociente entre la capacidad de adsorción en el equilibrio (q) y la capacidad máxima de adsorción (q_{\max}).

En condiciones de equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción se igualan obteniendo la ecuación (5).

$$q = \frac{q_{max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (5)$$

Donde:

b es la constante de equilibrio de Langmuir, basada en el ratio de la constante de velocidad de adsorción frente a la constante de desorción (k_a/k_d) expresada en L/mg.

C_e es la concentración en el equilibrio expresada en mg/L.

q_{max} es la capacidad máxima de adsorción expresada en mg/g.

q es la capacidad de adsorción en cada punto expresada en mg/g.

Isoterma de Freundlich. En este modelo la fijación es de tipo monocapa, pero las energías de adsorción no son las mismas en todos los puntos de la superficie del adsorbente y algunas interacciones pueden existir entre las moléculas adsorbidas (Ale Borja et al., 2015). Básicamente, es un modelo que incorpora una función de decaimiento de la distribución de la energía que describe una adsorción reversible (Adamson, 1976).

$$q = k_F C^{1/n} \quad (6)$$

Donde:

q es la capacidad de adsorción en cada punto expresada en mg/g.

k_F es la constante de Freundlich

C_e es la concentración en el equilibrio expresada en mg/L.

$1/n$ es el exponente de Freundlich.

La determinación de los parámetros se efectúa por regresión no lineal y se observa que cuando el coeficiente $n > 1$, la isoterma es favorable y se traza con una forma convexa, mientras que para $n < 1$ la isoterma es desfavorable y su trazado es de forma cóncava. A más alto valor del coeficiente n , más favorable es la isoterma. El exponente $1/n$ da una medida de la intensidad de la adsorción, mientras que la constante k_F es análoga a la capacidad de adsorción (Ayawei et al., 2017).

Liu y Liu (2008) derivaron la ecuación de Freundlich a partir de parámetros termodinámicos que permiten obtener una idea más clara de las bases teóricas para su correcta interpretación, ya que por lo general esta ecuación es utilizada de forma empírica. La constante k_F propuesta tiene como interpretación física el cociente de la capacidad máxima de adsorción q_{max} y K_{ads} (7), este último leído como $1/K_{eq}$, siendo K_{eq} la constante termodinámica de adsorción en el equilibrio.

$$k_F = \frac{q_{max}}{K_{ads}} \quad (7)$$

Donde:

k_F es la constante de Freundlich

K_{ads} es la inversa de la constante termodinámica de adsorción en el equilibrio.

q_{max} es la capacidad máxima de adsorción

2.4.3.- Estudios de cinética

El mecanismo de adsorción es la trayectoria que sigue el proceso, el cual se describe como una serie de etapas consecutivas. El tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, es fundamental dentro del proceso de adsorción, ya que esto provee datos acerca de los mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo este fenómeno (Plazinski et al., 2009). Se reconocen cuatro etapas:

- Transporte de iones desde la solución hasta la capa externa que rodea la partícula. Esta etapa es libre, sin resistencia al transporte, solo requiere de la agitación adecuada.
- Difusión externa: transporte desde la capa externa hacia la superficie del biosorbente.
- Difusión intraparticular: transporte desde la superficie externa hasta los sitios internos de la partícula.
- Adsorción sobre los sitios activos por fenómenos fisicoquímicos de acomplejamiento o intercambio iónico.

Las etapas de difusión externa e intraparticular son limitantes del proceso, éste es gobernado por fenómenos de difusión. La difusión externa es característica de biosorbentes de escasa porosidad cuyos sitios activos se encuentran en la superficie de la partícula, se aplica a biopolímeros en polvo, depende del tamaño de partícula y de la velocidad de agitación (Ho et al., 2000).

Estos mecanismos han sido extensamente estudiados y se han desarrollado modelos matemáticos que describen estos comportamientos, entre los cuales tenemos el Modelo de Lagergren, también llamado de Pseudo-primer orden y el modelo de Pseudo-segundo orden.

Modelo de Lagergren. La expresión de pseudo-primer orden de Lagergren (Ho y McKay, 1998), basada en la capacidad de adsorción, es generalmente expresada como (8):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (8)$$

Donde:

q es la cantidad adsorbida en el biosorbente en el tiempo t, expresada en mg/g.

q_e es la cantidad adsorbida en el biosorbente en el equilibrio, expresada en mg/g.

k_1 es la constante de la tasa de adsorción de Lagergren, expresada en min^{-1} .

Al integrar (8) y aplicar condiciones, $t=0$ a $t=t$ y $q=0$ a $q=q_e$, se obtiene (9):

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q} = k_1 t \quad (9)$$

A partir de (9) se obtiene la ecuación de Lagergren despejando “q” (10).

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

Este modelo es aplicable para concentraciones iniciales de adsorbato muy altas, el parámetro k_1 es la constante observada de adsorción para el sistema, es un factor de escala temporal que determina la velocidad del sistema para alcanzar el equilibrio. La tendencia es que a mayor valor de k_1 , el sistema requiere menor tiempo para alcanzar el equilibrio. La interpretación teórica de esta constante indica que su valor depende de una combinación lineal de los valores de concentración de las moléculas o iones adsorbidos y desorbidos. El parámetro q_e es subestimado por este modelo en relación a los datos experimentales (Plazinski et al., 2009).

Modelo de Pseudo-segundo orden. La ecuación de pseudo-segundo orden también está basada en la capacidad de adsorción del biosorbente (Ho y Ofomaja, 2006; Ho et al., 2000). Contrariamente al modelo anterior, este modelo predice el comportamiento en todo el rango del proceso de adsorción y se debe asumir como condición inicial que dicho proceso es descrito por la ecuación de Langmuir. La ecuación se expresa de la siguiente manera (11):

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (11)$$

Donde:

q es la cantidad adsorbida en el biosorbente en el tiempo t , expresada en mg/g.

q_e es la cantidad adsorbida en el biosorbente en el equilibrio, expresada en mg/g.

k_2 es la constante de la tasa de adsorción de pseudo-segundo orden, expresada en $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Al integrar (11) y aplicando condiciones, $t=0 - t=t$ y $q=0 - q=q$, se obtiene (12):

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (12)$$

Al ordenar (12), obtenemos la expresión de pseudo-segundo orden (13).

$$q = \frac{ktq_e^2}{1 + ktq_e} \quad (13)$$

Donde:

q es la cantidad adsorbida en el biosorbente en el tiempo t , expresada en mg/g.

q_e es la cantidad adsorbida en el biosorbente en el equilibrio, expresada en mg/g.

k_2 es la constante de la tasa de adsorción de pseudo-segundo orden, expresada en $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

La constante k_2 se interpreta también como un factor de escala temporal que depende fuertemente de las condiciones operacionales aplicadas como la concentración inicial del soluto. El valor de k_2 decrece al incrementarse concentración inicial, por lo que se requiere un

mayor tiempo alcanzar el equilibrio. Solo algunos casos han sido reportados de una relación inversa o independiente de la concentración inicial del adsorbato respecto a k_2 . El parámetro q_e representa la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y este modelo no subestima su valor con relación a los resultados experimentales. Ambos parámetros dependen, principalmente, de las difusividades aparentes del adsorbato (Plazinski et al., 2009, 2013).

III. MÉTODOS

3.1. Tipo de investigación

Investigación básica.

3.2. Ámbito temporal y espacial

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Productos Naturales situado en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía “Alberto Cazorla Talleri” de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

3.3. Variables

3.3.1. Variables independientes

- Concentración de thiorin en solución
- Concentración de Cd^{2+} en solución
- pH
- Concentración de glutaraldehído
- Tiempo

3.3.2. Variable dependiente

- Capacidad de adsorción

3.4. Instrumentos, equipos, materiales y reactivos

3.4.1. Instrumentos

- Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu Modelo UVMini 1240.
- Espectrofotómetro de AAS Perkin Elmer Modelo Analyst 100.
- Lámpara de cátodo hueco de Cd y Cu
- Medidor de pH Thermo Modelo Orion 525A+.
- Electrodo Thermo Modelo ROSS Ultra Orion.
- Balanza Mettler Toledo Modelo AL104.

3.4.2. Equipos

- Agitador magnético VWR Modelo 310.
- Agitador magnético múltiple LABLINE.
- Bomba peristáltica.
- Agitador orbital

3.4.3. Materiales.

- Vasos de precipitado de 50, 150, 250, 500 y 1000 mL de capacidad – KIMAX.
- Fiolas de 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mL de capacidad - PYREX.
- Frascos ámbar de vidrio de 200 mL con tapa rosca.
- Frascos ámbar de vidrio de 10 mL con tapa de jebe.
- Portafiltros – MILLIPORE.
- Jeringas de 10 mL y espátulas.
- Tubos de ensayo.
- Gradillas para tubos de ensayo.
- Rollo de Parafilm.
- Celdas de cuarzo de 1x1 cm para espectrofotómetro.
- Goteros de plástico y vidrio.
- Papel de filtro.
- Pastillas magnéticas.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 5, 10, 25 y 50 mL.
- Micropipeta BOECO 100-1000 μ L
- Bombilla de extracción.

3.4.4. Reactivos.

- Nitrato de cadmio (SIGMA-ALDRICH).
- Ácido clorhídrico concentrado.

- Ácido sulfúrico concentrado.
- Agua destilada.
- Hidróxido de sodio en pellets.
- Ácido acético glacial.
- Quitosano en polvo (tamaños de partícula $G1 < 125 \mu\text{m} < G2 < 250 \mu\text{m} < G3 < 500 \mu\text{m} < G4 < 710 \mu\text{m}$). G.D. 87% y M_w 125000 g/mol.
- Thorin - Sal sódica del ácido *o*-(2-hidroxi-3,6-disulfo-1-naftilazo) bencenarsónico.
- Glutaraldehído 100% - Sigma.
- Solución estándar de Cadmio 1000 ppm para AAS.
- Solución estándar de Cobre 1000 ppm para AAS.
- Solución *buffer* de pH 4.01 para calibración.
- Solución *buffer* de pH 7.00 para calibración.
- Solución *buffer* de pH 10.00 para calibración.

3.5. Procedimientos

3.5.1. Caracterización espectrofotométrica del compuesto Thorin y curva de calibración

Se preparó una solución madre de 500 ppm de Thorin, a partir de la cual se realizó una dilución a concentración 50 ppm que fue regulada a pH 13 con hidróxido de sodio al 50%. Se realizó un barrido espectrofotométrico en rango visible en celdas de cuarzo.

A partir de la solución madre, se realizaron diluciones apropiadas para obtener concentraciones de 5, 10, 15, 25, 50 y 100 ppm, en dos días diferentes, todos los puntos de calibración fueron regulados a pH 13. Adicionalmente se realizó una medición de blancos para obtener los límites de detección y cuantificación (LDI y LCM).

3.5.2. Preparación de las perlas de quitosano

Las perlas de quitosano fueron obtenidas a partir de la coagulación de una solución de 5 g de quitosano disuelto en 100 mL de ácido acético 0.68 M. El proceso de coagulación fue llevado a cabo mediante el uso de una bomba peristáltica regulada a un flujo de 20 gotas por minuto, las cuales eran recibidas en un vaso de precipitado conteniendo 500 mL de hidróxido de sodio 2 M en agitación a 150 rpm.

3.5.3. Estudios de pH para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas

Se preparó una solución de 100 ppm de Thorin, de la cual se colocó un volumen de 100 mL en frascos de 200 mL de capacidad, la solución contenida en cada frasco fue regulada a un valor de pH diferente utilizando soluciones de ácido sulfúrico y/o hidróxido de sodio. El rango de pH estudiado fue de 1 a 9 (pH_i) en incrementos de una unidad de pH, para cada tipo de modificación física del quitosano (polvo y perlas). Para el caso de quitosano en polvo, se utilizó 30 mg de adsorbente de tamaño de partícula G2 y en los experimentos con perlas de quitosano se utilizaron 15 unidades (15.2 mg), para cada caso el valor másico o unitario es utilizado por cada valor de pH. Cada sistema tuvo un tiempo de contacto de 48 horas, después de las cuales se midió el valor de pH final (pH_f) y la concentración remanente en solución del Thorin (C_e).

3.5.4. Estudios de equilibrio para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas

Se prepararon soluciones de Thorin de concentraciones 100, 200, 300 y 400 ppm, todas reguladas a pH 3 con ácido sulfúrico, de las cuales se colocó un volumen de 150 mL en frascos de 200 mL de capacidad y luego se procedió a agregar el adsorbente. Para el caso de quitosano en polvo, se utilizaron masas variables de 20, 30, 40, 50 y 60 mg de adsorbente de los tamaños de partícula G1, G2, G3 Y G4. Con respecto a las perlas de quitosano se utilizó un número variable de unidades de 5, 10, 20, 30 y 40 perlas (5.1, 10.1, 20.2, 30.3 y 40.4 mg). Cada sistema tuvo un tiempo de contacto de 48 horas, después de las cuales se midió el valor de pH final (pH_f) y la concentración remanente en solución del Thorin (C_e).

3.5.5. Estudios de cinética para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas

Se prepararon soluciones de Thorin de concentraciones variables, todas reguladas a pH 3 con ácido sulfúrico, de las cuales se utilizaron volúmenes de 900 mL en vasos de precipitado de 1 L. Se realizaron estudios de tamaño de partícula a partir de una concentración de 95 ppm de Thorin a pH 3 y 120 mg de quitosano (G1, G2, G3 Y G4). También se llevaron a cabo estudios para observar el efecto de la concentración de adsorbente a una concentración de 140 ppm de Thorin a pH 3 y masas de quitosano G2 de 61.2, 120.8 y 182.3 mg. Así mismo, se estudió el efecto de la concentración de adsorbato utilizando valores de 95, 185 y 380 ppm de Thorin y 120mg de adsorbente G2. En el caso del quitosano en perlas se realizó el estudio a dos concentraciones diferentes de Thorin (95 y 182 ppm), 900 mL de solución a pH 3 y 100 unidades (101 mg) de quitosano en perlas (QP). Cada sistema tuvo un tiempo de contacto de 48 horas, durante las cuales se tomaron muestras para medir la concentración remanente en solución del Thorin (C_t), según el esquema detallado en el Anexo B.

3.5.6. Caracterización de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin por FT-IR

Se realizó el análisis FT-IR de muestras de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin, en la Unidad de Servicios de Análisis Químicos de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Las muestras fueron previamente deshidratadas y prensadas en discos de KBr, el rango de escaneo fue de 4000 a 700 cm^{-1} .

3.5.7. Obtención de perlas de quitosano reticuladas (QPR) y perlas de quitosano cargadas y reticuladas (QPCR) y caracterización por FT-IR

El quitosano en perlas reticuladas (QPR) se preparó agregando 5 g de perlas en una solución acuosa de glutaraldehído al 5% m/m, en agitación a 150 rpm por 16 horas. Mientras que para el caso del quitosano en perlas cargadas y reticuladas (QPCR) se preparó un volumen de 900 mL de una solución de 185 ppm de Thorin regulada a pH 3 con ácido sulfúrico y luego se agregó 100 unidades de perlas de quitosano, se llevó a agitación por 48 horas y luego las

perlas fueron retiradas y enjuagadas con abundante agua destilada, este producto intermedio se denominó quitosano en perlas cargado QPC. Luego se preparó una solución de glutaraldehído al 2.5% con un volumen final de 60 mL, y se agregó 30 unidades de quitosano en perlas cargado (QPC) y se mantuvo en agitación por 16 horas a 150 rpm. Al término del tiempo de reacción, se filtró la solución y se lavaron las perlas de quitosano cargado y reticulado QPCR con abundante agua destilada. Se llevó a cabo la caracterización por FT-IR de muestras de QPR y QPCR, previamente deshidratadas y prensadas en discos de KBr. El rango de escaneo fue de 4000 a 700 cm^{-1} .

3.5.8. Estudio de desorción

El proceso de desorción en QPCR fue llevado a cabo regulando, con hidróxido de sodio 50%, un volumen de 100 mL de agua destilada a pH 12. Luego se colocó 50 mL del agente de desorción en un vaso de precipitado y se agregó 5 unidades de perlas de quitosano cargado y reticulado. Después de 10 minutos, las perlas fueron lavadas con abundante agua destilada.

3.5.9. Curva de calibración para determinación de cadmio por AAS

Se preparó una curva de calibración a partir de un estándar de cloruro de cadmio (II) de 1000 ppm, se realizaron diluciones apropiadas para obtener concentraciones de 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ppm. La longitud de onda elegida para la medición fue de 228.8nm. Adicionalmente se realizó una medición de blancos para obtener los límites de detección y cuantificación (LDI y LCM). Los datos fueron analizados utilizando el software MINITAB 16.

3.5.10. Estudio de pH para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR

Se preparó una solución 50 ppm de cadmio (II), de la cual se transfirió 100 mL en frascos de 200 mL de capacidad, la solución contenida en cada frasco fue regulada a un valor de pH diferente utilizando soluciones de ácido sulfúrico y/o hidróxido de sodio. El rango de pH estudiado fue de 3 a 5 (pH_i) en incrementos de una unidad de pH, para cada tipo de

modificación del quitosano, 10 unidades (10.1 mg) de QP, 10 unidades (13.7 mg) de QPR y 10 unidades (14.2 mg) de QPCR.

3.5.11. Estudio de equilibrio para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR

Se preparó soluciones de nitrato de cadmio (II) de concentraciones 2.5, 5.0, 10, 15, 25, 40, 60, 75, 90, 100, 120 y 150 ppm, todas reguladas a pH 5 con soluciones diluídas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, de las cuales se colocó un volumen de 100 mL en frascos de 200 mL de capacidad y luego se procedió a agregar el adsorbente. Se utilizó una cantidad de 10 unidades (14.2 mg) de QPCR para cada frasco. Cada sistema tuvo un tiempo de contacto de 48 horas, después de las cuales se midió el valor de pH final (pH_f) y la concentración remanente en solución del cadmio (II).

3.5.12. Estudio de cinética para la adsorción de Cadmio (II) en QPCR

Se preparó una solución de 50 ppm de Cadmio (II) a partir de la sal de nitrato de cadmio (II) y fue regulada a pH 5 con ácido clorhídrico y/o hidróxido de sodio, de las cuales se colocó un volumen de 400 mL en un vaso de precipitado de 600 mL de capacidad para cada sistema y luego se procedió a agregar el adsorbente. Para el caso de las perlas reticuladas (QPR) y perlas cargadas y reticuladas (QPCR), se utilizó un número fijo de 30 unidades (42.6 mg) de perlas. Cada sistema tuvo un tiempo de contacto de 48 horas, después de las cuales se midió el valor de pH final (pH_f) y la concentración remanente en solución de Cadmio (II) (C_e) a cada tiempo estipulado en el esquema de cinética.

3.5.13. Caracterización de quitosano en perlas cargado y reticulado después de la adsorción de Cadmio (II)

La muestra de quitosano en perlas cargado y reticulado después del proceso de adsorción de cadmio (II), fue deshidratada y prensada en discos de KBr para su análisis en un rango de 4000 a 700 cm^{-1} .

3.6. Análisis de datos

Los datos de las curvas de calibración de Thorin y cadmio (II), así como los datos obtenidos en los estudios de pH, equilibrio y cinética para todos los casos estudiados fueron analizados utilizando el software MINITAB 16.

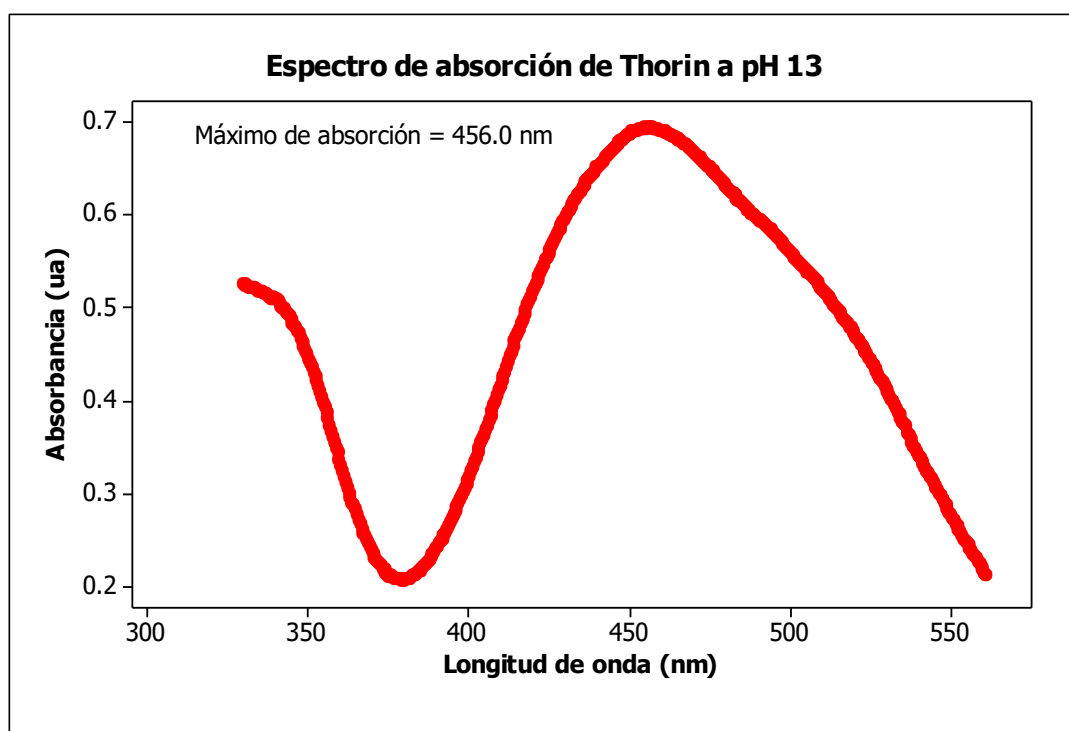
IV. RESULTADOS

4.1. Caracterización espectrofotométrica del compuesto Thorin y curva de calibración

Se realizó el barrido espectrofotométrico del Thorin a pH 13, a partir del cual se obtuvo un espectro de absorción con un máximo de absorción en 456 nm (Figura 6). Esta longitud de onda se empleó para la curva de calibración.

Figura 6

Espectro de absorción del Thorin a pH 13.



La curva de calibración se preparó según lo especificado en la sección Procedimientos y a continuación se presentan de los puntos de la curva (Tabla 8 y Figura 7).

Tabla 8*Curva de calibración de Thorin.*

Puntos de calibración (mg/L)	Absorbancia (ua)	
	Día 1	Día 2
5	0.069	0.068
10	0.141	0.138
15	0.204	0.205
25	0.339	0.342
50	0.671	0.670
100	1.335	1.340

Tabla 9*Resumen de resultados de evaluación de la curva de calibración.*

Curva	Intercepto	Pendiente	r	Criterio de decisión	Conclusión
DÍA 1	0.00535	0.01330	1.0000	r > 0.995	Aceptable
DÍA 2	0.00407	0.01336	1.0000		Aceptable
CONJUNTO	0.00471	0.01333	1.0000		Aceptable

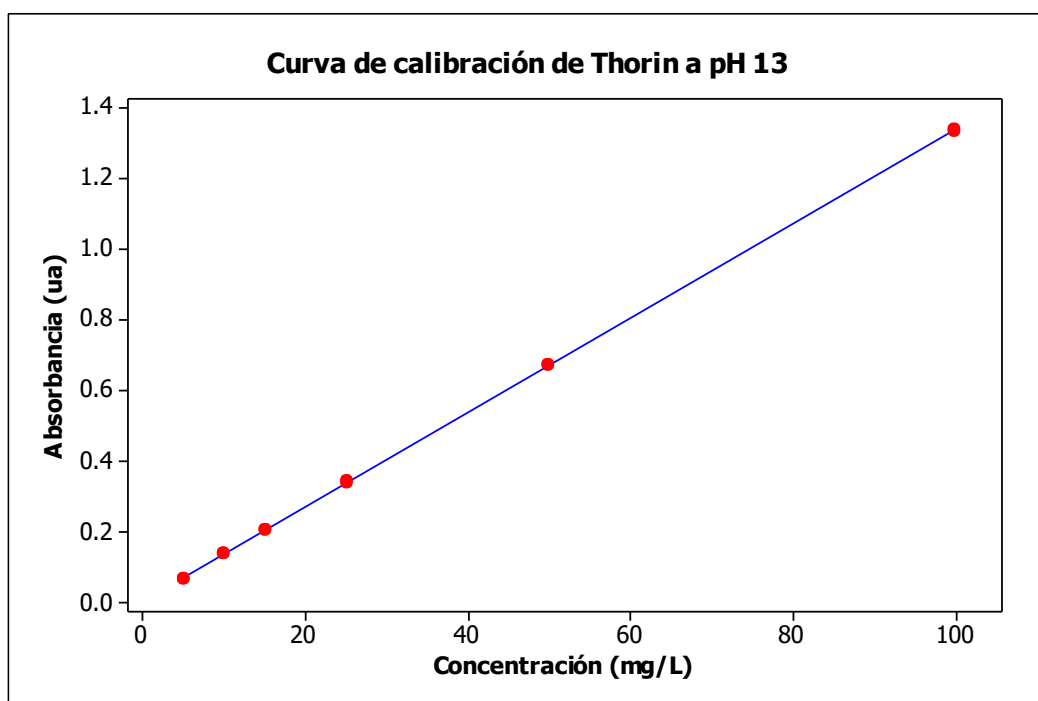
Tabla 10*Límites de detección y cuantificación del método.*

Parámetro	Valor para el método
Desviación estándar (SD)	0.0657
Límite de detección instrumental (LDI)	0.2 (mg/L)
Límite de cuantificación del método (LCM)	1.2 (mg/L)

Las Tablas 9 y 10 muestran los resultados de la evaluación de la curva de calibración, que fue utilizada para la determinación de la concentración remanente de Thorin en solución, después de los procesos de adsorción.

Figura 7

Curva de calibración de Thorin a pH 13.



4.2. Caracterización de perlas de quitosano

A partir de la obtención de las perlas de quitosano se procedió a la caracterización física de las mismas mediante la determinación de masa y humedad. La Tabla 11 muestra la masa húmeda promedio, mientras que la Tabla 12 presenta el promedio de la determinación de humedad.

Tabla 11*Determinación de la masa húmeda promedio de las perlas de quitosano.*

Masa húmeda de 10 perlas		
0.1255	0.1225	0.1176
0.1233	0.1187	0.1185
0.1200	0.1194	0.1152
0.1224	0.1184	0.1162
0.1205	0.1196	0.1221
0.1241	0.1195	0.1152
0.1221	0.1165	0.1205
0.1212	0.1255	0.1162
0.1194	0.1196	0.1233
0.1244	0.1200	0.1201
Promedio		0.1203
Desviación estándar		0.0030
N		30

Tabla 12*Determinación de humedad en las perlas de quitosano.*

Muestra	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% Humedad	% Promedio de humedad
1	0.5116	0.0425	91.69	
2	0.5036	0.0435	91.36	91.60
3	0.6873	0.0567	91.75	

4.3. Estudios de pH para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y en perlas

Se realizó el estudio de pH para la adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas con el fin de determinar el pH óptimo de adsorción. Las Tablas 13 y 14 presentan los datos de capacidad de adsorción a cada pH estudiado para quitosano en polvo y perlas, respectivamente. Las Figuras 8 y 9 grafican las capacidades de adsorción para quitosano en polvo y perlas.

Tabla 13*Estudio de pH en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo.*

pH _i	pH _f	q (mg/g)
1	1.031	42.7
2	2.009	526.1
3	4.200	743.5
4	7.080	448.2
5	7.425	231.2
6	7.316	186.3
7	7.487	143.6
8	7.756	71.0
9	8.084	9.2

Nota: pH_i: pH inicial, pH_f: pH final y q: capacidad de adsorción en el equilibrio.

Tabla 14*Estudio de pH en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas.*

pH _i	pH _f	q (mg/g)
1	0.998	51.4
2	1.935	364.1
3	3.418	495.1
4	7.100	332.7
5	7.237	158.0
6	7.319	134.1
7	7.511	119.2
8	7.454	124.2
9	7.642	38.5

Nota: pH_i: pH inicial, pH_f: pH final y q: capacidad de adsorción en el equilibrio.

La relación del coeficiente de distribución K_d vs pH se grafica en las Figuras 10 y 11 para las presentaciones de polvo y perlas, respectivamente. La Tabla 15 resume los valores de la pendiente y coeficiente de correlación para la relación $\text{Log}(K_d)$ vs pH en la adsorción de Thorin.

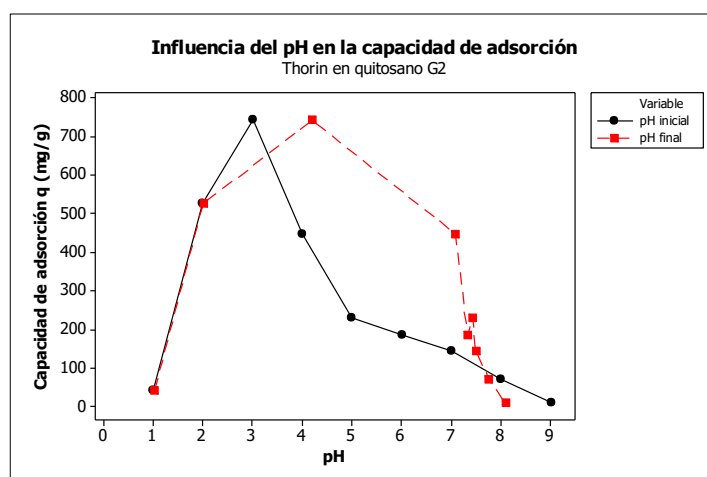
Tabla 15

Estudio de pH en la adsorción de Thorin en polvo y perlas de quitosano.

Curva	Pendiente	R ² -ajs
Quitosano en polvo	-1.931	0.9560
Quitosano en perlas	-1.928	0.8660

Figura 8

Influencia del pH inicial y final en la capacidad de adsorción de Thorin en quitosano en polvo G2.

**Figura 9**

Influencia del pH inicial y final en la capacidad de adsorción de Thorin en quitosano en perlas.

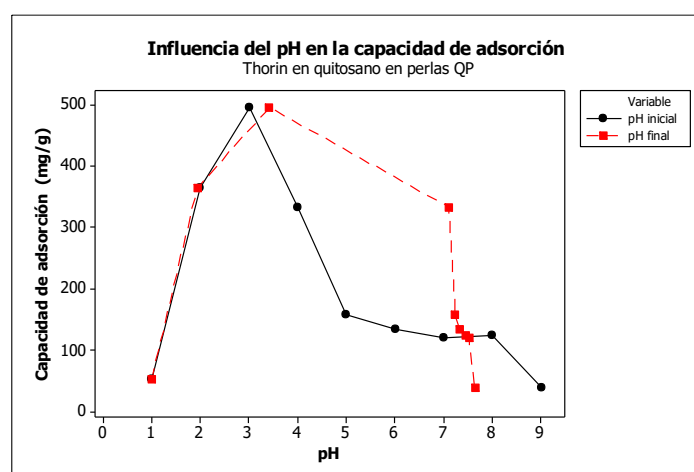
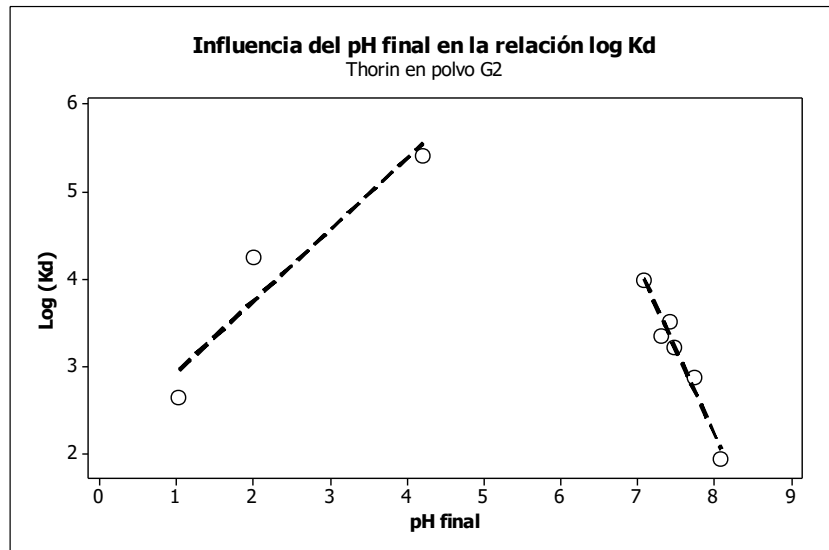
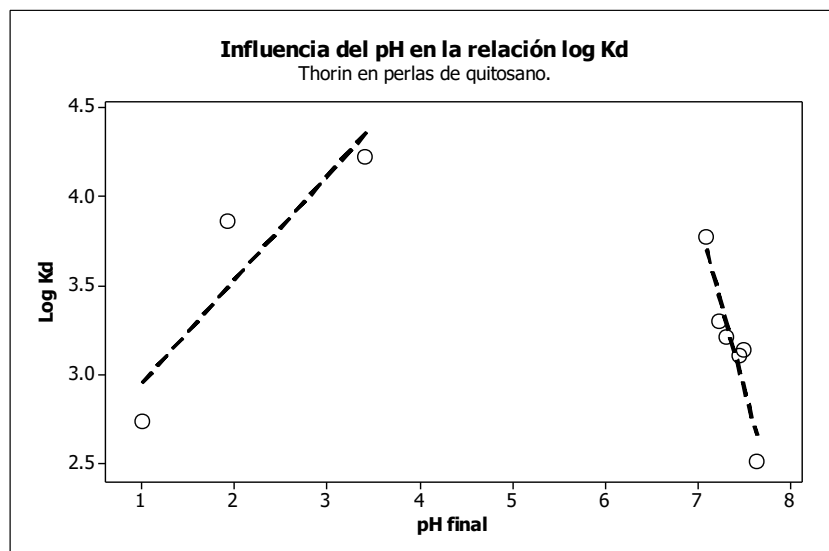


Figura 10

Influencia del pH final en la relación log Kd para la adsorción de Thorin en quitosano en polvo G2.

**Figura 11**

Influencia del pH final en la relación log Kd para la adsorción de Thorin en quitosano en perlas.



4.4.- Estudios de equilibrio para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y en perlas

Se llevó a cabo el estudio de equilibrio de la adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas, cuyos puntos se resumen en las Tablas A1 y A2, obteniendo datos que fueron ajustados con métodos no lineales de los modelos de Langmuir y Freundlich, utilizando el software MINITAB 16. Los parámetros obtenidos para cada modelo se listan en la Tabla 16. Las Figuras 12 y 13 grafican el ajuste no lineal de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Thorin en quitosano en polvo, mientras que las Figuras 14 y 15 grafican los datos obtenidos para la adsorción de Thorin en perlas de quitosano.

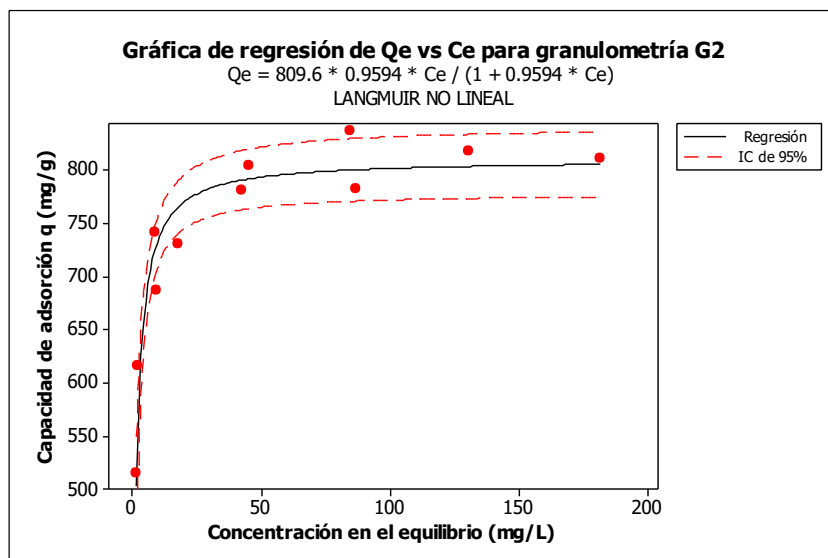
Tabla 16

Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo de diferentes granulometrías y en perlas.

Granulometría	Método No Lineal					
		Langmuir			Freundlich	
	q_{\max}	b	S	K	1/n	S
G1	899.3	0.7957	80.91	559.7	0.105	106.27
G2	809.6	0.9594	35.76	542.7	0.090	53.45
G3	730.9	2.4775	37.61	507.6	0.091	58.80
G4	694.7	1.8751	29.92	519.9	0.067	41.05
PERLAS	1273.9	0.1794	100.89	510.7	0.189	123.93

Figura 12

Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo (G2). Modelo de Langmuir.

**Figura 13**

Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo (G2). Modelo de Freundlich.

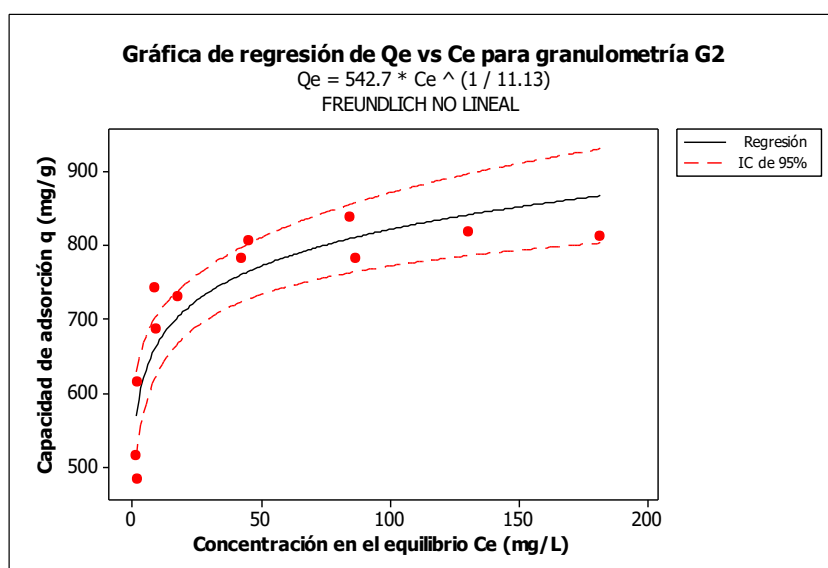
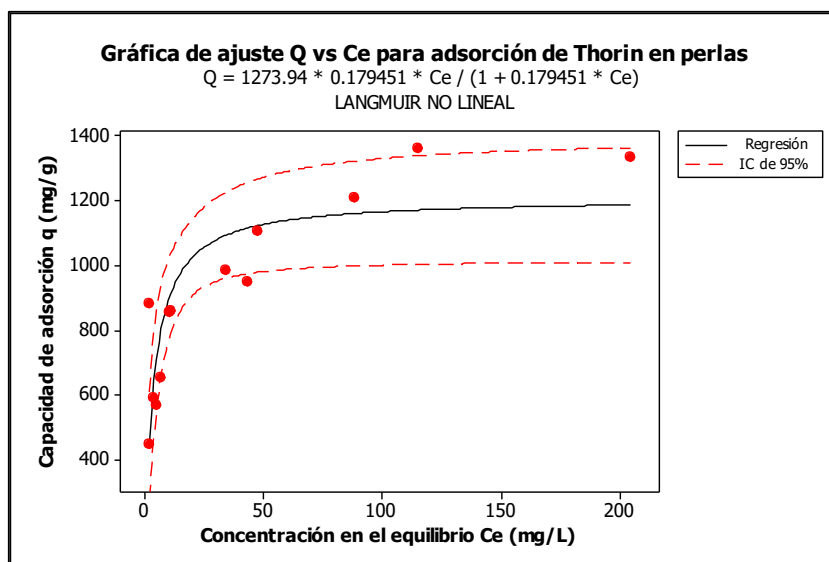
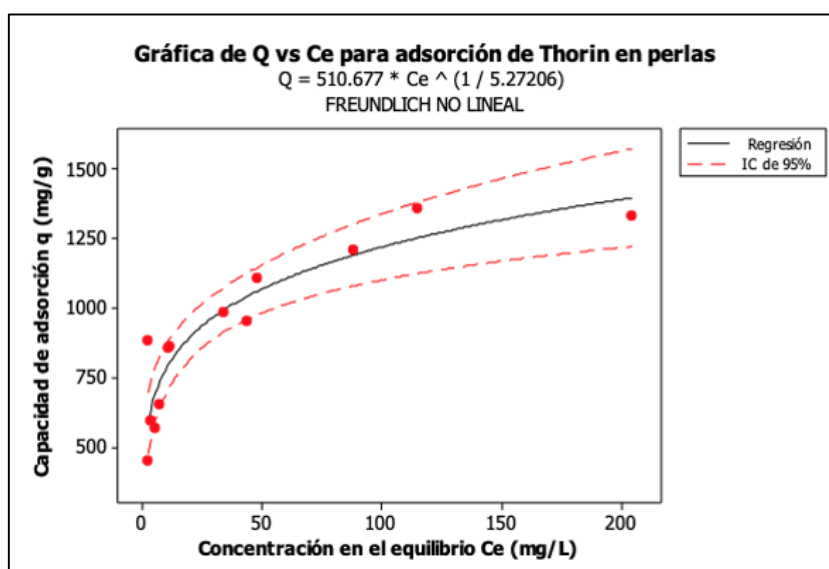


Figura 14

Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas. Modelo de Langmuir.

**Figura 15**

Estudio de equilibrio en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas. Modelo de Freundlich.



4.5. Estudios de cinética para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y en perlas

Se llevó a cabo el estudio de cinética de la adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas (Tablas A3, A4, A5 y A6), obteniendo datos que fueron analizados en métodos no lineales de los modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden, utilizando el software

MINITAB 16. La Tabla 17 presenta los datos de ajuste no lineal de los modelos de Lagergren y PSO para el estudio del efecto de diferentes concentraciones de adsorbato. Las Figuras 16 y 17 grafican el ajuste para ambos modelos a una concentración inicial de 95 ppm de Thorin

Tabla 17

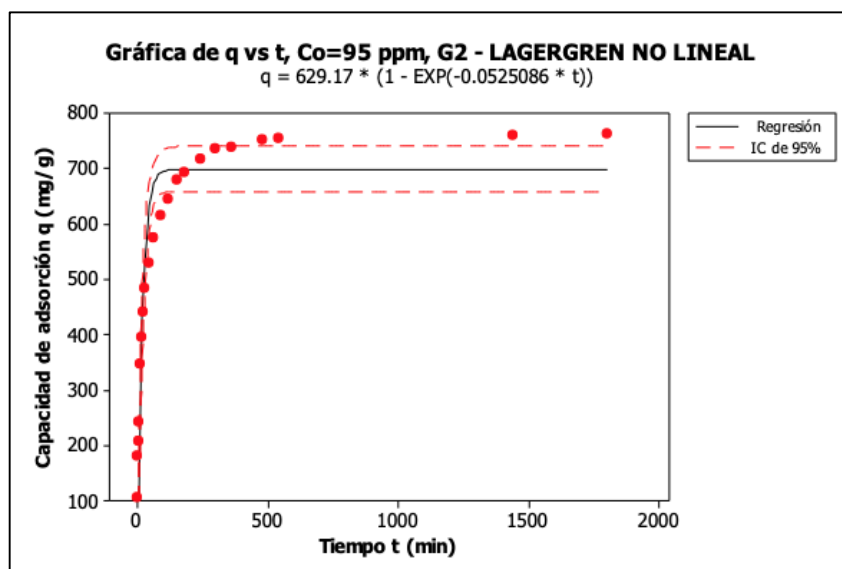
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo G2 a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden.

Conc. de adsorbato ^a	Método No lineal					
	Lagergren			Pseudo-segundo orden		
	q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$	S	q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^{-5}$	S
95 ppm	629.2	5.25	60.49	670.0	11.80	32.79
185 ppm	720.9	3.32	89.23	781.7	6.09	57.31
380 ppm	763.9	3.58	73.58	833.4	5.86	40.13

Nota: Condiciones: masa de adsorbente G2 120 mg, volumen 900mL y pH 3.

Figura 16

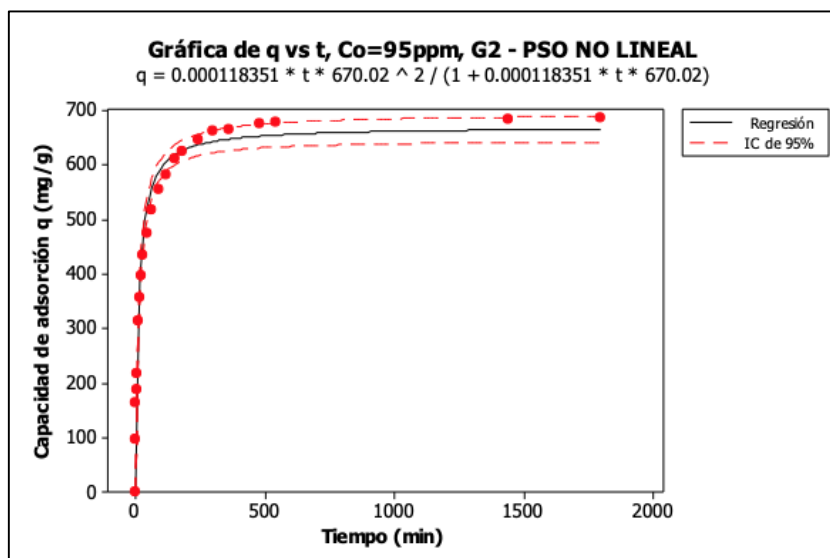
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Lagergren.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G2 120 mg, concentración inicial 95 ppm, volumen 900mL y pH 3.

Figura 17

Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G2 120 mg, concentración inicial 95 ppm, volumen 900mL y pH 3.

La cinética a diferentes granulometrías se ha estudiado y los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 18. Las Figuras 18 y 19 grafican el efecto de la granulometría G1 y G4, respectivamente.

Tabla 18

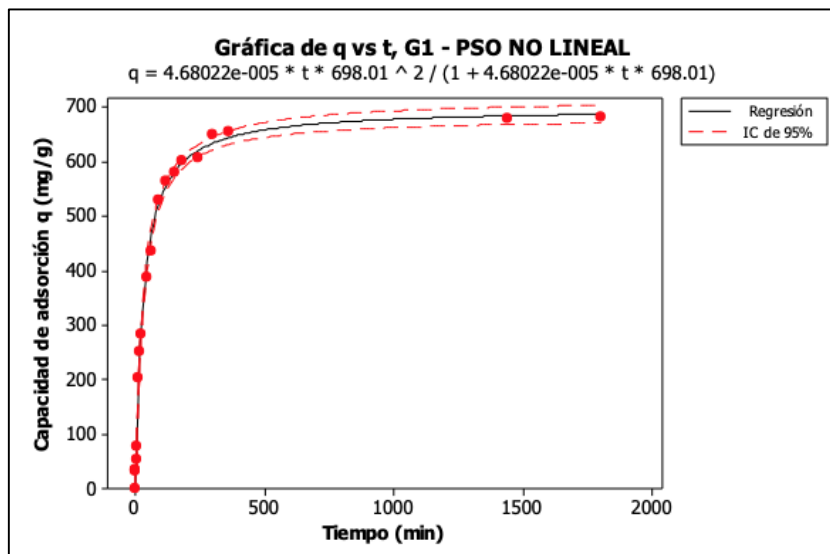
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo de diferentes granulometrías. Parámetros de modelo de Pseudo-segundo orden.

Granulometría	Método No Lineal		
	Pseudo-segundo orden		
	q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^{-5}$	S
G1	698.1	4.68	16.28
G2	658.6	4.19	36.17
G3	658.1	1.97	34.25
G4	639.8	1.56	36.09

Nota: Condiciones: masa de adsorbente 120 mg, concentración inicial 95 ppm, volumen 900mL y pH 3.

Figura 18

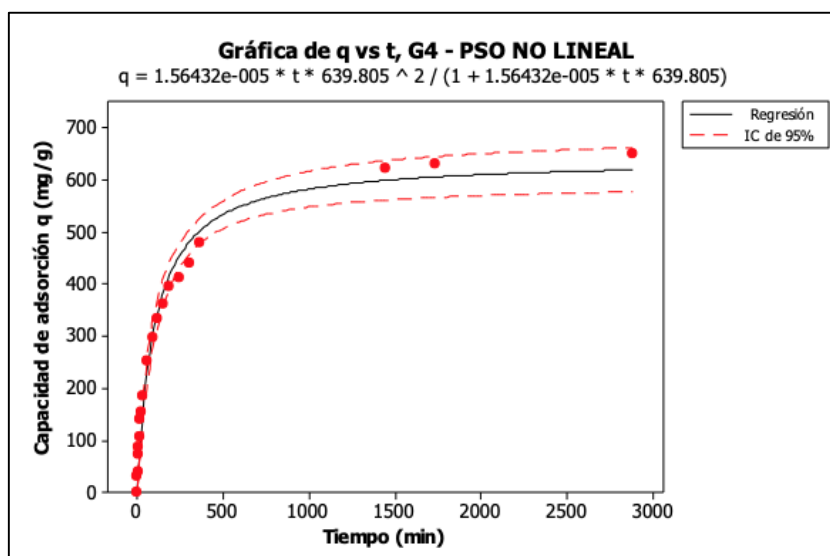
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes granulometrías. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G1 120 mg, concentración inicial 95 ppm, volumen 900mL y pH 3.

Figura 19

Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes granulometrías. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G4 120 mg, concentración inicial 95 ppm, volumen 900mL y pH 3.

Tabla 19

Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo G2 a diferentes concentraciones de adsorbente. Parámetros de modelo de Pseudo-segundo orden.

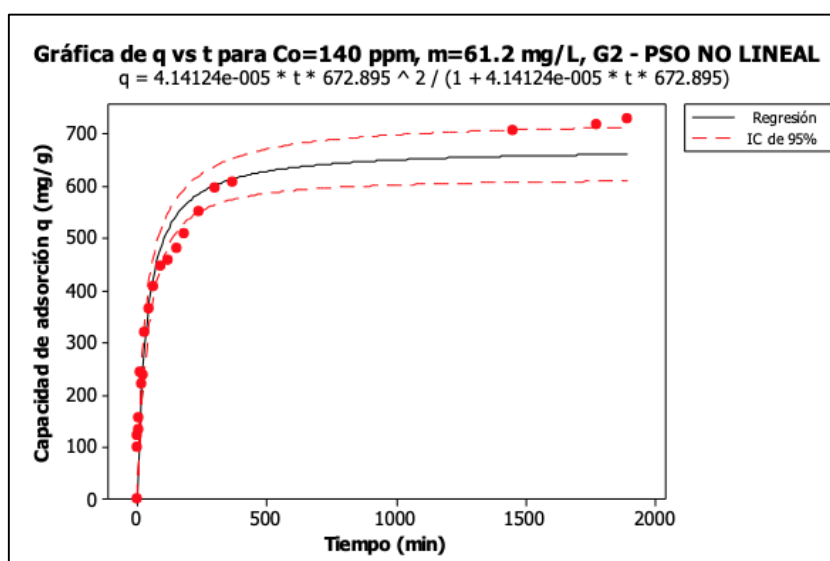
Concentración de adsorbente ^a	Conc. en equilíb. exp. C _e (mg/L)	Método No Lineal Pseudo-segundo orden		
		q _e (mg/g)	k ₂ x 10 ⁻⁵	S
61.2 mg/L	93.2	672.9	4.12	56.02
120.8 mg/L	46.8	715.1	4.05	63.54
182.3 mg/L	4.1	682.8	4.21	77.39

Nota: Condiciones: concentración inicial 140 ppm deThorin, volumen 900mL y pH 3.

El efecto de las diferentes concentraciones iniciales de adsorbente se presenta en la Tabla 19. Las Figuras 20, 21 y 22 grafican el efecto de la la concentración de quitosano en polvo a 61.2, 128.8 y 182.3 mg/L, respectivamente.

Figura 20

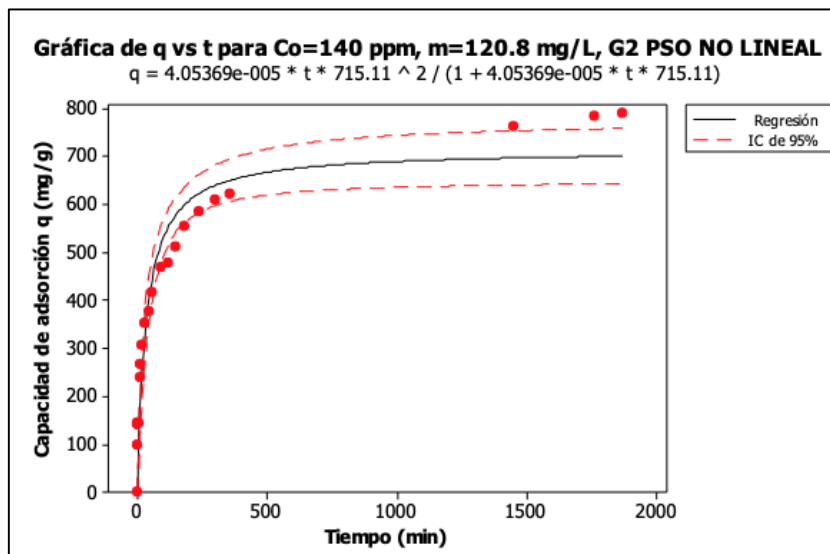
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G2 61.2 mg/L, concentración inicial 140 ppm, volumen 900mL y pH 3.

Figura 21

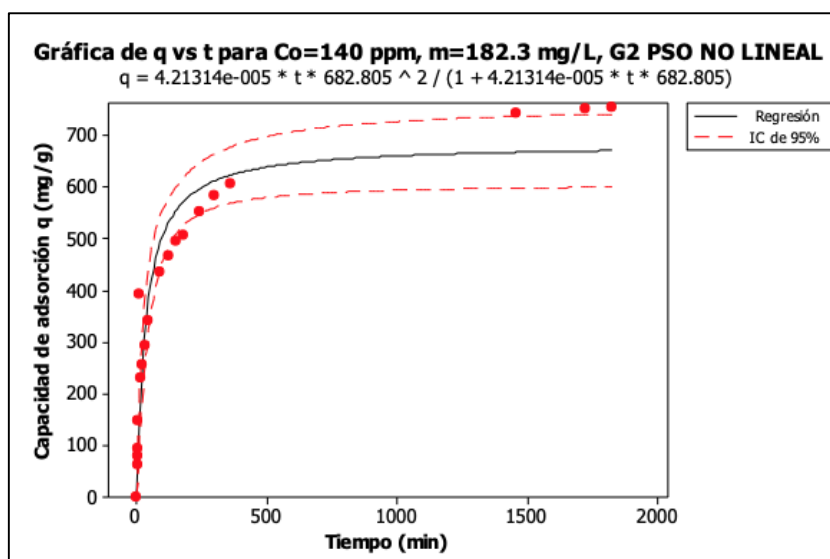
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G2 120.8mg/L, concentración inicial 140 ppm, volumen 900mL.

Figura 22

Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente G2 182.3mg/L, concentración inicial 140 ppm, volumen 900mL.

Tabla 20

Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato. Parámetros de modelo de Pseudo-segundo orden.

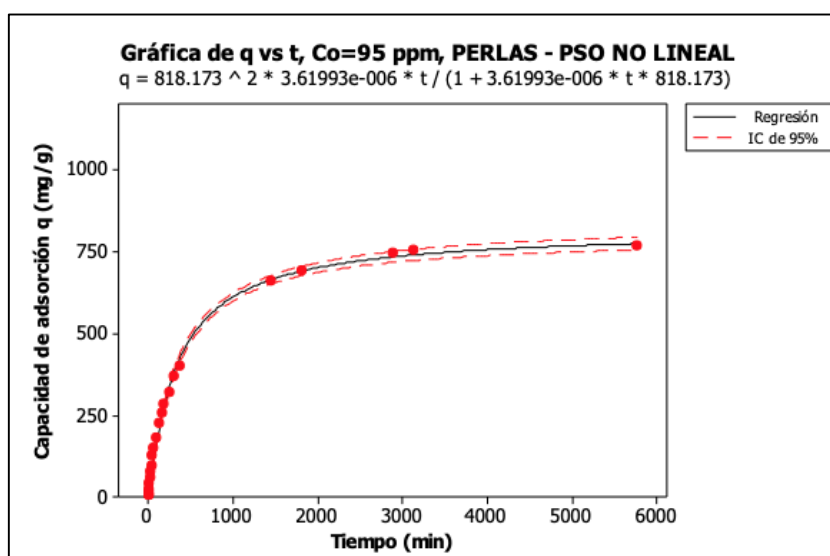
Concentración de adsorbato ^a	Método No Lineal Pseudo-segundo orden		
	q _e (mg/g)	k ₂ x 10 ⁻⁶	S
95 ppm	818.2	3.6199	17.17
182 ppm	1180.4	2.1751	39.39

Nota: Condiciones: masa de perlas 101.1 mg, volumen 900mL y pH 3.

En el caso de las perlas, se estudió el efecto de la concentración inicial del Thorin (Tabla 20). Las Figuras 23 y 24 grafican el efecto de la la concentración del adsorbato a 95 y 182 ppm, respectivamente.

Figura 23

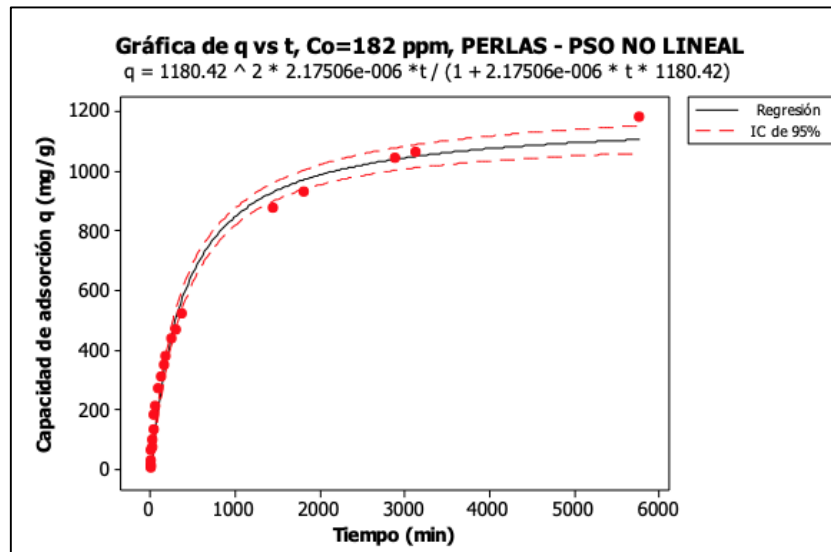
Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de perlas 101.1 mg, concentración inicial 95 ppm, volumen 900mL y pH 3.

Figura 24

Estudio de cinética en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato. Modelo de Pseudo-segundo orden.



Nota: Condiciones: masa de perlas 101.1 mg, concentración inicial 182 ppm, volumen 900mL y pH 3.

4.6. Caracterización de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin por FT-IR

Figura 25

Espectro de Infrarrojo FT-IR de quitosano.

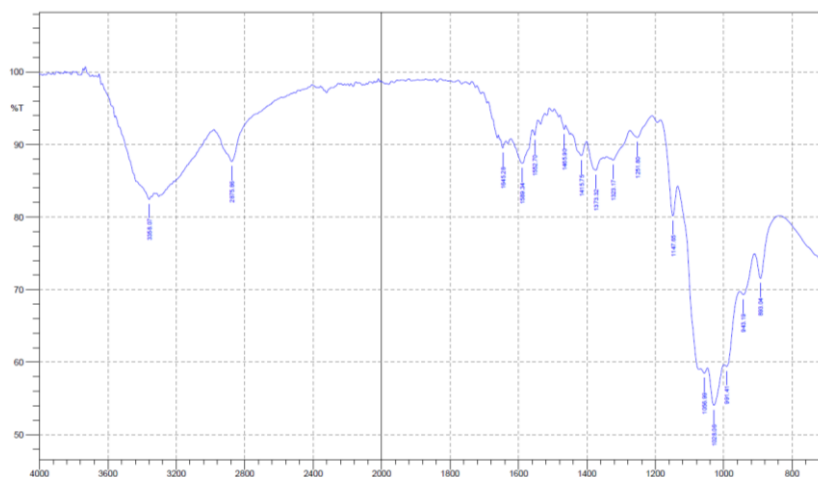


Tabla 21

Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano.

Quitosano		
Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
893 (m)	ν Anillo	(Pearson et al., 1960)
1028 (s)	ν C-O	(Dong et al., 2001)
1147 (m)	ν_{as} C-O-C puente	(Pearson et al., 1960)
1323 (w)	Amida (III)	(Pearson et al., 1960)
1373 (w)	δ_s CH ₃ y δ CH	(Dong et al., 2001)
1415 (w)	δ CH ₂ y δ CH ₃	(Dong et al., 2001)
1552 (w)	ν C-N y δ_s N-H Amida (II)	(Pearson et al., 1960)
1589 (w)	δ N-H	(Dong et al., 2001)
1645 (w)	ν C=O Amida (I)	(Pearson et al., 1960)
2875 (w)	ν_s C-H y ν_s CH ₃	(Pearson et al., 1960)
3290 (m)	ν_s N-H	(Larkin, 2018)
3358 (m)	ν O-H	(Pearson et al., 1960)

Figura 26

Espectro de Infrarrojo FT-IR de Thorin.

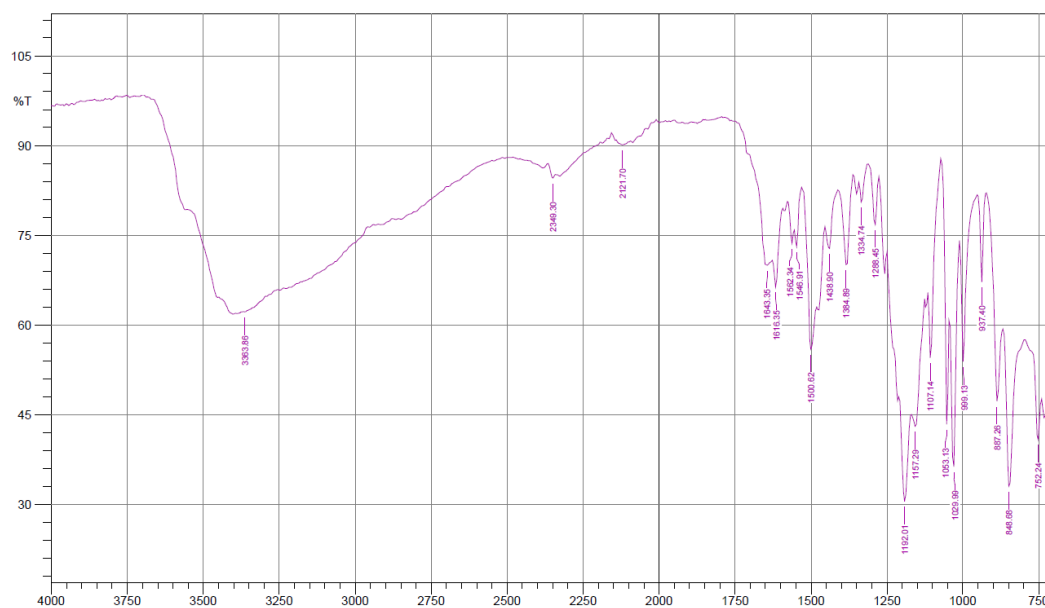


Tabla 22

Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para Thorin.

Thorin		
Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
752 (s)	ν As-O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
848 (s)	ν As=O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
999 (m)	δ_s C-H	(Ennaceur et al., 2017)
1029 (s)	ν C-O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1053 (s)	ν_s SO ₃ ⁻ X ⁺	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1107 (m)	ν As-C	(Ennaceur et al., 2017)
1157 (s)	δ C-H	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1192 (s)	ν_{as} SO ₃ ⁻ X ⁺	(Larkin, 2018)
1334 (w)	ν As-C	(Ennaceur et al., 2017)
1500 (m)	ν N=N	(Al-Khuzai y Al-Majidi, 2020)
2349 (w)	ν_{as} C-H	(Ennaceur et al., 2017)
3363 (m)	ν O-H y ν As-OH	(Ennaceur et al., 2017)

Figura 27

Espectro de Infrarrojo FT-IR de quitosano cargado con Thorin.

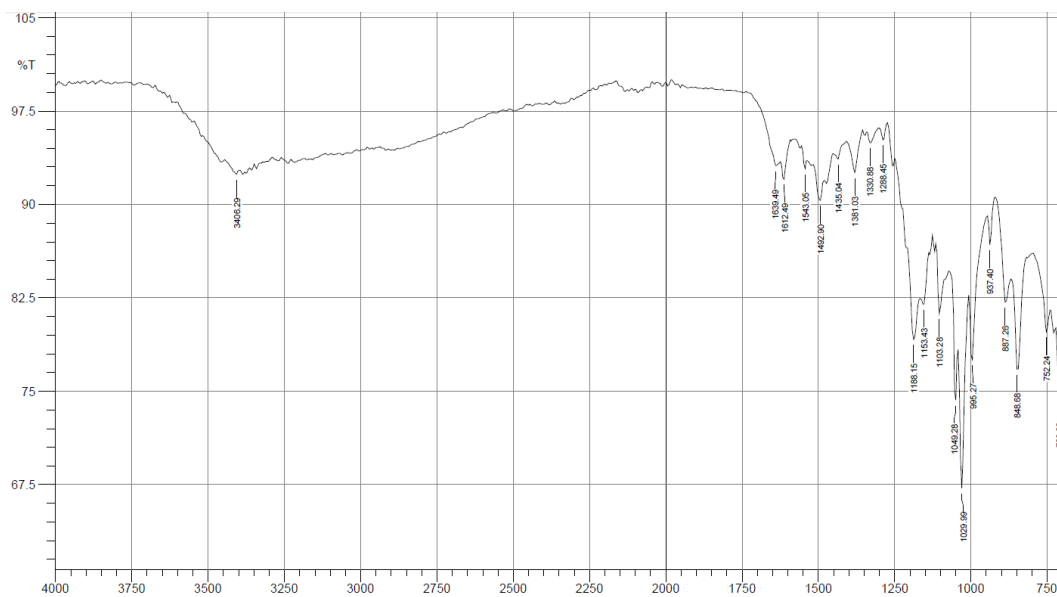


Tabla 23

Asignación de bandas del espectro infrarrojo para quitosano cargado con Thorin.

Quitosano cargado con Thorin		
Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia
752 (s)	ν As-O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
848 (s)	ν As=O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
887 (m)	ν Anillo	(Pearson et al., 1960)
999 (s)	δ_s C-H	(Ennaceur et al., 2017)
1029 (s)	ν C-O	(Dong et al., 2001)
1049 (s)	ν_s SO ₃ ⁻ X ⁺	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1103 (m)	ν As-C	(Ennaceur et al., 2017)
1153 (m)	δ C-H y ν_{as} C-O-C puente	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1192 (m)	ν_{as} SO ₃ ⁻ X ⁺	(Larkin, 2018)
1330 (w)	ν As-C y Amida (III)	(Ennaceur et al., 2017)
1381 (w)	δ_s CH ₃ y δ CH	(Dong et al., 2001)
1492 (w)	ν N=N	(Al-Khuzai y Al-Majidi, 2020)
1543 (w)	ν C-N y δ_s N-H Amida (II)	(Pearson et al., 1960)
1639 (w)	ν C=O Amida (I)	(Pearson et al., 1960)
3406 (w)	ν O-H y ν As-OH	(Ennaceur et al., 2017)

Se ha llevado a cabo la caracterización por FT-IR del quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin, en las Figuras 25, 26 y 27, respectivamente. Los datos de asignación de grupos funcionales se presentan en las Tablas 21, 22 y 23.

4.7. Obtención de perlas de quitosano reticuladas (QPR), perlas de quitosano cargadas y reticuladas (QPCR) y caracterización por FT-IR

El quitosano en perlas reticulado (QPR) fue obtenido de acuerdo con la metodología indicada. En el caso del quitosano en perlas cargado y reticulado se observó que la concentración óptima de glutaraldehído fue de 2.5%. En la Figura 28 se evidencia el proceso de reticulación del QPCR. Asimismo se obtuvo la masa húmeda promedio y porcentaje de humedad (Tabla 21 y Tabla 22). La caracterización por FT-IR de QPR y QPCR se presenta en las Figuras 29 y 30. Las Tablas 26 y 27 muestran la asignación de grupos funcionales para ambos casos.

Figura 28

Proceso de reticulación de QPCR con glutaraldehído al 2.5%.

**Tabla 24**

Determinación de humedad del QPCR.

Muestra	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% Humedad	% Promedio de humedad
1	0.4186	0.0502	88.01	88.58
2	0.4139	0.0449	89.15	

Figura 29

Espectro de Infrarrojo FT-IR de quitosano en perlas reticulado (QPR).

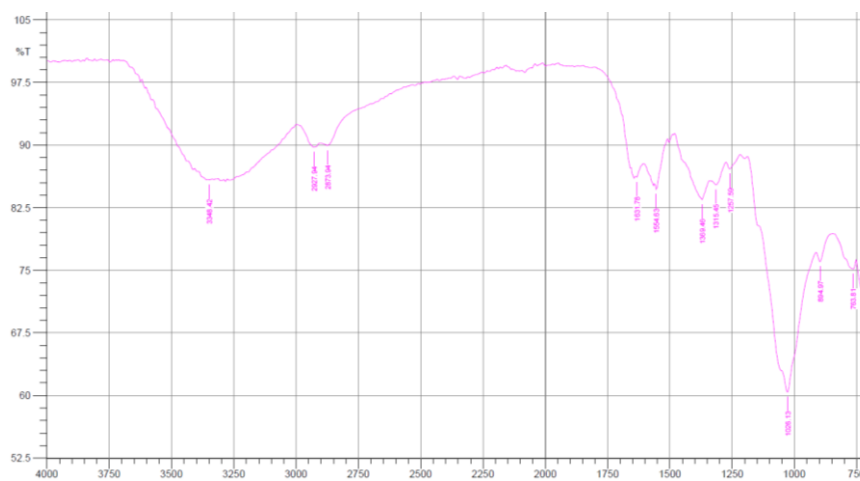


Tabla 25*Determinación de la masa húmeda promedio del QPCR.*

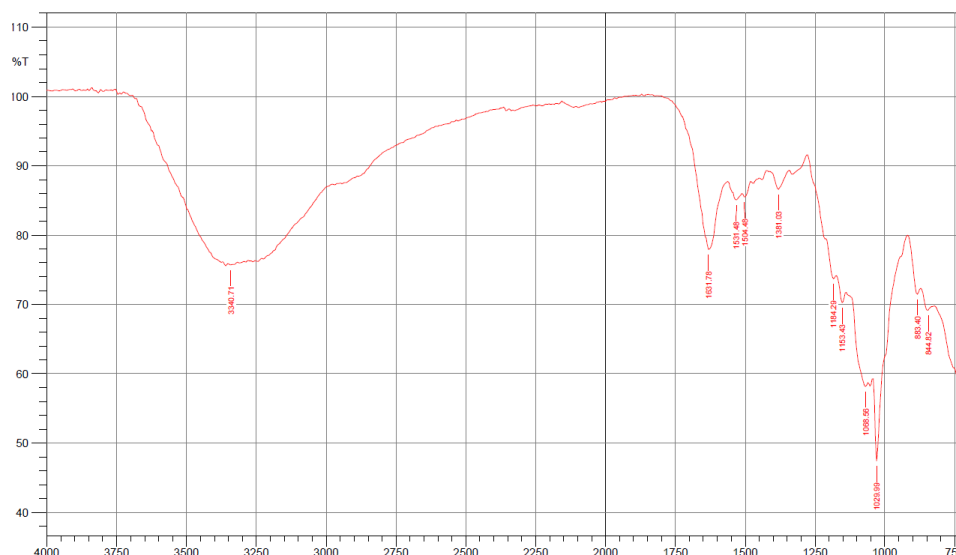
Masa húmeda de 10 perlas		
0.1270	0.1220	0.1279
0.1250	0.1262	0.1315
0.1241	0.1214	0.1271
0.1241	0.1261	0.1243
0.1258	0.1291	0.1250
0.1250	0.1255	0.1246
0.1226	0.1218	0.1241
0.1233	0.1266	0.1231
0.1243	0.1204	0.1234
0.1244	0.1214	0.1220
Promedio		0.1246
Desviación estándar		0.0028
N		30

Tabla 26*Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano en perlas reticulado QPR.*

Quitosano en perlas reticulado		
Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia
894 (m)	ν Anillo	(Pearson et al., 1960)
1026 (s)	ν C-O	(Dong et al., 2001)
1150 (sh)	ν_{as} C-O-C puente	(Pearson et al., 1960)
1315 (m)	Amida (III)	(Pearson et al., 1960)
1369 (m)	δ_s CH ₃ y δ CH	(Dong et al., 2001)
1554 (m)	ν C-N y δ_s N-H Amida (II)	(Pearson et al., 1960)
1631 (m)	ν C=O Amida (I)	(Pearson et al., 1960)
2873 (w)	ν_s C-H y ν_s CH ₃	(Pearson et al., 1960)
2927 (w)	ν C-H	(Li et al., 2013)
3348 (m)	ν O-H	(Pearson et al., 1960)

Figura 30

Espectro de Infrarrojo FT-IR de quitosano en perlas cargado reticulado QPCR.

**Tabla 27**

Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para quitosano en perlas cargado reticulado QPCR.

Quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR		
Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia
752 (sh)	ν As-O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
844 (m)	ν As=O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
883 (m)	ν Anillo	(Pearson et al., 1960)
1029 (s)	ν C-O	(Dong et al., 2001)
1068 (s)	ν_s SO ₃ ⁻ X ⁺	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1153 (m)	δ C-H y ν_{as} C-O-C puente	(Pearson et al., 1960)
1184 (m)	ν_{as} SO ₃ ⁻ X ⁺	(Larkin, 2018)
1340 (w)	ν As-C y Amida (III)	(Ennaceur et al., 2017)
1381 (w)	δ_s CH ₃ y δ CH	(Dong et al., 2001)
1504 (w)	ν N=N	(Al-Khuzai y Al-Majidi, 2020)
1531 (w)	ν C-N y δ_s N-H Amida (II)	(Pearson et al., 1960)
1631 (m)	ν C=O Amida (I)	(Pearson et al., 1960)
3340 (m)	ν O-H y ν As-OH	(Ennaceur et al., 2017)

4.8. Estudio de desorción

Se llevó a cabo un estudio de desorción del quitosano en perlas cargado y reticulado con el fin de observar el efecto del proceso de reticulación en la lixiviación o *leaching* del Thorin cargado en las perlas. No se evidenció la lixiviación del Thorin hacia la solución a pH 12, se realizó la medición espectrofotométrica de esta solución y la absorbancia obtenida estuvo por debajo del límite de detección del método.

4.9. Curva de calibración de cadmio (II) por AAS

La curva de calibración se preparó según lo especificado en la sección Procedimientos y se presentan los datos obtenidos en las Tablas 28, 29 y 30.

Tabla 28

Curva de calibración de cadmio (II).

Puntos de calibración (mg/L)	Absorbancia (ua)	
	Día 1	Día 2
0.10	0.013	0.014
0.25	0.030	0.030
0.50	0.079	0.076
1.00	0.155	0.154
1.50	0.233	0.236
2.00	0.313	0.314

Tabla 29

Resumen de resultados de evaluación de la curva de calibración.

Curva	Intercepto	Pendiente	r	Criterio de decisión	Conclusión
Día 1	0.0044	0.1587	0.9990	r > 0.995	Aceptable
Día 2	0.0053	0.1599	0.9990		Aceptable
Conjunto	0.0049	0.1594	0.9990		Aceptable

Tabla 30

Límites de detección y cuantificación del método.

Parámetro	Valor para el método
Desviación estándar (SD)	0.0055
Límite de detección instrumental (LDI)	0.1 (mg/L)
Límite de cuantificación del método (LCM)	0.3 (mg/L)

4.10. Estudios de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR

Se realizó el estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en quitosano en perlas QP, quitosano en perlas reticuladas QPR y quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR con el fin de determinar el pH óptimo de adsorción.

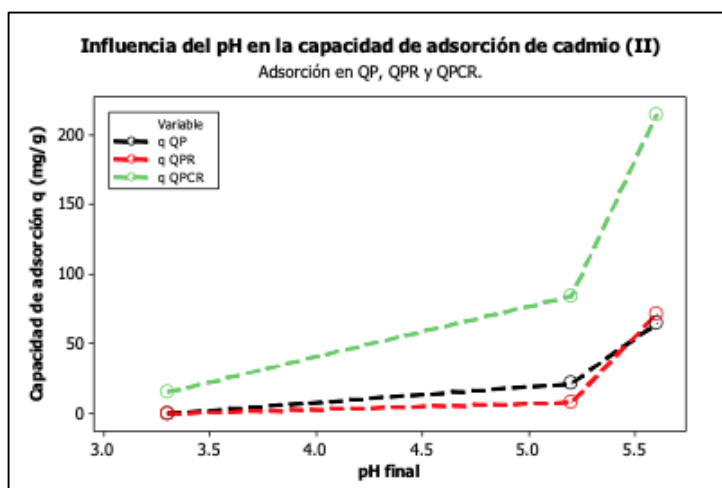
Tabla 31

Datos de estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR.

Datos de estudios de pH				
		QP	QPR	QPCR
pHi	pHf	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)
3	3,3	0,0	0,0	15,3
4	5,2	21,5	7,9	84,2
5	5,6	64,6	71,4	214,3

Figura 31

Estudio de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR.



Nota: Condiciones: masa de adsorbente 10.1 mg, concentración inicial 50 ppm Cd, volumen 100mL.

4.11. Estudios de equilibrio para la adsorción de cadmio (II) en QPCR

Se llevó a cabo el estudio de equilibrio de la adsorción de cadmio (II) QPCR (Tabla A7), obteniendo datos que fueron ajustados con métodos no lineales de los modelos de Langmuir y Freundlich, utilizando el software MINITAB 16. Los parámetros obtenidos se resumen en la Tabla 32.

Tabla 32

Estudio de equilibrio en la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Parámetros de modelos de Langmuir y Freundlich.

Tipo de adsorbente ^a	Método No lineal					
	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b	S	K	1/n	S
QPCR	218.1	0.2602	13.18	75.83	0.2364	27.87

Nota: Condiciones: masa de adsorbente 14.2 mg, volumen 100mL, concentración inicial de cadmio 50 ppm y pH 6.

Figura 32

Estudio de equilibrio para la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Modelo de Langmuir.

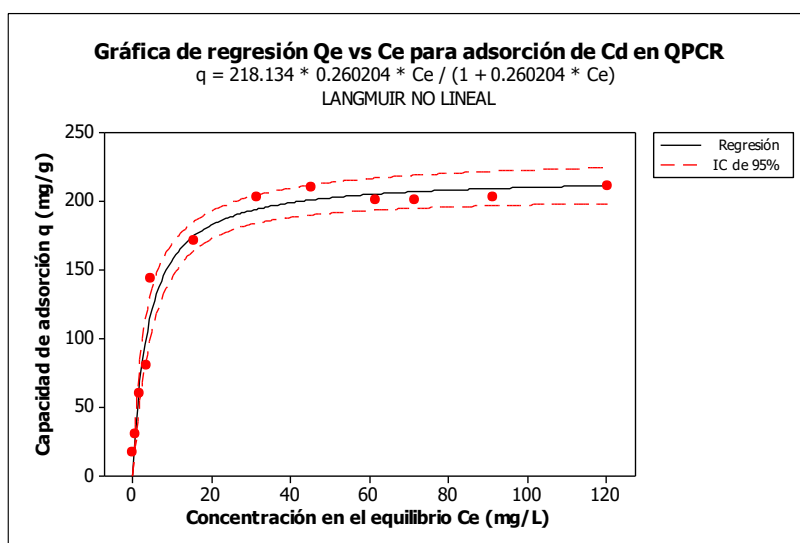
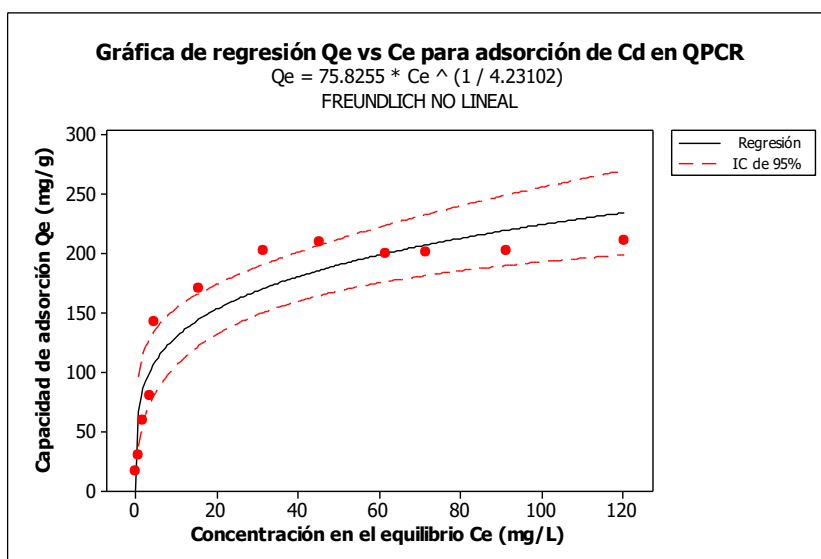


Figura 33

Estudio de equilibrio para la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Modelo de Freundlich.



4.12. Estudios de cinética para la adsorción de cadmio (II) en QPCR

Se llevó a cabo el estudio de cinética de adsorción de cadmio (II) quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR (Tabla A8), obteniendo datos que fueron analizados con métodos no lineales de los modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden (Figura 34), utilizando el software MINITAB 16. Los parámetros obtenidos para la adsorción de cadmio (II) en QPCR se resumen en la Tabla 33.

Tabla 33

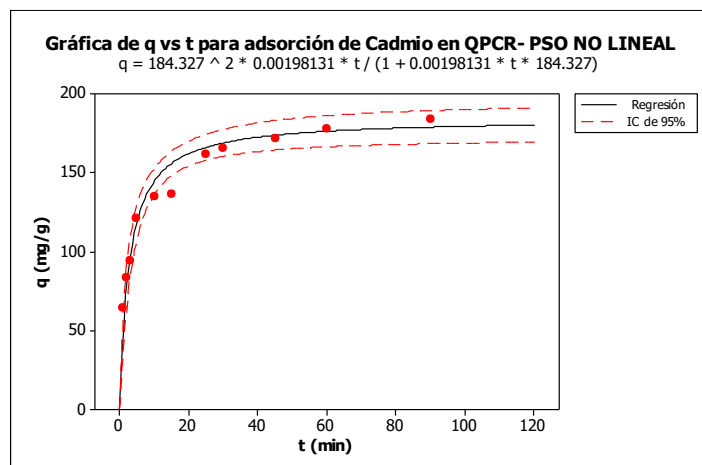
Estudio de cinética en la adsorción de cadmio (II) en QPCR. Parámetros de modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden.

Tipo de adsorbente ^a	Método No lineal					
	Lagergren			Pseudo-segundo orden		
	q_e (mg/g)	k_1	S	q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^{-3}$	S
QPCR	169.2	0.277	18.838	184.3	1.981	11.074

Nota: Condiciones: 42.6 mg para QPCR, V = 900mL, concentración inicial de cadmio 50 ppm y pH 6.

Figura 34

Estudio de cinética para la adsorción de cadmio (II) en quitosano en perlas cargado reticulado QPCR.

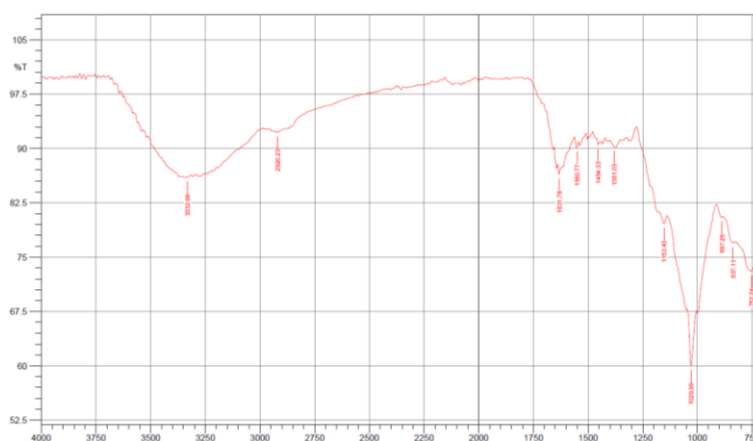


4.13. Caracterización por FT-IR de QPCR después de la adsorción de Cadmio (II)

Se envió un lote de muestras a la Unidad de Servicios de Análisis Químicos de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos para su análisis por Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).

Figura 35

Espectro de Infrarrojo FT-IR de quitosano en perlas cargado reticulado (QPCR) después de la adsorción de cadmio QPCR-Cd.



La caracterización por FT-IR de quitosano en perlas cargado y reticulado después de la adsorción de cadmio (II), QPCR-Cd se presenta en la Figura 35. La Tabla 34 presenta la asignación de grupos funcionales.

Tabla 34

Asignación de bandas del espectro infrarrojo FT-IR para QPCR-Cd.

Quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR-Cd		
Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia
752 (sh)	ν As-O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
837 (m)	ν As=O	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
887 (m)	ν Anillo	(Pearson et al., 1960)
1029 (s)	ν C-O	(Dong et al., 2001)
1053 (sh)	ν_s SO ₃ ⁻ X ⁺	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1153 (m)	δ C-H y ν_{as} C-O-C puente	(Lesikar-Parrish et al., 2013)
1185 (sh)	ν_{as} SO ₃ ⁻ X ⁺	(Larkin, 2018)
1313 (w)	ν As-C y Amida (III)	(Ennaceur et al., 2017)
1381 (w)	δ_s CH ₃ y δ CH	(Dong et al., 2001)
1504 (w)	ν N=N	(Al-Khuzai y Al-Majidi, 2020)
1550 (w)	ν C-N y δ_s N-H Amida (II)	(Pearson et al., 1960)
1631 (m)	ν C=O Amida (I)	(Pearson et al., 1960)
3332 (m)	ν O-H y ν As-OH	(Ennaceur et al., 2017)

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Caracterización espectrofotométrica del Thorin y curva de calibración

Se llevó a cabo un barrido espectrofotométrico para la determinación de la longitud de onda máxima de absorción (λ_{\max}) de Thorin, hallando dicho máximo de absorción en 460 nm con una absorbancia de 0.693 u.a. para una solución de Thorin regulada a pH 13 (Figura 6). Esta longitud de onda fue utilizada en todas las mediciones de concentración de Thorin, como es el caso de la curva de calibración.

La Tabla 8 especifica los puntos de calibración y absorbancias obtenidas en dos días consecutivos para evaluar los criterios de linealidad del método. Estos datos permiten obtener los criterios de aceptación de linealidad de la curva de calibración, en este caso para relaciones lineales el criterio de decisión es $r > 0.995$ (Figura 7). En la Tabla 9 se lista el resumen de los resultados para la evaluación de linealidad, obteniendo valores de r de 1.0000 en ambos casos. Los datos correspondientes a la evaluación de concentraciones del blanco, permitieron obtener los límites de detección y de cuantificación del método, mediante relaciones matemáticas que involucran el valor de desviación estándar de estas mediciones. La Tabla 10 presenta los valores de límite de detección instrumental (LDI) de 0.2 mg/L, lo cual representa el valor de concentración mínimo detectable por el instrumento, mientras que el límite de cuantificación del método (LCM) de 1.2 mg/L representa el valor de concentración mínimo cuantificable por el método.

5.2. Caracterización física del quitosano en polvo y perlas

El quitosano utilizado en esta investigación presenta un grado de desacetilación de 87% y una masa molecular de 125000 g/mol, este biopolímero se ha utilizado en forma de polvo y perlas con el fin de estudiar su capacidad de adsorción. En el caso del quitosano en polvo, se ha utilizado tamaños de partícula comprendidos en los siguientes rangos: $G1 < 125 \mu\text{m} < G2$

$< 250 \mu\text{m} < G3 < 500 \mu\text{m} < G4 < 710 \mu\text{m}$, mientras que en el caso de las perlas de quitosano han sido obtenidas mediante un proceso de coagulación en medio básico y mediante una caracterización física de las mismas se observó que poseen un diámetro promedio de 2.4 mm. Las perlas fueron mantenidas en medio acuoso para prevenir el secado de estas. Por motivos operacionales se obtuvo el valor de masa promedio de 10 perlas (ver Tabla 11), así como el porcentaje de humedad de 91.6% (ver Tabla 12).

5.3. Estudios de pH para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas

El estudio de pH revela la interacción del pH de la solución acuosa de Thorin con la matriz del quitosano como adsorbente, en forma de polvo y perlas. Se empleó ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para regular todas las soluciones al pH requerido, debido a que, en presencia de ácido clorhídrico y ácido acético, el quitosano se disuelve (Guibal, 2004). El quitosano ha sido utilizado en el tamaño de partícula G2 comprendido entre 125 y 250 μm en forma de polvo y en forma de perlas para este estudio de pH.

En la Tabla 13 se presentan los datos obtenidos en los experimentos de capacidad de adsorción, pH inicial y pH final del estudio de pH con quitosano en polvo. En la Figura 8 se observa que la relación de capacidad de adsorción vs. pH inicial alcanza su punto máximo promedio de 743.5 mg/g a valor de pH 3, mientras que en el trazado de pH final se observa que esta capacidad corresponde a un valor de pH 4.2. Es decir, el pH ha tenido una variación de 3 a 4.2, indicando que los grupos amino del quitosano han sufrido protonación, aumentando así el valor de pH.

En el caso de las perlas (ver Tabla 14) los datos obtenidos muestran un comportamiento análogo a los obtenidos con el quitosano en polvo, teniendo así la capacidad de adsorción promedio de 495.1 mg/g a valor de pH inicial de 3, con una variación de pH final a 3.4 (Figura 9), indicando también la protonación de los grupos amino del quitosano.

Los valores de pH final dan una aproximación de la cantidad de grupos amino que deben ser protonados con el fin de adsorber al Thorin. Según Gibbs et al. (2003), la pendiente obtenida de la relación $\text{Log}(K_d)$ vs pH final, representa la estequiometría de grupos amino protonados por cada molécula de Thorin. En la Figura 10 se representa esta relación y las pendientes obtenidas para el caso de la adsorción de Thorin en quitosano en polvo, mientras que la Figura 11 representa esta relación para la adsorción en perlas. Los datos de la relación $\text{Log}(K_d)$ vs pH se presentan en la Tabla 15, cuyos valores de son -1.931 y -1.928 para quitosano en polvo y perlas respectivamente. Estos valores, al ser cercanos a 2, indican que se protonan dos grupos amino por cada molécula de Thorin adsorbida.

5.4. Estudios de equilibrio para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas

En los estudios de equilibrio para quitosano en polvo y perlas se representan las relaciones entre la cantidad de Thorin adsorbida en la matriz del biopolímero y la concentración remanente de Thorin en solución. Las condiciones empleadas se basan en la evidencia obtenida en el estudio de pH. Los datos obtenidos de este estudio de equilibrio fueron analizados utilizando el software estadístico MINITAB 16.

Se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich para explicar el comportamiento de los datos en sus formas no lineales, tanto para la isoterma de quitosano en polvo de las granulometrías G1, G2, G3 y G4, como para la isoterma con quitosano en forma de perlas. Las Fig. 12 y Fig. 13 muestran la gráfica ajustada de la isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Thorin en G2, mientras que para el caso de las perlas de quitosano se observa en las Fig. 14 y Fig. 15, en los casos de ajuste no lineal con el modelo de Langmuir, se observa que se describe el comportamiento de los datos, en comparación con los ajustes realizados con el modelo de Freundlich que no describen dicho comportamiento.

La Tabla 16 resume los resultados del ajuste no lineal aplicado a los modelos de Langmuir y Freundlich, el ajuste está determinado por el error estándar de la regresión S

(desviación estándar de la distancia entre los datos y los valores ajustados), parámetro que describe la bondad del ajuste del modelo (*Minitab 18 Support*, 2021). En todos los casos el valor calculado de S fue menor para el ajuste no lineal realizado con el modelo de isoterma de Langmuir en comparación al modelo de Freundlich, esto pone en evidencia la naturaleza homogénea del adsorbente (monocapa) en cuanto a la disponibilidad de los sitios de adsorción (Jawad et al., 2020).

En el caso del quitosano en polvo, se observó que a menor tamaño de partícula obtenemos capacidades máximas de adsorción (q_{\max}) mayores, debido a la disponibilidad de los sitios de adsorción, en el caso de las granulometrías G1, G2, G3 y G4, las q_{\max} fueron 899.3, 809.6, 730.9 y 694.7 mg/g, respectivamente, mientras que para la adsorción de Thorin en perlas de quitosano la q_{\max} fue de 1273.9 mg/g (Tabla 16). En el caso de la adsorción en perlas de quitosano la capacidad máxima de adsorción, se vio incrementada en un 41% respecto a la capacidad máxima de la adsorción de Thorin en polvo G1, debido a que las perlas de quitosano presentan un incremento en el número de sitios disponibles como resultado de la expansión de la red polimérica (Dzul Erosa et al., 2001). Los coeficientes de afinidad (b) obtenidos para todos los casos de adsorbente en polvo y perlas fueron similares en orden de magnitud e indican una alta afinidad por el adsorbato, tanto para el caso del quitosano en polvo y como el quitosano en perlas.

5.5. Estudios de cinética para adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas

Se desarrolló el estudio cinético para el quitosano en polvo y perlas ajustando los datos a los modelos matemáticos de Lagergren y Pseudo-segundo orden empleando el método de ajuste no lineal. Se realizaron experimentos para la determinación del efecto de la concentración del adsorbato, del tamaño de partícula y de la concentración del adsorbato, para la adsorción de Thorin en quitosano en polvo y perlas.

Se llevó a cabo el estudio de diferentes concentraciones iniciales de adsorbato empleando una agitación de 48 horas hasta alcanzar la condición de equilibrio. La Tabla 17 muestra los parámetros obtenidos empleando métodos lineales de los modelos de Lagergren y Pseudo-segundo orden. En el caso del modelo de Lagergren, éste subestima los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio q_e y se obtienen valores de S mayores que en el caso del modelo de Pseudo-segundo orden (PSO), lo cual indica un mejor ajuste de los datos con este último. La Figura 16 muestra el ajuste no lineal del modelo de Lagergren, mientras que la Figura 17 presenta el ajuste no lineal del modelo de PSO, incluyendo un intervalo de confianza al 95% para ambos casos.

Las capacidades de adsorción en el equilibrio q_e obtenidas a partir del modelo de PSO presentan un incremento proporcional a la concentración inicial del adsorbato de 95, 185 y 380 ppm, obteniendo capacidades en el equilibrio de 670.0, 781.7 y 833.4 mg/g, respectivamente. La constante de pseudo-segundo orden k_2 muestra una tendencia a disminuir con el incremento en la concentración inicial del adsorbato, esto se debe a que al incrementarse la concentración del adsorbato se requiere un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio (Plazinski et al., 2013).

Los procesos de adsorción de Thorin en diferentes granulometrías G1, G2, G3 y G4 (Figuras 18 y 19), ajustados con el modelo PSO, presentan capacidades de adsorción en el equilibrio que disminuyen respecto al incremento del tamaño de partícula de 698.1 a 639.8 mg/g, esto se debe a que el área superficial, relacionada con el acceso a los sitios de adsorción, disminuye con el tamaño de partícula (Tabla 18). La constante k_2 también disminuye al incrementarse el tamaño de partícula, esto puede ser atribuido a un paso más tortuoso de las moléculas de Thorin por la matriz de quitosano en partículas de mayor tamaño.

La concentración inicial del quitosano en polvo para la adsorción de Thorin se ha estudiado para concentraciones de 61.2, 120.8 y 182.3 mg/L (Figura 20, 21 y 22) y se ha obtenido datos de capacidad de adsorción en el equilibrio de 672.9, 715.1 y 682.8 mg/g,

respectivamente (Tabla 19). En todos los casos se ha partido de una concentración inicial de 140 mg/L y solo se obtienen porcentajes de remoción del 97% empleando la dosis de adsorbente de 182.3 mg/L, aunque no se alcanza la saturación en el adsorbente por extinción del Thorin en solución. La constante k_2 presenta un comportamiento similar en las tres condiciones experimentales, debido a que la concentración inicial de Thorin es igual en todos los casos y este parámetro tiene gran influencia en el valor de esta constante cinética, según Plazinski et al., (2009).

En el caso de las perlas de quitosano, la adsorción de Thorin se ha llevado a cabo a dos niveles de concentración inicial de adsorbato de 95 y 182 ppm (Figuras 23 y 24), obteniendo capacidades de adsorción en el equilibrio de 818.2 y 1180.4 mg/g, respectivamente (Tabla 20). Las capacidades de adsorción se ven incrementadas por gramo de adsorbente en perlas, debido a que la red polimérica de quitosano se ve expandida. Si bien se ha observado un incremento en la capacidad de adsorción, se evidencia también una disminución en la constante k_2 que se traduce en un mayor tiempo de ambos sistemas para alcanzar el equilibrio, en comparación con los sistemas de quitosano en polvo. Esto puede explicarse por el incremento del tamaño de partícula del quitosano en perlas en comparación a la presentación de quitosano en polvo.

5.6. Caracterización de quitosano, Thorin y quitosano cargado con Thorin por FT-IR

Se ha llevado a cabo la caracterización por FT-IR del quitosano en polvo, Thorin y quitosano en polvo cargado, con el fin de determinar las interacciones entre adsorbato y adsorbente. Las Figuras 25, 26 y 27 muestran los espectros obtenidos para el quitosano en polvo, Thorin y quitosano en polvo cargado con Thorin, respectivamente.

La Tabla 21 muestra las asignaciones de las bandas de adsorción para el quitosano en polvo se ha obtenido un espectro característico, las bandas de absorción a 3358 y 3290 cm^{-1} atribuibles a vibraciones de tensión simétrica de los enlaces O-H y N-H, respectivamente. La banda a 2875 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión simétrica de CH y CH_3 , mientras que

las bandas en 1415 y 1373 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión para CH, CH₂ y CH₃. Las bandas de tensión de amida I, II y III se asignan en 1645, 1552 y 1323 cm^{-1} . Las vibraciones relacionadas al modo de tensión asimétrica de oxígeno puente C-O-C se presentan en la banda 1147 cm^{-1} , mientras que las tensiones simétricas de los enlaces C-O y del anillo se asignan a las señales 1028 y 893 cm^{-1} .

En el caso del Thorin, la espectroscopía FT-IR (Tabla 22) muestra frecuencias de tensión simétrica para O-H y As-OH a 3363 cm^{-1} , mientras que a C-H se presenta una banda débil en 2349 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión asimétrica y dos bandas de fuerte intensidad en 1157 y 999 cm^{-1} , asignadas a una respuesta de flexión. Una banda de mediana intensidad a 1500 cm^{-1} indica la presencia del grupo azo N=N, debido a una sustitución trans-azo asimétrica presente en la molécula (Larkin, 2018). El enlace As-C presenta señales en 1334 y 1107 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de tensión simétrica. Dos señales de intensidad fuerte a 1192 y 1053 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica, respectivamente, al grupo funcional sulfonato $\text{SO}_3^- \text{X}^+$. Los enlaces As=O y As-O presentan señales de tensión a frecuencias de 848 y 752 cm^{-1} , respectivamente.

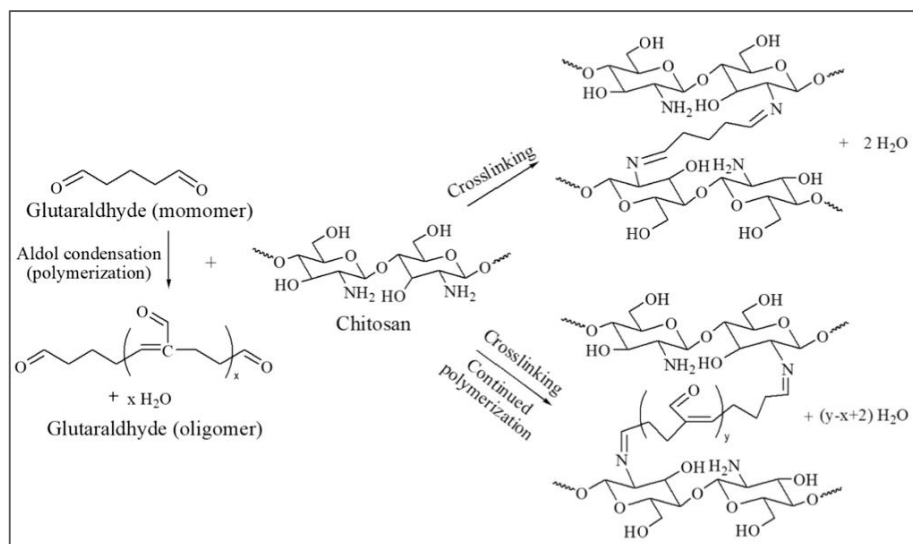
La muestra obtenida del adsorbente cargado con Thorin, es decir, el quitosano en polvo después del proceso de adsorción presenta señales mixtas atribuibles a ambas especies, quitosano y Thorin. La Tabla 23 resume estas señales en conjunto con sus atribuciones a grupos funcionales específicos, resaltando el caso de las frecuencias asignadas al grupo funcional sulfonato, obtenidas a 1053 cm^{-1} que presenta un desplazamiento (1049 cm^{-1} para Thorin) y a 1192 cm^{-1} con una disminución de la intensidad en la señal respecto al espectro de Thorin. Estos cambios en las señales del grupo sulfonato pueden explicar la interacción del Thorin de este grupo funcional y los grupos amino protonados del quitosano (Subramani y Thinakaran, 2017).

5.7. Obtención de perlas de quitosano reticuladas (QPR) y perlas de quitosano cargadas y reticuladas (QPCR) y caracterización por FT-IR

Luego de la optimización de las condiciones de adsorción de Thorin en quitosano, se llevó a cabo la inmovilización del indicador con un proceso de reticulación con glutaraldehído denominadas QPCR (Figura 28). También se llevó a cabo la reticulación de perlas de quitosano (QPR) con el fin de comparar el efecto del proceso de entrecruzamiento o reticulación en procesos de adsorción posteriores. Estos procesos de reticulación de perlas de quitosano y perlas de quitosano previamente cargadas con Thorin, se llevaron a cabo con una concentración de glutaraldehído de 2.5%. El porcentaje de humedad del QPCR se presenta en la Tabla 24, mientras que la masa húmeda promedio fue determinada y se lista en la Tabla 25. Estos datos permiten determinar la masa efectiva empleada en los procesos de adsorción.

Las Figuras 29 y 30 muestran los espectros FT-IR de quitosano QPR y QPCR, respectivamente. La Tabla 26 presenta las asignaciones de las bandas de adsorción para el quitosano después de la reticulación con glutaraldehído, mientras que la Tabla 27 muestra las asignaciones para el quitosano en perlas cargado y reticulado QPCR.

Respecto de la modificación química con glutaraldehído, cuyo esquema de reacción se detalla en la Figura 36, las señales obtenidas en el espectro se asignan a las bandas características del quitosano para el caso de QPR y bandas de quitosano y Thorin para el QPCR. Las señales correspondientes al grupo funcional amida I, II y III observadas a 1631, 1554 y 1315 cm^{-1} , respectivamente, presentan un incremento en intensidad que evidencia la aparición de enlaces imino C=N, formados por la reacción del glutaraldehído con los grupos amino del quitosano, tanto para el caso de QPR, mientras que para el caso de QPCR se observa un incremento en la señal del grupo amida I a 1631 cm^{-1} y el desplazamiento de la señal de amida III de 1315 a 1340 cm^{-1} (Józwiak y Filipkowska, 2020).

Figura 36*Reticulación de quitosano con glutaraldehído*

Nota: Reproducción de Bui et al. (2020)

5.8. Estudio de desorción

Se llevó a cabo el estudio de desorción con el fin de observar el efecto del proceso de reticulación en la inmovilización de Thorin en la matriz de quitosano. Después de la inmersión de QPCR en una solución a pH 12, no se ha evidenciado la lixiviación del Thorin fuera de la matriz de adsorción.

5.9. Curva de calibración de cadmio (II) por AAS

Los puntos de calibración y absorbancias obtenidas en dos días consecutivos para evaluar los criterios de linealidad del método se muestran en la Tabla 28. Estos datos permiten obtener los criterios de aceptación de linealidad de la curva de calibración de cadmio (II), en este caso para relaciones lineales el criterio de decisión es $r > 0.995$. En la Tabla 29 se lista el resumen de los resultados para la evaluación de linealidad, obteniendo valores de r de 0.9990 en ambos casos. La Tabla 30 presenta los valores de límite de detección instrumental (LDI) de 0.1 mg/L, lo cual representa el valor de concentración mínimo detectable por el instrumento, mientras que el límite de cuantificación del método (LCM) fue 0.3 mg/L.

5.10. Estudios de pH para la adsorción de cadmio (II) en QP, QPR y QPCR

Se ha realizado un estudio comparativo de capacidad de adsorción de cadmio (II) en quitosano en perlas (QP), quitosano en perlas reticulado (QPR) y quitosano en perlas cargado y reticulado (QPCR). La Figura 31 grafica las capacidades de adsorción de cadmio (II) con los tres adsorbentes y los resultados se presentan en la Tabla 31. A partir del análisis se observa, a pH 5, una capacidad de adsorción de cadmio (II) en QPCR de 214.3 mg/g, comparativamente con QP y QPR que muestran capacidades de adsorción de 64.6 y 71.4 mg/g, respectivamente. Este aumento en la capacidad de adsorción de cadmio (II) puede explicarse por una interacción con el Thorin inmovilizado en la matriz de quitosano.

5.11. Estudios de equilibrio para la adsorción de cadmio (II) en QPCR

La relación de equilibrio entre la concentración de cadmio (II) adsorbido en la matriz de QPCR y la concentración remanente en solución, se ha investigado empleando este adsorbente modificado y se ha determinado una capacidad máxima de adsorción para este sistema de 218.1 mg/g, con el ajuste no lineal de la isoterma de Langmuir. De forma análoga al caso de la adsorción de Thorin en quitosano, se observa que el ajuste no lineal realizado para el modelo de Langmuir (Figura 32) brinda un menor valor de S, en comparación con el modelo de Freundlich (Figura 33).

Tabla 35

Parámetros de equilibrio para la adsorción de cadmio en quitosano y quitosano modificado.

Adsorbente	q_e (mg/g)	b	pH	Referencia
Quitosano	9.0	0.023	8.5	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano-RO16	90.3	0.032	8.5	(Vasconcelos et al., 2009)
Quitosano-SM	125.0	0.615	7.0	(Pal y Pal, 2017)
Quitosano-FA	87.7	N.A.	8.0	(Pandey y Tiwari, 2015)
Quitosano-TPP	109.9	0.500	7.0	(Babakhani y Sartaj, 2020)
Quitosano-HG	234.8	0.630	6.0	(Vilela et al., 2019)
QPCR	218.1	0.260	5.0	Este estudio

Vasconcelos et al. (2009) realizaron una investigación orientada a la inmovilización del colorante aniónico Reactive Orange 16 (RO-16) en quitosano, con el fin de determinar la capacidad de adsorción de cadmio (II) en este sistema, el cual es un sistema análogo al propuesto en la presente investigación y permite comparar los parámetros obtenidos en ambas. Las capacidades de adsorción de cadmio (II) para el caso del quitosano y del sistema quitosano-RO16 son de 9.0 y 90.3 mg/g, respectivamente, lo que indica un incremento en la capacidad de adsorción al inmovilizar el colorante en dicho estudio (Tabla 35). Adicionalmente, Vilela et al., (2019) han desarrollado un hidrogel de quitosano que presenta una q_{\max} de 234.8 mg/g y en la presente investigación se ha desarrollado un sistema de adsorción comparable de quitosano-Thorin cuya capacidad de adsorción de cadmio(II) es de q_{\max} es de 218.1 mg/g.

5.12. Estudios de cinética para la adsorción de cadmio (II) en QPCR

La adsorción de cadmio (II) se ha llevado a cabo en el sistema de perlas de quitosano reticuladas cargadas con Thorin (QPCR) con el fin de determinar el modelo cinético. Se ha ajustado los datos obtenidos con los modelos de Lagergren y PSO (Figura 34), siendo S menor para el caso del modelo de Pseudo-segundo orden, lo cual indica un mejor ajuste. La capacidad de adsorción en el equilibrio q_e fue de 184.3 mg/g, mientras que la constante k_2 para este sistema fue de $1.981 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ (Tabla 33). Este valor de k_2 es relativamente alto a comparación de los valores obtenidos para k_2 en la adsorción de Thorin en quitosano en perlas ($3.62 \times 10^{-6} \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), lo que se traduce en un menor tiempo requerido por el sistema para alcanzar el equilibrio de 2 h y 96 h, respectivamente. Este fenómeno también se puede atribuir a la dependencia de las difusividades aparentes de los solutos, en cada caso, en el valor de k_2 (Plazinski et al., 2013).

5.13. Caracterización por FT-IR de QPCR después de la adsorción de Cadmio (II)

El espectro FT-IR del QPCR después del proceso de adsorción de Cadmio (II) se presenta en la Figura 35. La Tabla 34 muestra las asignaciones de las bandas de absorción para

este sistema ternario. El desplazamiento de las señales correspondientes a la tensión simétrica del enlace As=O de 844 a 837 cm^{-1} para QPCR y QPCR-Cd respectivamente, lo cual puede ser atribuido a la interacción del grupo arsenato con el cadmio (II) (Lesikar-Parrish et al., 2013). En una de las bandas correspondientes al grupo sulfonato se observó un desplazamiento de 1068 a 1053 cm^{-1} , lo que puede atribuirse también a la interacción con el ión cadmio.

VI. CONCLUSIONES

- El quitosano es un adsorbente catiónico que permite la adsorción del indicador aniónico Thorin, las condiciones de estos procesos de adsorción se han optimizado, observando que se alcanzan mayores capacidades de adsorción a pH 3 y con el quitosano en forma de perlas, esta presentación permite la expansión de la red polimérica y por lo tanto un mejor acceso a los sitios de adsorción, siendo la capacidad máxima de adsorción para este sistema quitosano-Thorin de 1273.9 mg Thorin/g.
- Los procesos de adsorción para todos los casos estudiados se han descrito con ajustes no lineales del modelo de Langmuir, evidenciando así la naturaleza homogénea del adsorbente tanto para el sistema quitosano-Thorin como para el sistema ternario que incluye la adsorción de cadmio (II). Los estudios cinéticos han sido ajustados con el modelo de Pseudo-segundo orden para ambos sistemas, explicando así el comportamiento del proceso de adsorción en el tiempo.
- El proceso de reticulación con glutaraldehído del sistema quitosano-Thorin , dio como resultado la inmovilización del indicador en las perlas de quitosano, obteniendo el adsorbente denominado QPCR, sin evidencia de lixiviación posterior. La caracterización por FT-IR evidenció la posible interacción del grupo arsenato y sulfonato del Thorin inmovilizado con el ión cadmio. Este adsorbente secundario permite la adsorción de cadmio (II) a pH 5.0 y con capacidad máxima de adsorción de 218.1 mg Cd²⁺/g, conformando así un sistema ternario de adsorción.

6.1.- Contribuciones

En esta investigación se ha desarrollado un nuevo adsorbente compuesto por una matriz de quitosano en perlas y un indicador aniónico Thorin adsorbido e inmovilizado mediante un proceso de reticulación con glutaraldehído, este sistema conforma un adsorbente secundario

que permite la remoción de iones metálicos en solución, estudiando como caso particular la adsorción de Cd^{2+} .

6.2.- Trabajo a futuro

Se espera complementar esta investigación con estudios de adsorción para el adsorbente secundario propuesto, con otros iones metálicos e incluso con soluciones bimetálicas o soluciones multi-metálicas con el fin de determinar la selectividad del adsorbente secundario de quitosano cargado con Thorin. Este tipo de adsorbente secundario puede ser utilizado también en columnas de preconcentración de iones metálicos de interés como el Th^{4+} , La^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Am^{3+} , Eu^{3+} , entre otros, con los que el Thorin tiene alta afinidad y usos diversos en la actualidad.

VII. RECOMENDACIONES

- Esta investigación sienta las bases para futuros proyectos derivados, por lo que se recomienda a futuros colegas que tengan interés en este tema, el desarrollo de nuevos sistemas de adsorción específicos para la remoción de contaminantes, así como la utilización de este adsorbente secundario quitosano-Thorin para la remoción de otros iones metálicos o soluciones multi-metálicas.
- El escalamiento de este tipo de sistema de adsorción a fase piloto en *batch* o en columnas, también puede ser un tema de interés que promover para trabajos de investigación, así como la utilización de soluciones con iones concomitantes o soluciones obtenidas en sitios de remediación.

VIII. REFERENCIAS

- Adamson, A. W. (1976). Adsorption. En *Physical chemistry of surfaces* (pp. 386-389). Wiley.
https://openlibrary.org/works/OL2635099W/Physical_chemistry_of_surfaces
- Al Ali, A., Ouda, M., Naddeo, V., Puig, S. y Hasan, S. W. (2021). Integrated electrochemical-adsorption process for the removal of trace heavy metals from wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100-147.
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100147>
- Ale Borja, N., García Villegas, V., Yipmantin Ojeda, A., Guzmán Lezama, E. y Maldonado García, H. (2015). EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN DE PLOMO (II) Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FT-IR Y SEM-EDAX EN ALGA *Ascophyllum nodosum*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 81(3), 242-253.
<https://doi.org/10.37761/rsqp.v81i3.28>
- Al-Khuzai, M. G. A. y Al-Majidi, S. M. H. (2020). *Synthesis and characterization of new azo compounds linked to 1,8-naphthalimide as new fluorescent dispersed dyes for cotton fibers*. 030011, 1-15. <https://doi.org/10.1063/5.0027354>
- Arora, A. (2005). *Textbook of Inorganic Chemistry*. Discovery Publishing House.
- ASTM International. (2018). *ASTM C759-18. Standard Test Methods for Chemical, Mass spectrometric, Spectrochemical, Nuclear and Radiochemical Analysis of Nuclear Grade Plutonium Nitrate Solutions*.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. y Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Azizian, S., Eris, S. y Wilson, L. D. (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*, 513, 99-104. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.06.022>
- Babakhani, A. y Sartaj, M. (2020). Removal of Cadmium (II) from aqueous solution using

- tripolyphosphate cross-linked chitosan. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103842. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103842>
- Badawi, A. K. y Zaher, K. (2021). Hybrid treatment system for real textile wastewater remediation based on coagulation/flocculation, adsorption and filtration processes: Performance and economic evaluation. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101963. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101963>
- Beni, A. A. y Esmaili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100503. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
- Bruno, P. (1984). A contribution to the use of thorin as an analytical reagent: Spectrophotometric study of its complexation with barium and application to sulphate determination in atmospheric particulates. *Talanta*, 31(7), 479-487. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80127-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(84)80127-7)
- Bui, T. H., Lee, W., Jeon, S.-B., Kim, K.-W. y Lee, Y. (2020). Enhanced Gold(III) adsorption using glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads: Effect of crosslinking degree on adsorption selectivity, capacity, and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 248, 116989. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116989>
- Chanajaree, R., Sriuttha, M., Lee, V. S. y Wittayanarakul, K. (2021). Thermodynamics and kinetics of cationic/anionic dyes adsorption on cross-linked chitosan. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114507. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114507>
- Chassary, P., Vincent, T. y Guibal, E. (2004). Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: A strategy for polymer modification and optimum use. *Reactive and Functional Polymers*, 60, 137-149. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.018>
- Choi, W.-J., Kang, S.-K., Ham, S., Chung, W., Kim, A. J. y Kang, M. (2020). Chronic

- Cadmium Intoxication and Renal Injury Among Workers of a Small-scale Silver Soldering Company. *Safety and Health at Work*, 11(2), 235-240. <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2020.03.005>
- Davis, T. A., Volesky, B. y Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311-4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)
- De Vito, I., Masi, A. y Olsina, R. (1999). Determination of trace rare earth elements by X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on a new chelating resin loaded with thorin. *Talanta*, 49(4), 929-935. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00089-2)
- Demey, H., Vincent, T. y Guibal, E. (2018). A novel algal-based sorbent for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 332, 582-595. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.083>
- Demirdogen, R. E. (2014). Green Analytical Chemistry: A Useful Tool to Provide the Necessary Green Energy. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 2(2), 13-21. <https://doi.org/10.5505/apjes.2014.39974>
- Dong, Y., Xu, C., Wang, J., Wang, M., Wu, Y. y Ruan, Y. (2001). Determination of degree of substitution for N-acylated chitosan using IR spectra. *Science in China Series B: Chemistry*, 44(2), 216-224. <https://doi.org/10.1007/BF02879541>
- Dutt, M. A., Hanif, M. A., Nadeem, F. y Bhatti, H. N. (2020). A review of advances in engineered composite materials popular for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104073. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104073>
- Dzul Erosa, M. S., Saucedo Medina, T. I., Navarro Mendoza, R., Avila Rodriguez, M. y Guibal, E. (2001). Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*, 61(3), 157-167. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00166-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00166-9)

- El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A. y Lahsini, A. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 1181-1189. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>
- Ennaceur, N., Henchiri, R., Jalel, B., Cordier, M., Ledoux-Rak, I. y Elaloui, E. (2017). Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization supported by DFT calculations of organoarsenic compound. *Journal of Molecular Structure*, 1144, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.007>
- Gibbs, G. Tobin, J. M., y Guibal, E. (2003). Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(4), 1073-1080. <https://doi.org/10.1002/app.12761>
- Govil, P. K. y Krishna, A. K. (2018). Soil and Water Contamination by Potentially Hazardous Elements: A Case History From India. En *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories* (pp. 567-597). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00023-9>
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 43-74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>
- Ho, Y. y Ofomaja, A. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 137-142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.020>
- Ho, Y. S. y McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. y McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents:

- Review. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189-232.
<https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- House, J. (2013). *Inorganic Chemistry* (Second edition). Academic Press.
<https://www.sciencedirect.com/book/9780123851109/inorganic-chemistry#book-description>
- Huang, C., Liao, H., Ma, X., Xiao, M., Liu, X., Gong, S., Shu, X. y Zhou, X. (2021). Adsorption performance of chitosan Schiff base towards anionic dyes: Electrostatic interaction effects. *Chemical Physics Letters*, 780, 138958.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138958>
- ICdA. (2018a). *Cadmium applications*. <https://www.cadmium.org/cadmium-applications>
- ICdA. (2018b). *Cadmium emissions*. <https://www.cadmium.org/environment/cadmium-emissions>
- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Reghioua, A. y Yaseen, Z. M. (2020). Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 756-765.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.014>
- Jayakumar, V., Govindaradjane, S., Senthil Kumar, P., Rajamohan, N. y Rajasimman, M. (2021). Sustainable removal of cadmium from contaminated water using green alga – Optimization, characterization and modeling studies. *Environmental Research*, 199, 111364. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111364>
- Jin, J., Sun, J., Lv, K., Huang, X., Wang, J., Liu, J., Bai, Y., Guo, X., Zhao, J., Liu, J. y Hou, Q. (2021). Magnetic-responsive CNT/chitosan composite as stabilizer and adsorbent for organic contaminants and heavy metal removal. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116087. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116087>
- Józwiak, T. y Filipkowska, U. (2020). Sorption kinetics and isotherm studies of a Reactive

- Black 5 dye on chitosan hydrogel beads modified with various ionic and covalent cross-linking agents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103564. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103564>
- Karim, M. R., Aijaz, M. O., Alharth, N. H., Alharbi, H. F., Al-Mubaddel, F. S. y Awual, Md. R. (2019). Composite nanofibers membranes of poly(vinyl alcohol)/chitosan for selective lead(II) and cadmium(II) ions removal from wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169, 479-486. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.049>
- Kuczajowska-Zadrożna, M., Filipkowska, U. y Józwiak, T. (2020). Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103878. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103878>
- Lane, W. y Fritz, J. (1957). *Metal-indicator systems in (ethylenedinitrilo) tetracetic acid titrations*. United States Atomic Energy Commission, Technical Information Service Extension.
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larkin, P. J. (2018). General Outline for IR and Raman Spectral Interpretation. En *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 135-151). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00007-0>
- Laus, R. y de Fávère, V. T. (2011). Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. *Bioresource Technology*, 102(19), 8769-8776. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.057>
- Lesikar-Parrish, L. A., Neilson, R. H. y Richards, A. F. (2013). Metal arsonate polymers of Cd, Zn, Ag and Pb supported by 4-aminophenylarsonic acid. *Journal of Solid State*

- Chemistry*, 198, 424-432. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.027>
- Li, B., Shan, C.-L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y.-L., Xu, F., Han, L.-R., Ibrahim, M., Guo, L.-B., Xie, G.-L. y Sun, G.-C. (2013). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde. *Marine Drugs*, 11(5), 1534-1552. <https://doi.org/10.3390/md11051534>
- Liu, Y. y Liu, Y.-J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 229-242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- Margerum, D., Byrd, C., Reed, S. y Banks, C. (1953). Preparation and properties of 2-(hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzenearsonic Acid (Thorin). *Analytical Chemistry*, 25(8), 1219-1221.
- Matsuyama, A., Yano, S., Taninaka, T., Kindaichi, M., Sonoda, I., Tada, A. y Akagi, H. (2018). Chemical characteristics of dissolved mercury in the pore water of Minamata Bay sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 503-511. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.021>
- Minitab 18 Support*. (2021). [Minitab Support]. <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/how-to/nonlinear-regression/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/summary-table/>
- Mohammed, G. I., Ahmad, W., Alwael, H., Bashammakh, A. S., Saigl, Z. M. y El-Shahawi, M. S. (2017). Application of β -correction spectrophotometry for determination and speciation of bismuth (III) & (V) species in various water samples, soil, hair and drug formulations. *Journal of Molecular Liquids*, 236, 241-248. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.003>
- Mottola, H. (1962). Absorptiometric determination of bismuth with Thorin. *Analytica Chimica Acta*, 27, 136-143.

- National Center for Biotechnology Information. (2021). *Compound summary. Thorin*. PubChemPubChem Compound Summary for CID 77269, Thorin. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thorin#section=2D-Structure>
- O'Callaghan-Gordo, C., Flores, J. A., Lizárraga, P., Okamoto, T., Papoulias, D. M., Barclay, F., Orta-Martínez, M., Kogevinas, M. y Astete, J. (2018). Oil extraction in the Amazon basin and exposure to metals in indigenous populations. *Environmental Research*, 162, 226-230. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.013>
- Ofomaja, A. E. y Ho, Y.-S. (2007). Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 356-362. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.039>
- Pal, P. y Pal, A. (2017). Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1548-1555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.042>
- Pandey, S. y Tiwari, S. (2015). Facile approach to synthesize chitosan based composite— Characterization and cadmium(II) ion adsorption studies. *Carbohydrate Polymers*, 134, 646-656. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.027>
- Pearson, F. G., Marchessault, R. H. y Liang, C. Y. (1960). Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. *Journal of Polymer Science*, 43(141), 101-116. <https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204314109>
- Peniche, C. (2006). *Estudios sobre quitina y quitosana*. [Tesis doctoral]. Universidad de La Habana.
- Plazinski, W., Dziuba, J. y Rudzinski, W. (2013). Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, 19(5), 1055-1064. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>
- Plazinski, W., Rudzinski, W. y Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics

- including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>
- Pooja, G., Kumar, P. S., Prasannamedha, G., Varjani, S. y Vo, D.-V. N. (2021). Sustainable approach on removal of toxic metals from electroplating industrial wastewater using dissolved air flotation. *Journal of Environmental Management*, 295, 113147. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113147>
- Rastegarzadeh, S., Pourreza, N. y Saeedi, I. (2010). An optical chemical sensor for thorium (IV) determination based on thorian. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 110-114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.055>
- Ren, Y., Ma, Y., Min, G., Zhang, W., Lv, L. y Zhang, W. (2021). A mini review of multifunctional ultrafiltration membranes for wastewater decontamination: Additional functions of adsorption and catalytic oxidation. *Science of The Total Environment*, 762, 143083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143083>
- Saitoh, N., Fujimori, R., Yoshimura, T., Tanaka, H., Kondoh, A., Nomura, T. y Konishi, Y. (2020). Microbial recovery of palladium by baker's yeast through bioreductive deposition and biosorption. *Hydrometallurgy*, 196, 105413. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105413>
- Subramani, S. E. y Thinakaran, N. (2017). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.024>
- Vasconcelos, H. L., Fávere, V. T., Gonçalves, N. S. y Laranjeira, M. C. M. (2007). Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions. *Reactive and Functional Polymers*, 67(10), 1052-1060. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.06.009>
- Vasconcelos, H. L., Guibal, E., Laus, R., Vitali, L. y Fávere, V. T. (2009). Competitive

- adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on spray-dried chitosan loaded with Reactive Orange 16. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), 613-618. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.022>
- Vilela, P. B., Matias, C. A., Dalalibera, A., Becegato, V. A. y Paulino, A. T. (2019). Polyacrylic acid-based and chitosan-based hydrogels for adsorption of cadmium: Equilibrium isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103327. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103327>
- Volesky, B. (2003). *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex Inc.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C. y Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- WHO. (2019). *Exposure to cadmium: A major public health concern*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/329480/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.3-eng.pdf?ua=1>
- Xing, J., Wang, X., Xun, J., Peng, J., Xu, Q., Zhang, W. y Lou, T. (2018). Preparation of micro-nanofibrous chitosan sponges with ternary solvents for dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 198, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.064>
- Xu, X., Ouyang, X. y Yang, L.-Y. (2021). Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using crosslinked carboxylated chitosan/carboxylated nanocellulose hydrogel beads. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114523. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114523>
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Saravanan, A. y Vo, D.-V. N. (2021). Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126596. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126596>
- Yang, Y., Zeng, L., Lin, Z., Jiang, H. y Zhang, A. (2021). Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺

- by sulfhydryl modified chitosan beads. *Carbohydrate Polymers*, 274, 118622.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118622>
- Yin, Z., Qiu, D. y Zhang, M. (2021). Molecular level study of cadmium adsorption on dithiocarbamate modified chitosan. *Environmental Pollution*, 271, 116322.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116322>
- Yuan, L., Yan, M., Huang, Z., He, K., Zeng, G., Chen, A., Hu, L., Li, H., Peng, M., Huang, T. y Chen, G. (2019). Influences of pH and metal ions on the interactions of oxytetracycline onto nano-hydroxyapatite and their co-adsorption behavior in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 541, 101-113.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.078>
- Zhang, L., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G. L., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., Bonilla-Petriciolet, A., Oliveira, M. L. S. y Li, Z. (2020). Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122952>

Anexo

Tabla A1

Datos de estudio de equilibrio de adsorción de Thorin en quitosano en polvo.

Datos de estudios de equilibrio							
G1		G2		G3		G4	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
5,7	708,9	9,2	686,3	8,9	682,5	13,3	638,3
1,7	495,1	2,1	482,7	1,5	495,8	2,6	494,5
1,5	371,8	84,1	836,7	0,3	368,8	101,7	727,3
73,2	902,8	45,3	804,3	92,9	728,9	60,6	700,4
26,1	863,9	8,8	740,7	46,5	743,5	23,0	689,9
4,3	743,8	2,3	615,6	11,1	705,9	6,7	602,2
4,0	595,0	1,7	515,4	140,1	738,8	1,0	524,0
170,6	875,0	181,3	811,1	96,6	745,9	195,2	698,9
115,1	891,6	130,3	817,7	140,1	738,8	148,7	721,4
65,0	877,3	86,4	781,7	96,6	745,9	111,6	705,7
18,6	847,2	42,3	781,1	53,7	730,0	71,1	697,9
2,1	759,7	17,8	730,8	16,9	718,7	44,9	659,7

Tabla A2

Datos de estudio de equilibrio de adsorción de Thorin en quitosano en perlas.

Datos de estudios de equilibrio	
Perlas	
C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
43,6	950,9
5,2	569,7
2,1	885,4
114,8	1363,1
34,0	986,7
10,6	855,8
3,6	593,9
2,1	449,0
204,2	1336,2
88,1	1211,9
47,6	1109,4
7,1	654,8
11,1	860,1

Tabla A3

Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbato.

Datos de estudios de cinética					
95 ppm		185 ppm		380 ppm	
T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
1	95,3	1	75,0	1	105,3
2	162,7	2	171,7	2	120,4
3	187,4	3	174,1	3	175,9
5	217,0	5	239,4	5	212,7
10	312,3	10	324,0	10	278,3
15	356,7	15	360,3	15	348,9
20	396,2	20	374,8	20	441,1
30	434,0	30	432,8	30	505,6
45	475,1	45	461,9	45	539,9
60	516,9	60	524,7	60	568,3
90	553,7	90	553,8	90	627,8
120	580,8	120	602,6	120	660,9
150	611,2	150	651,0	150	707,4
180	623,5	180	676,8	180	736,6
240	645,7	240	709,0	240	756,8
300	663,0	300	734,8	300	792,1
360	664,6	360	749,3	360	807,3
480	676,1	480	776,7	480	817,4
540	678,6	520	780,0	520	816,4
1440	684,4	1440	844,5	1440	872,9
1800	685,2	1880	844,5	1880	872,9

Tabla A4

Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes granulometrías.

Datos de estudios de cinética							
G1		G2		G3		G4	
T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)
0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
1	32,0	1	58,0	1	*	1	31,7
2	35,3	2	92,9	2	36,2	2	40,1
3	53,9	3	96,2	3	44,4	3	73,5
5	77,4	5	150,9	5	87,2	5	86,9
10	203,7	10	187,4	10	115,2	10	105,2
15	250,8	15	230,5	15	164,6	15	140,3
20	282,8	20	253,7	20	184,4	20	153,7
30	*	30	293,5	30	212,4	30	183,8
45	387,1	45	351,6	45	266,7	45	*
60	434,2	60	374,8	60	294,7	60	252,3
90	529,0	90	427,6	90	340,8	90	295,7
120	562,7	120	468,2	120	336,4	120	332,5
150	580,4	150	505,5	150	412,9	150	360,9
180	601,4	180	527,9	180	433,5	180	394,3
240	606,5	240	561,9	240	471,4	240	412,6
300	650,2	300	590,9	300	501,8	300	440,7
360	655,3	360	596,7	360	525,7	360	479,2
1440	679,7	1440	677,1	1440	653,3	1440	621,2
1800	680,5	1880	678,0	1752	659,6	1730	628,7
2880	*	2880	678,8	2880	668,9	2880	649,5

Tabla A5

Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en polvo a diferentes concentraciones de adsorbente.

Datos de estudios de cinética					
61.2 mg/L		120.8 mg/L		182.3 mg/L	
T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)
0	0,0	0	0,0	0	0,0
1	99,6	1	98,0	1	63,1
2	121,7	2	140,0	2	79,8
3	132,7	3	142,8	3	94,6
5	154,9	5	145,6	5	146,6
10	243,4	10	238,0	10	393,1
15	219,3	15	267,5	15	229,8
20	235,9	20	306,7	20	257,1
30	318,8	30	351,5	30	292,9
45	363,1	45	377,5	45	342,4
60	407,3	60	418,1	60	*
90	446,0	90	469,9	90	433,9
120	457,1	120	479,7	120	466,1
150	479,2	150	513,3	150	495,8
180	506,9	180	555,2	180	506,1
240	551,1	240	586,0	240	550,6
300	595,4	300	609,8	300	581,5
366	606,4	360	623,8	360	604,4
1450	706,0	1450	763,8	1454	743,0
1770	717,0	1760	786,2	1720	750,4
1888	728,1	1869	790,4	1820	752,8

Tabla A6

Datos de estudio de cinética de adsorción de Thorin en quitosano en perlas a diferentes concentraciones de adsorbato.

Datos de estudios de cinética			
95 ppm		182 ppm	
T (min)	q (mg/g)	T (min)	q (mg/g)
0	0,0	0	0,0
1	3,0	1	3,0
2	6,0	2	9,0
3	15,1	3	15,1
5	24,1	5	30,1
10	42,2	10	63,3
15	57,3	15	72,3
20	75,3	20	96,4
30	93,4	30	132,6
45	126,6	45	180,8
60	147,7	60	211,0
90	177,8	90	271,2
120	223,0	120	307,4
150	253,1	150	346,6
180	283,3	180	376,7
240	319,4	240	437,0
300	367,7	300	464,1
360	397,8	360	521,4
1440	660,0	1440	873,9
1800	687,8	1800	928,2
2880	742,0	2880	1042,7
3120	752,0	3120	1063,8
5760	767,8	5760	1178,3

Tabla A7

Datos de estudio de equilibrio para la adsorción de cadmio (II) en QPCR.

Datos de estudios de equilibrio	
Cd (II)	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,0	17,6
0,7	30,3
1,5	59,9
3,5	81,0
4,6	143,7
15,6	171,9
31,2	202,9
45,1	210,6
61,5	200,8
71,4	201,5
91,2	202,9
120,0	211,3

Tabla A8

Datos de estudio de cinética para la adsorción de cadmio (II) en QPCR.

QPCR	
T (min)	q (mg/g)
0	0,0
1	64,4
2	83,9
3	94,0
5	120,9
10	135,1
15	136,7
25	161,5
30	165,2
45	171,7
60	177,9
90	184,1
120	200,8