



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE LOS IONES Cd^{2+} y Cu^{2+} EN UN CRIOGEL OBTENIDO A PARTIR DE QUITOSANO Y CELULOSA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS.

PRESENTA
M. en C. RAFAEL GARCÍA GONZÁLEZ

DIRIGIDA POR:
DRA. ROSA MA. GÓMEZ ESPINOSA
DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE

TOLUCA, EDO. DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2017.

Agradecimientos

A la Dra. Rosa Elvira Zavala Arce y a La Dra. Beatriz García Gaitán por su apoyo en la elaboración de este proyecto, así como por las enseñanzas que me brindaron.

Al Dr. Pedro Ávila Perez por su acertada y oportuna asesoría, por su valiosa cooperación y consejos para el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Rosa María Gómez Espinosa por su infinita paciencia y por su Excelente colaboración como directora de tesis, gracias por sus grandes enseñanzas y experiencias en la realización de esta investigación.

A la DGEST por el soporte financiero a través del proyecto ID: 2342.09-P

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Toluca, al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y a la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México por las facilidades que dieron en la realización de esta investigación.

A la M. C. Alejandra Núñez Pineda y a la M. C. Lizbeth Triana por su ayuda en el análisis FTIR-ATR. Dr. Ubaldo Hernández Balderas.

INDICE GENERAL

RESUMEN
ABSTRACT
LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABLAS

INTRODUCCIÓN

Capítulo I Antecedentes

1.1. Adsorción	14
1.2. Cinética de adsorción	14
1.3. Isotherma de adsorción	15
1.4. Biosorción	17
1.5. Criogeles	21

Capítulo II Justificación, Hipótesis y Objetivos

2.1 Justificación	
2.2 Hipótesis	25
2.3 Objetivo General	27
2.4 Objetivos Específicos	27
	27

Capítulo III Metodología

3.1 Materiales.	29
3.2 Síntesis del criogel quitosano celulosa (Q-C)	29
3.3 Caracterización de los criogeles Q-C	32
3.3.1. Prueba de solubilidad Solubilidad.	32
3.3.2. Determinación del porcentaje de hidratación.	32
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	33
3.3.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-ATR).	33
3.3.5. Área específica (BET)	34
3.3.6. Potencial Z.	34
3.4 Experimentos de adsorción.	34
3.4.1. Efecto del pH inicial en la adsorción de Cd ²⁺	35
3.4.2. Efecto de la variación de parámetros de síntesis de los criogeles Q-C en la adsorción de Cu ²⁺	35
3.4.3. Isothermas de adsorción	35

Capítulo IV Resultados y Discusión

4.1. Síntesis del ocriogel Q-C	38
4.2. Caracterización de los criogeles Q-C	39
4.2.1. Prueba de solubilidad	39
4.2.2. Porcentaje de hidratación	39

4.2.3. Caracterización Morfológica	41
4.2.4. Caracterización FTIR-ATR	46
4.2.5. Potencial Z	47
4.3. Experimentos de adsorción Cu ²⁺	5
4.3.1 Cineticas de adsorción de Cu ²⁺ en los criogeles Q-C	50
4.3.2. Cinetica de adsorción de Cu ²⁺ en el criogel Q-C 6	51
4.4 Experimentos de adsorción de Cd ²⁺	53
4.4.1. Efecto del pH en adsorción de Cd ²⁺	53
4.4.2. Cineticas de adsorción de Cd ²⁺	55
4.4.3. Isotermas de adsorción de Cd ²⁺	56
Capítulo V Conclusiones y Recomendaciones	
Conclusiones	60
Referencias	61
Capítulo VI Aportaciones	
ARTÍCULO I ACEPTADO Y PUBLICADO	
“Estudio de biosorción de Cu ²⁺ en el criogel quitosano-celulosa”	70
ARTÍCULO III ACEPTADO Y PUBLICADO	
“Self-assembling process to synthesize microporous biomaterials Q-C cryogels”	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de a). Quitosano y b). Celulosa.	9
Figura 2. Proceso de biosorción.	16
Figura 3. Síntesis de criogeles Q-C. a). Preparación de la geringa que contendrá el gel acuoso Q-C. b). Succión del gel acuoso Q-C. c). Inmersión en un baño criogénico de nitrógeno líquido (-196 °C).	29
Figura 4. Criogeles Q-C obtenidos a partir de quitosano y celulosa después de un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo.	37
Figura 5. Criogeles Q-C a). Liofilizados, b). Después de la prueba de solubilidad.	38 40
Figura 6. Cinéticas de hidratación de los criogeles Q-C.	41
Figura 7. Micrografía de la celulosa microgranular de Sigma Aldrich a 500X.	41
Figura 8. Micrografías del quitosano a 500X y 100X.	
Figura 9. Micrografías de los ocho criogeles de Q-C. Se observa corte transversal y en la esquina superior derecha de cada micrografía el corte longitudinal.	43 44
Figura 10. Tamaño de poro promedio de cada uno de los criogeles Q-C preparados.	45
Figura 11. Variación del grosor de las paredes de los criogeles Q-C preparados.	47
Figura 12. Espectros de FTIR_ATR de la celulosa, quitosano, y de los ocho criogeles Q-C preparados.	48
Figura 13. Valores de potencial Z a diferentes valores de pH, de los ocho criogeles Q-C.	49
Figura 14. Cinéticas de adsorción de Cu ²⁺ a 25°C en los criogeles Q-C.	50
Figura 15. Cinéticas de adsorción de Cu ²⁺ a 30 y 40 °C en el criogel	

Q-C 6.	53
Figura 16. Efecto del pH inicial en la adsorción de Cd ²⁺ sobre el criogel	54
Q-C 6	
Figura 17. Cinéticas de adsorción de Cd ²⁺ a 30, 40y 50 °C em el criogel	
Q-C 6	
Figura 18. Isotermas de adsorción de Cd ²⁺ a 30, 40 y 50 °C em el criogel	
Q-C 6.	

RESUMEN

El agua es un elemento esencial para la vida, no solo por ser un disolvente de innumerables sustancias, si no también por las muchas reacciones químicas en las que interviene. Actualmente la contaminación del agua se considera un problema grave debido a que en ella se encuentra una gran diversidad de contaminantes, entre los cuales, destacan los metales pesados que son tóxicos cuando exceden las concentraciones normales, una alternativa de remoción de metales pesados disueltos en el agua es el uso de biosorbentes naturales. En el presente estudio se analizó la capacidad de adsorción de Cd^{+2} y Cu^{+2} en soluciones acuosas utilizando un criogel sintetizado con dos polisacáridos, el quitosano (Q) y la celulosa (C) y un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo (denominado ISISA por sus siglas en ingles). Se obtuvieron materiales criogenicos en forma de monolitos con estructura microporosa e interconectada, denominados criogeles Q-C. Los criogeles Q-C fueron preparados variando parámetros como la relación de polímeros, la cantidad del entrecruzante y la velocidad de inmersión, también fueron caracterizados por pruebas solubilidad, determinación del porcentaje de hidratación, MEB-EDS, FTIR-ATR, BET y potencial Z. Los criogeles obtenidos fueron insolubles en soluciones acuosas, aquellos que fueron preparados con menor cantidad de celulosa y de entrecruzante mostraron un mayor porcentaje de hidratación; también se evidencio la presencia de grupos amino $-\text{NH}_2$ e hidroxilo $-\text{OH}$ en su estructura molecular. El estudio de la capacidad de adsorción de iones Cu^{2+} y Cd^{+2} en el criogel Q-C, se realizó bajo condiciones de equilibrio, en un rango de temperatura de 30-50°C en función del tiempo y de la concentración. Para analizar los datos obtenidos en la adsorción de Cu^{+2} y Cd^{+2} se utilizaron modelos cinéticos y de isothermas, los modelos de pseudo segundo orden y de Elovich, mostraron una mejor representación de los datos experimentales; el modelo de Sips dio un mejor ajuste de los datos de equilibrio.

ABSTRACT

Water is an essential element for life, not only for being a solvent for many substances, but also for the many chemical reactions involved. Currently water pollution is considered a serious problem because it contains a wide variety of contaminants, among which include heavy metals that are found to be toxic when they exceed normal levels, an alternative removal of dissolved heavy metals in water is using natural biosorbents. In the present study the adsorption capacity Cd²⁺ and Cu²⁺ was analyzed in aqueous solutions using a cryogel synthesized with two polysaccharides, chitosan (Q) and cellulose (C) and a process of ice segregation induced self-assembly (ISISA). Cryogenic materials were obtained in the form of monoliths with interconnected microporous structure, called Q-C cryogels. The Q-C cryogels were prepared by varying parameters such as the ratio of polymers, the amount of crosslinker and the speed of immersion, were also characterized by testing solubility, determining the percentage of hydration, SEM-EDS, FTIR-ATR, BET and zeta potential. The cryogels obtained were insoluble in aqueous solutions, those who were prepared with less crosslinking and cellulose, showed higher percentage of swelling, the presence of amino groups -NH₂ and -OH hydroxilo in its molecular structure was also evidenced. The study of the adsorption capacity of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions in the cryogel Q-C was carried out under equilibrium conditions, in a temperature range of 30-50 °C, function of the time and concentration. To analyze the data obtained in the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺, kinetic and isotherm models were used, the pseudo second-order models and Elovich, they showed a better representation of the experimental data; Sips model gave a better fit of the equilibrium data.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos del agua, tanto superficiales como subterráneos, constituye un problema altamente preocupante. De los contaminantes que se encuentran en el agua, los metales, se distinguen de otros contaminantes debido a sus transformaciones químicas y a que no son biodegradables, por lo que tienden a bioacumularse causando grandes impactos ambientales, económicos y de salud pública (Justi *et al.*, 2005). El incremento de la concentración de metales pesados en cuerpos de agua superficiales se han atribuido principalmente a actividades industriales y agrícolas (Prasad y Sexena, 2002). Debido a su movilidad en ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en abastecimientos de agua superficial y subterráneo, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente (Wares y Cunningham, 2001), por lo que se han creado estrictas regulaciones ambientales sobre las concentraciones máximas de metales pesados en las descargas de agua residual, haciendo necesario el desarrollo de tecnologías eficientes para su remoción (Reddad *et al.*, 2002). La precipitación química, filtración por membranas, intercambio iónico y la sorción son procesos comúnmente usados (Basso, 2002); la adsorción es el método más adecuado bajo las condiciones de campo debido a su fácil operación, a la poca o nula producción de lodos y su posterior disposición y a la alta eficiencia de remoción (Kankan y Rengasamy, 2005).

Los métodos biológicos para la remoción de metales pesados han adquirido gran importancia debido a su alta eficiencia y bajos costos de operación. Uno de esos métodos es la biosorción, que utiliza materiales naturales para remover metales pesados. Los materiales naturales que han sido investigados por sus bajos costos son las bacterias, hongos, levaduras, microalgas, quitosano y celulosa, que han mostrado una adecuada capacidad de sorción de los metales pesados (Ho y McKay, 1999, Vijayaraghavan *et al.*, 2006).

El quitosano es la forma desacetilada de la quitina segundo material más abundante en la naturaleza. El proceso de desacetilación produce una cadena de grupos amino (-NH₂) a lo largo de la estructura de quitosano, las propiedades ácido-base del quitosano conducen a la protonación de los grupos amino (NH₂) a pH ácido. Estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos (Guibal *et al.*, 1998, Ngah *et al.*, 2002). La celulosa es uno de los compuestos orgánicos más abundantes. Cada año, en la Tierra, se sintetizan y degradan unos 10¹⁵ kg de celulosa. Las moléculas del quitosano y la celulosa son muy similares la única diferencia es el grupo funcional enlazado al carbono dos de la estructura molecular del carbohidrato. El quitosano tiene al grupo amino (-NH₂) y la celulosa tiene al grupo hidroxilo (-OH) (Vásquez *et al.*, 2009) (Figura 1).

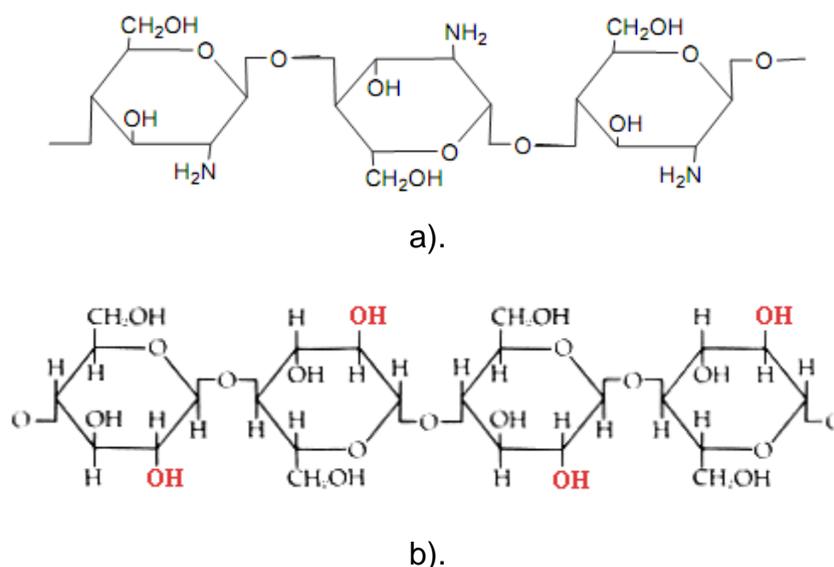


Figura 1. Estructura molecular de a). Quitosano y b). Celulosa.

Estos dos polisacáridos han sido usados como materia prima para la síntesis de hidrogeles en forma de esferas, polvos y películas, y han mostrado ser eficientes en la adsorción de metales (Li y Bai, 2004; Jeon y Park, 2005; Wang *et al.*, 2006; Vásquez *et al.*, 2009; Prakash *et al.*, 2010). También, se ha encontrado que a partir de este hidrogel se puede generar un material denominado criogel que por

sus características morfológicas pudiera mejorar la remoción de metales del agua (García-González *et al.*, 2014). La singularidad de los criogeles, radica en el hecho de que la metodología para su producción es sencilla, limpia y conduce a la formación de una red macroporosa interconectada con un área superficial importante, estos materiales pueden ser usados para múltiples aplicaciones, dependiendo del tipo de los polímeros utilizados. El tamaño de poro en estas matrices varía de 10 a 200 micras, dependiendo del régimen de congelación, el tipo de precursores monoméricos o poliméricos y de su concentración (Kumar, 2008).

Este trabajo tuvo como objetivo sintetizar y caracterizar un criogel a partir de un gel acuoso polimérico quitosano-etilenglicol diglicidil éter-celulosa (Q-C), y estudiar su capacidad de sorción de los iones metálicos Cu^{+2} y Cd^{+2} en soluciones acuosas, por medio de ensayos de cinéticas e isotermas de adsorción.

Se inició con la síntesis de un gel acuoso de quitosano-celulosa, posteriormente, para evitar la disolución del material y mejorar su resistencia mecánica se entrecruzo con etilenglicol diglicidil éter (EGDE), después, se llevó a un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo (por sus siglas en inglés ISISA) y se obtuvieron criogeles en forma de monolitos, a este material se le denominó criogel Q-C y fue caracterizado por diferentes técnicas, entre ellas: FTIR-ATR, SEM-EDS, BET y determinación del porcentaje de hinchamiento. Para evaluar la capacidad de sorción de este material criogénico se realizaron experimentos de sorción con soluciones acuosas de sales de Cu^{+2} , Cd^{+2} y agua desionizada, en los que se consideraron como variables la cantidad de material, el pH de la solución acuosa, el tiempo de contacto y la concentración del ion metálico.

Capítulo I Antecedentes

Entre los diferentes métodos que existen para la eliminación de metales en agua, la biosorción es considerada como una opción efectiva y económica. En este trabajo se propone la síntesis de un criogel, partiendo de los biopolímeros quitosano y celulosa, entrecruzados con etilenglicol diglicidil éter, con el fin de evaluarlo en la adsorción de iones de Cd^{+2} y Cu^{+2} presentes en soluciones acuosas, destacando que la elección de estudiar estos iones metálicos, obedece a la toxicidad que presentan y a que ha sido detectada su presencia en cuerpos de agua del estado de México.

Los metales se distinguen de otros contaminantes debido a sus transformaciones químicas y a que no son biodegradables, causando grandes impactos ambientales, económicos y de salud pública (Justi *et al.*, 2005; Ghaee *et al.*, 2012). El incremento de la concentración de metales pesados en cuerpos de agua superficiales se han atribuido principalmente a actividades industriales y agrícolas, por tal motivo, se han creado estrictas regulaciones ambientales sobre las concentraciones máximas de metales pesados en las descargas de agua residual, haciendo necesario el desarrollo de tecnologías eficientes para su remoción (Reddad *et al.*, 2002). La precipitación química, filtración por membranas, intercambio iónico y la adsorción son procesos comúnmente usados (Basso, 2002), aunque su aplicación es limitada por cuestiones económicas o técnicas (Vijayaraghavan *et al.*, 2006), un ejemplo es la precipitación química, que genera residuos (lodos o sólidos) peligrosos que requieren disposición final adecuada, o la ósmosis inversa donde sus costos de operación son muy altos (Prasad y Sexena, 2002). Particularmente, la adsorción es el método más adecuado bajo las condiciones de campo debido a su fácil operación, a la poca o nula producción de lodos y su posterior disposición y a la alta eficiencia de remoción (Kankan y Rengasamy, 2005; Masoud *et al.*, 2013).

El uso de biopolímeros para la remoción de metales pesados ha adquirido gran importancia debido a su alta eficiencia y bajos costos de operación. El método por

el cual materiales naturales son utilizados para remover contaminantes del agua por adsorción, se ha denominado biosorción. Los materiales naturales que han sido investigados por sus bajos costos son las bacterias, hongos, levaduras, algas, celulosa y quitosano, los cuales han mostrado una adecuada capacidad de adsorción de metales pesados presentes en el agua (Ho y McKay, 1999, 2000; Vijayaraghavan *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2012).

1.1.

Adsorci

ón

El proceso de adsorción es la transferencia de un soluto en un gas o líquido (adsorbato) hacia la superficie de un sólido (adsorbente) en donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares con las moléculas sólidas. La adsorción es un proceso selectivo y este es influenciado por las siguientes características. (Ghosh, 2002)

- Peso molecular, tamaño y forma del soluto.
- Forma del sitio disponible o ligando.
- Polaridad en las moléculas y el adsorbente.
- Carga electrostática en la molécula y en el adsorbente.

La unión física de una molécula con un adsorbente tiene lugar debido a una o más de las interacciones no covalentes (Veglio y Beolchini, 1996), por ejemplo:

- Fuerzas de van der Waals.
- Interacciones electrostáticas.
- Interacciones hidrofóbicas.
- Puentes de hidrogeno.

1.2. Cinética de adsorción

La ecuación de velocidad de Lagergren fue la primera ecuación de velocidad para adsorción en un sistema sólido-líquido basado en la capacidad del sólido, esta ecuación se representa de la siguiente manera.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio al tiempo t respectivamente (mg g^{-1}), y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (h^{-1}).

Si la velocidad de adsorción tiene un mecanismo de segundo orden, la ecuación cinética de pseudo-segundo orden está expresada por la ecuación (2) (Benavente, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

La forma lineal de la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho, está dada por la ecuación 3.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

1.3. Isotermas de adsorción

A temperatura constante, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del adsorbato y la relación fundamental entre la cantidad adsorbida y la concentración inicial se conoce como isoterma de adsorción (Levitt, 1979).

La isoterma de Langmuir es uno de los modelos fenomenológicos más poderosos y descriptivos del proceso de adsorción. La Isoterma de Langmuir es la base para comprender la cinética de las reacciones heterogéneas. La teoría de Langmuir hace las siguientes hipótesis:

1. Las moléculas de adsorbato continúan adsorbiéndose hasta que la superficie se ha cubierto de una capa sencilla de moléculas o monocapa.
2. La adsorción es localizada.
3. Existe una interacción despreciable entre las moléculas adsorbidas de modo que el calor de adsorción es independiente de la fracción de superficie cubierta.

La forma lineal de la ecuación de Langmuir es la mostrada en la ecuación (4).

$$q_e = \frac{q_{e,m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Donde C_e es la concentración en solución medida en el equilibrio, $q_{e,m\acute{a}x}$ es la capacidad máxima de adsorción, q_e es el número de moles del soluto adsorbidos por peso unitario y para la concentración C_e y b es una constante relacionada con la energía o entalpía neta (ΔH de adsorción) (Avery, 1982).

La isoterma de Freundlich puede deducirse teóricamente aplicando a la isoterma de Langmuir una distribución de energía entre los sitios activos a la adsorción tal que la entalpía molar de adsorción disminuye logarítmicamente con el recubrimiento de la superficie como se muestra en la ecuación (5).

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

En la cual C_e es la concentración en solución medida en el equilibrio, q_e es el número de moles del soluto adsorbidos por peso unitario y para la concentración

C_e y K_F es una constante relacionada a la capacidad de adsorción, n es un parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad de la superficie. Si el valor de n (el cual refleja la intensidad de adsorción) está entre 1 y 10 representa una favorable adsorción (El-Sayed G *et al.*, 2010).

1.4. Biosorción

Es el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos o de otras sustancias, basado en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomazas inactivas o muertas para enlazar y retener a estos elementos por diferentes mecanismos (Hughes y Poole, 1989) (ver Figura 2). La adsorción involucra una fase sólida (sorbente) y una líquida (solvente que normalmente es agua) la cual contiene la o las especies disueltas que van a ser removidas (sorbato).

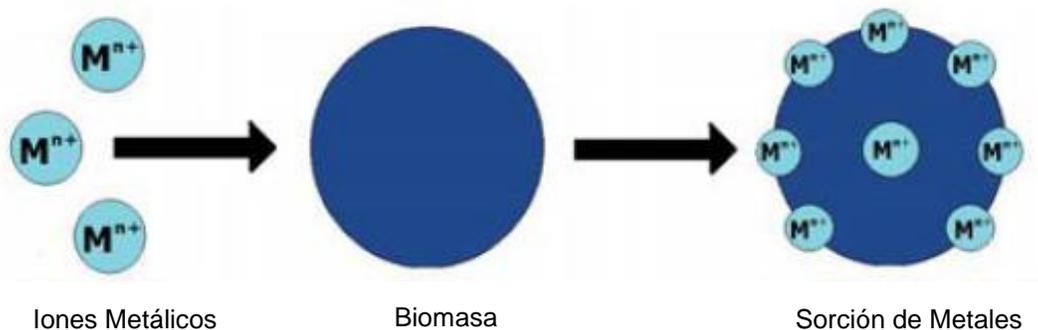


Figura 2. Proceso de biosorción.

Algunas de las ventajas de la biosorción de metales es su alta efectividad a bajas concentraciones, fácil de operar, permite la fijación de metales en presencia de otros cationes además la recuperación de metales es posible y el adsorbente puede ser regenerado (Reyes y Toriz ,2006). Las diversas estructuras y las características propias de los materiales que pueden ser empleados como biosorbentes, hacen que la retención de los metales se lleve a cabo mediante

distintos mecanismos los cuales pueden ser: intercambio iónico, fisisorción, quimisorción, complejación, microprecipitación (Haluk y Tetis, 2001).

Como se mencionaba anteriormente uno de los materiales naturales utilizados como adsorbente de metales es el quitosano (Q), se ha reportado que presenta un alto potencial de adsorción de iones metálicos (Guibal *et al.*, 1998; Ngah *et al.*, 2002), colorantes (Chiou y Li, 2002) y proteínas (Zeng y Ruckenstein, 1998). El quitosano, tiene grupos hidroxilo (-OH) y aminos (-NH₂) que pueden ser químicamente modificados. Varios métodos ya han sido utilizados para hacer modificaciones físicas o químicas a las escamas de quitosano crudo (Guibal *et al.*, 1999; Ngah y Liang, 1999; Yang *et al.*, 2002). Las modificaciones físicas (Onsoyen y Skaugrud, 1990) pueden incrementar las propiedades de adsorción: la formación de gel disminuye la cristalinidad del adsorbente e implica una expansión de la red porosa. Las modificaciones químicas mejoran las propiedades de adsorción del quitosano para los metales, pueden incrementar la estabilidad química del adsorbente en medio ácido, especialmente disminuye la solubilidad en la mayoría de los minerales y ácidos orgánicos, también incrementa su resistencia por degradación bioquímica y microbiológica (Guibal *et al.*, 2000; Yang y Yuan, 2001). Una mejora por entrecruzamiento a sido necesaria para reforzar la estabilidad química de los biosorbentes en soluciones ácidas, aunque el entrecruzamiento reduce la capacidad de adsorción, aumenta la resistencia del quitosano contra ácidos, álcalis y otros químicos (Ngah *et al.*, 2004). Las propiedades ácido-base del quitosano conducen a la protonación de los grupos amino a pH ácidos. Estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas. La protonación de los grupos amino provoca la disolución total o parcial del quitosano en soluciones ácidas (Díaz de Apodaca *et al.*, 2007).

Algunos de los estudios que han utilizado al quitosano como adsorbente se mencionan a continuación: Jeon y Park, (2005) estudiaron la adsorción y desorción del Hg II con perlas de quitosano, obteniendo que la adsorción pueda

ser hasta del 90 %. Wang et al., (2006), utilizaron una mezcla de polivinilalcohol-quitosano (PVA-Q) para formar espumas con y sin entrecruzante (glutaraldehído), y observaron estructuras interconectadas y de alta porosidad; este material lo usaron para adsorber Cu^{2+} logrando una capacidad de adsorción de 27.38 mg/g con el material entrecruzado, con una proporción de entrecruzante de 1.0 g glutaraldehído /100 g quitosano, por otro lado, también observaron que el entrecruzamiento disminuye el tamaño de poro, así como la porosidad, este efecto sin embargo, se ve contrarrestado por la retención del quitosano, por lo que muestra una mayor capacidad de adsorción. Vásquez *et al.*, (2009) utilizaron un material reciclado a base de fibra de agave y quitosano para la remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} , obteniendo una capacidad máxima de adsorción del material compuesto recubierto con quitosano para soluciones de Cd^{2+} de 154.8 mg/g de quitosano y la mayor captación de Cu^{2+} fue de 39.1 mg/g de quitosano.

En cuanto al uso de la celulosa (C) Li y Bai (2004), realizaron un estudio del uso de perlas de hidrogel quitosano–celulosa para la adsorción de cobre. El interés en usar celulosa como polímero de mezcla con el quitosano, surge de dos hechos: primero, que la celulosa es el biopolímero natural más abundante con relativamente alta fuerza mecánica, y segundo, la celulosa tiene estructura química similar a la del quitosano, proporcionando la posibilidad de producir una mezcla homogénea que combine las propiedades únicas del quitosano y la buena disponibilidad de la celulosa como adsorbentes de metales pesados. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo y resultados de algunos otros autores que realizaron estudios en donde se usa al quitosano solo o combinado con otros homopolímeros como adsorbente de iones metálicos. En esta tabla también se observa que en los estudios más recientes se hace uso de nuevas estructuras sintetizadas con este biopolímero denominadas criogeles.

Tabla 1. Trabajos realizados con quitosano en experimentos de adsorción de metales divalentes.

Material	Metal	T °C	pH	Isoterma	q _{max}	Referencia
Esferas de quitosano- Celulosa	Cu	25	6	L	0.84	Li y Bai, 2004
Esferas de quitosano /PVA	Cd		6	L	73%	Kumar, 2009
Quitosano puro	Cu	30	NR	L	3.13	Feng <i>et al.</i> , 2010
Quitosano puro	Cd	30	NR	L	3.4	Feng <i>et al.</i> , 2010
Quitosano/PVA	Pb		5	LF	76.2%	Prakash, 2010
Criogel quitosano/celulosa	Cu	25	6	F	0.37	Garcia- Gonzalez, 2011
Criogel quitosano/PVA	Cu	25	6	NR	0.28	Díaz, 2011
Criogel Quitosano (PP)	Eu	25	4	NR	1.6	Veleshko <i>et al.</i> , 2011
Criogel Quitosano (PP)	U	NR	5	NR	2.1	Kil'deeva, 2012
Criogel PVA/hidroxiapatita	Cd	20	NR	L	0.84	Wang y Min, 2006
Paja de arroz	Ni /Cd		5/6	LF	0.55/2.27	El-Sayed, 2010
Q secado por liofilización	Cu	20	NR	NR	5.1	Solovtsova, 2009

PVA: Poli vinil alcohol, PP: Piridoxal fosfato, q_{\max} : Capacidad máxima de adsorción ($\text{mmol}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$). L: Modelo de Langmuir, F: Modelo de Freundlich. NR: No reportado.

1.5 Criogeles

El desarrollo de nuevas tecnologías es una necesidad de la sociedad moderna y está acompañada casi invariablemente por el descubrimiento de nuevos materiales. Por ejemplo, la fabricación de estructuras bien definidas con materiales en la nano escala es una de las claves de la nanotecnología (Hortigüela, 2009). Dentro de estos nuevos materiales están los criogeles. La singularidad de los criogeles radica en el hecho de que la metodología para su producción es simple y conduce a la formación de una red macroporosa interconectada, que puede ser usada para múltiples aplicaciones, dependiendo del tipo de materiales que son utilizados para su síntesis. El tamaño de poro en estas matrices varía de 10 a 200 micras, dependiendo del régimen de congelación y el tipo de precursores monoméricos o poliméricos y de su concentración (Kumar, 2008).

Cuando un gel acuoso se somete a un proceso criogénico se denomina criogel. Este proceso consiste en el congelado y posterior descongelado (liofilización) del gel acuoso. Lozinsky *et al.*, (2003), definen a los criogeles como matrices de gel que se forman en soluciones que se congelan controladamente de precursores de polímeros o monómeros. Los criogeles son materiales que se caracterizan por tener microporos interconectados, lo que permite la difusión de solutos y el transporte de masa de las partículas. Esta estructura única, en combinación con la estabilidad osmótica, química y mecánica, de los criogeles los ha hecho principalmente hasta ahora, atractivas matrices para nanopartículas biológicas.

Los criogeles se pueden producir en cualquier forma conveniente, por ejemplo, bloques, botellas, tubos, gránulos y discos. Además, la fabricación de criogeles es simple en comparación con otros procesos. El material y el proceso de fabricación no tienen ningún daño ambiental. A pesar de que se han centrado principalmente

en las aplicaciones biológicas, los criogeles son prometedores para aplicaciones ambientales (Wang y Min, 2007).

García-Carvajal (2008), reportó el diseño y preparación de materiales estructurados y porosos a partir de quitosano y de alcohol polivinílico para la liberación de fármacos, mediante la aplicación del proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo (metodología ISISA), el cual permitió producir soportes tridimensionales de porosidad controlada, interconectada con microcanales y con una elevada área superficial, estos soportes llamados scaffolds (soportes tridimensionales o andamiajes) resultaron adecuados para su uso como sistemas de liberación de sustancias bioactivas y a la vez permitió controlar su velocidad de liberación.

Con relación al uso de los criogeles como adsorbentes en el ámbito ambiental, son pocos los trabajos que hacen referencia a ellos, entre los cuales se pueden mencionar el de Wang y Min (2006), en el que obtuvieron un criogel a partir de polivinil alcohol (PVA) e hidroxiapatita (HAP), el cual mostró canales de poros interconectados desde 0.1 μm hasta varios μm . También realizaron una evaluación de la adsorción del criogel como adsorbente de Cd^{2+} y observaron que los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, teniendo una capacidad máxima de adsorción de 53.3 mg/g.

Wang y Min (2007), en una continuación del trabajo antes mencionado, realizaron experimentos de adsorción de Cd^{2+} con el criogel PVA/HAP, considerando la influencia de los siguientes parámetros en la adsorción: el uso o no de la sonicación, el tiempo de adsorción, la concentración, la temperatura, el pH, y la relación de PVA/HAP p/p, se obtuvieron los siguientes resultados: la sonicación resultó buena para dispersar la hidroxiapatita, sin embargo hay poco efecto sobre la adsorción de Cd^{2+} . Por debajo de una concentración de 150 mg/L de Cd^{2+} , se podría remover de un 95 a un 98 % con el criogel. El modelo Langmuir es el que mejor ajusta la adsorción de Cd^{2+} a diferentes temperaturas. El proceso de

adsorción se confirmó que es endotérmico y que la adsorción de Cd^{2+} aumenta con la temperatura. Hay poca dependencia del pH en la adsorción de Cd^{2+} . A mayor proporción de PVA/HAP hubo una menor cantidad de Cd^{2+} adsorbido, debido a los aglomerados que bloqueaban los canales de los poros del criogel. La eliminación de Cd^{2+} se debió principalmente al intercambio de iones.

García-González *et al.*, (2011), sintetizaron un criogel a partir de quitosano y celulosa (Q-C), entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter mediante la metodología ISISA, fue evaluado como adsorbente de iones Cu^{2+} en soluciones acuosas. Obtuvieron como resultado que los datos al equilibrio ajustan mejor al modelo de Freundlich con una capacidad de adsorción de 23.76 mg/g. En su estudio trabajaron con un material sintetizado en condiciones establecidas, como una sola relación de homopolímeros, concentración de entrecruzante y velocidad de inmersión en el proceso criogénico, sin analizar cómo la variación de estas condiciones pudieran influir en la adsorción del Cu^{2+} .

Con base en los estudios anteriores, dado que los criogeles presentan en la actualidad una alternativa factible para ser utilizados como adsorbentes de iones metálicos presentes en agua y en particular al ser sintetizados con biopolímeros como el quitosano y celulosa, en este trabajo se propuso sintetizar un criogel a partir de quitosano y celulosa (Q-C), a partir del trabajo realizado por García-González *et al.*, (2011) para hacer una optimización en la síntesis del material y evaluar su capacidad de adsorción de iones metálicos Cu^{2+} y Cd^{2+} en soluciones acuosas.

Capítulo II Justificación, Hipotesis y Objetivos

2.1. JUSTIFICACIÓN

La contaminación de los recursos del agua, tanto superficiales como subterráneos, constituye uno de los principales problemas ambientales en México. Durante muchos años, las aguas superficiales como los ríos, arroyos, lagos y estuarios, se emplearon como vehículo para eliminar toda clase de desechos y no se tenía suficiente conocimiento sobre el impacto que estos contaminantes podrían tener sobre los ecosistemas y la salud humana. La calidad del agua es un factor determinante en la salud de la población, debido a que la presencia de contaminantes ocasionales han provocado epidemias de enfermedades virales o bacteriales. Los contaminantes más frecuentes del agua son, materia orgánica, microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, metales pesados, plaguicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos (Martínez, 2008).

En el caso particular del hombre, cuando entra en contacto con metales pesados como el cadmio y el cobre, generalmente por ingestión de alimentos o por inhalación, puede padecer diversos problemas de salud, debido a los efectos tóxicos que poseen; la magnitud de este problema ha ido creciendo, dando lugar a la promulgación de un marco legal cada vez más amplio y restrictivo que promueve el desarrollo de tecnologías cada vez más limpias y que limita la cantidad de metales pesados que se pueden verter al ambiente, especialmente a medios acuáticos, ya que el incremento de su concentración se ha atribuido principalmente a actividades industriales y agrícolas (Justi *et al.*, 2005; Prasad y Sexena, 2002).

México es un país con recursos naturales y de gran potencial productivo, en los últimos años, se ha intensificado la agricultura y también ha tenido lugar un importante desarrollo industrial, por lo que se han generado investigaciones en torno a la problemática de la contaminación ambiental que de estas actividades

antropogénicas se tiene en diferentes regiones de la República Mexicana, ocasionada principalmente por los lixiviados, plaguicidas, fertilizantes y metales pesados, entre otros. Las principales fuentes de generación provienen de compañías mineras, manufactureras y petroleras. La mayoría de las instalaciones manufactureras están ubicadas en la frontera como Baja California y Chihuahua, en la zona norte, Nuevo León y Tamaulipas y en el centro del país, principalmente Distrito Federal y Estado de México, por lo que se tiene evidencia de que descargan importantes cantidades de metales pesados como arsénico, mercurio, plomo, cadmio y cobre, caso de los ríos Bravo y Lerma, lo que ha provocado mortandad de biota y efectos nocivos en el ser humano, debido a que las aguas de estos ríos son utilizadas para la pesca y riego agrícola. En el caso del río Lerma, desde 1993 se han realizado estudios por la Red Nacional de Monitoreo de la Secretaría de Ecología del Estado de México, estableciendo de que la calidad de su agua es de alta contaminación, principalmente el tramo comprendido entre la carretera México-Toluca y la presa José Antonio Alzate (Martínez, 2008).

2.2. HIPÓTESIS.

El criogel sintetizado de quitosano y celulosa tendrá la capacidad de adsorber los iones Cd^{+2} y Cu^{+2} disueltos en agua.

2.3. OBJETIVO GENERAL.

Estudiar la capacidad de adsorción de Cd^{+2} y Cu^{+2} en soluciones acuosas mediante un criogel sintetizado a partir de quitosano-celulosa.

2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar criogeles a partir de quitosano, celulosa y etilenglicol diglicidil éter como agente entrecruzante, variando la relación entre los homopolímeros y la velocidad de inmersión en el proceso criogénico.
- Caracterizar los criogeles obtenidos a través de pruebas de solubilidad y determinación del porcentaje de hidratación, así como con técnicas analíticas como FTIR-ATR, MEB-EDS, BET y potencial Z.
- Realizar estudios de cinética de adsorción de Cu^{+2} con los criogeles sintetizados, en un sistema en lotes, para seleccionar el que presente el valor más alto de capacidad de adsorción (q_e), a un solo valor de pH, temperatura y concentración inicial del ión metálico.
- Realizar estudios de cinética de adsorción de Cd^{+2} y Cu^{+2} en lotes, de manera independiente con el criogel seleccionado, variando la temperatura y la concentración inicial del ión metálico.
- Evaluar el ajuste de los datos cinéticos obtenidos a los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y Elovich.
- Realizar estudios de isotermas de adsorción de Cd^{+2} y Cu^{+2} en lotes, de manera independiente, a diferentes temperaturas.

- Evaluar el ajuste de los datos obtenidos de los estudios de isoterma a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Capítulo II Metodología

3.1 Materiales.

Se utilizó quitosano (grado industrial) con grado de desacetilación del 68% de América Alimentos Ingredientes Funcionales. Celulosa micro granular grado analítico de Sigma-Aldrich, como agente entrecruzante etilenglicol diglicidil éter (EGDE) grado industrial de Tokyo Chemical Industry Co. LTD, ácido acético glacial grado analítico (99.7%) de Fermont. CuSO_4 y CdSO_4 anhidro grado analítico (99 %) de Fermont, agua desionizada (DI), proporcionada por un desionizador Elix 5 Millipore y nitrógeno líquido de Cryoinfra

3.2 Síntesis del criogel quitosano celulosa (Q-C)

Para este procedimiento fueron necesarias dos etapas, en la primera fue sintetizado un gel acuoso denominado “gel acuoso Q-C” y en la segunda, el gel acuoso se llevó al procedimiento ISISA, finalmente se obtuvieron criogeles Q-C en forma de monolitos.

Para la síntesis del gel acuoso Q-C se partió de 100 mL de una solución de Q al 3 % en peso en ácido acético 0.4 M , a la cual se agregó una cantidad de celulosa microgranular que mantuviera una relación 1: 1, y 1:0.5 con el quitosano y se agitó a 250 rpm, 25 °C y durante 24 horas, enseguida se entrecruzó con etilenglicol diglicidil éter en dos niveles de entrecruzamiento al 1.0 y 0.5 % en peso con agitación moderada, 65 °C y durante 6 horas.

Para realizar el proceso criogénico ISISA, el gel polimérico Q-C se recolectó en jeringas (previamente ranuradas) de 1 mL (29GX13mm), se sumergieron unidireccionalmente en un baño criogénico de nitrógeno líquido (-196 °C) a velocidades de 6.0 y 3.0 mm/min (ver Figura 3). Las muestras congeladas fueron fracturadas para obtener piezas de 1.5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro. Finalmente los monolitos congelados se secaron por liofilización en un equipo

CRIST BETA 2-8 LD en condiciones de vacío de a .018 mbar, -85 °C, durante 17 horas, Los criogeles se identificaron como Q-C1, Q-C2, Q-C3, Q-C4, Q-C5, Q-C6, Q-C7 y Q-C8, según se muestra en la Tabla 2.

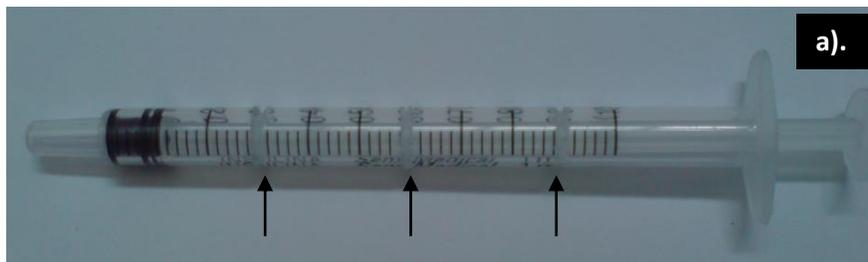


Figura 3. Síntesis de criogeles Q-C. a). Preparación de la geringa que contendrá el gel acuoso Q-C. b). Succión del gel acuoso Q-C. c). Inmersión en un baño criogénico de nitrógeno líquido (-196 °C).

Tabla 2. Parámetros para la síntesis de criogeles Q-C.

% Q	Relación de polímeros	EGDE	Velocidad de inmersión mm/min	Nomenclatura
3.0	1:1	1.0	3.0	Q-C 1
3.0	1:1	1.0	6.0	Q-C 2
3.0	1:1	0.5	3.0	Q-C 3
3.0	1:1	0.5	6.0	Q-C 4
3.0	1:0.5	1.0	3.0	Q-C 5
3.0	1:0.5	1.0	6.0	Q-C 6
3.0	1:0.5	0.5	3.0	Q-C 7
3.0	1:0.5	0.5	6.0	Q-C 8

Los criogeles Q-C obtenidos fueron lavados, para remover la fracción soluble del material criogénico como lo describen García-González *et al.*, (2014) con algunas modificaciones. El lavado consistió en hinchar el criogel en agua desionizada durante 24 h, enseguida se lavó con una solución de ácido acético 0.2 M durante 30 min, después se enjuagó tres veces con agua desionizada por 10 min y a continuación se lavó en una solución de NaOH 0.1M durante 3 h seguido por enjuagues de 10 min con esta misma solución. Finalmente enjuagó con agua

desionizada hasta que el pH de la solución de enjuague fuera igual que el pH del agua desionizada.

3.3 Caracterización del criogel Q-C.

La caracterización de cada uno de los criogeles Q-C permitió estudiar algunas de sus propiedades físicas, químicas y estructurales por medio de pruebas y técnicas de caracterización que permitieron conocer la solubilidad de los criogeles en medios acuosos, el porcentaje de hidratación, la morfología superficial, los grupos funcionales característicos, el área superficial y el potencial Z.

3.3.1. Prueba de solubilidad.

Esta prueba se realizó por triplicado con cada uno de los criogeles Q-C preparados, para lo cual, fueron colocándolos en vasos de precipitado con agua desionizada a valores diferentes de pH (3.0, 4.0, 5.0, 5.5, 6.0, 9.0, 11.0) durante 24 h, 25 °C y agitación de 150 rpm, estos valores de pH fueron verificados mediante el uso de un potenciómetro Thermo científico ORION 4 STAR, el ajuste a cada valor se hizo adicionando NaOH o HCl 0.1 y 1.0 M.

3.3.2. Porcentaje de hidratación.

El porcentaje de hidratación de cada criogel Q-C, se determinó a 25 °C y un pH de 6.0. Primero se registró el peso inicial de los monolitos, enseguida cada uno fue colocado en vasos de precipitado con agua desionizada al pH establecido (el ajuste se hizo con NaOH y HCl 0.1M) y se colocaron en agitación a 150 rpm. Las condiciones de temperatura y de agitación fueron controladas mediante el uso de un agitador de orbital Heidolph Unimax 1010 con control de temperatura. Los criogeles Q-C hinchados se pesaron a diferentes tiempos en un rango desde 5 hasta 225 min. Por último se calculó el porcentaje de hidratación para cada uno de los materiales criogénicos por medio de la siguiente ecuación:

$$W_p = \frac{Ph - P_s}{P_s} * 100 \quad (6)$$

Donde Ph es el peso húmedo del criogel, P_s es el peso seco del criogel y W_p es el porcentaje de hidratación del criogel. Finalmente, se trazó una gráfica de % de hidratación *versus* tiempo (min).

Para llevar a cabo las siguientes técnicas de caracterización los monolitos de los criogeles Q-C fueron lavados siguiendo el procedimiento de lavado mencionado en el apartado 3.2, después, fueron secados por liofilización durante 17 horas.

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS).

De los monolitos del criogel, se observaron cortes de sección transversal, perpendicular a la dirección de congelamiento y cortes longitudinales, paralelos a la dirección de congelamiento, en modo de bajo vacío con un voltaje de 15 Kv y una distancia de trabajo de 10 mm; las muestras se recubrieron con oro mediante un equipo de DENTON VACCUUM DESK II (140 segundos y 20 miliamperes). Las micrografías se obtuvieron en un equipo JEOL JSM-6610 acoplado a un sistema de micro análisis EDS (Electron Dispersive Spectroscopy).

3.3.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-ATR).

Se analizaron los monolitos de cada uno de los criogeles Q-C preparados, así como también sus precursores el quitosano y la celulosa. Los análisis se hicieron en un equipo Spectrum TM GX 2000 de Perkin Elmer mediante reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) en la región del infrarrojo de 4000 a 400 cm^{-1} con 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

3.3.5. Área específica (BET).

Para determinar el área específica de los criogel, Q-C se utilizó el método de BET (Brunauer, Emmett, y Teller) en un equipo Belsorp max de la marca Bel Japan inc., a una temperatura aproximada de -196°C y una presión de 0.05-0.3 atm.

3.3.6. Potencial Z.

Se determinó el potencial Z de cada criogel Q-C sintetizado en un equipo Zeta-Meter 3.0+. Se preparó una solución salina disolviendo NaCl en agua, se adicionaron 100 mg de cada criogel molido y se agitó por 10 min. En seguida se tomaron 5 muestras de 50 mL en vasos de precipitados y se les ajustó el valor de pH de 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 con ayuda de HCl de 0.1 a 1.0 M y NaOH de 0.1 a 1.0 M según correspondiera, finalmente se realizó la determinación del potencial Z. Las condiciones de operación del equipo fueron: 100 voltios, electrodos energizados, micrómetro ocular en escala completa. Se realizaron 14 lecturas por cada muestra.

3.4. Experimentos de adsorción

Se prepararon soluciones madre de 1000 mg/L de Cu^{2+} y Cd^{2+} usando reactivos grado analítico de las sales de cada metal. La solución madre fue diluida a las concentraciones requeridas en cada experimento. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en lotes, por triplicado a temperatura y agitación constante. Una cantidad de criogel Q-C se introdujo en frascos de vidrio que contenían la solución del metal en estudio, El pH de las disoluciones fue ajustado por adición de HCl o NaOH 0.1 M. Finalizado el tiempo de contacto entre el criogel Q-C y la solución, se filtró la mezcla, el filtrado se conservó con HNO_3 a pH menor que 2 en refrigeración, este procedimiento de preservación se realizó con todas las

muestra, finalmente se le analizó por espectroscopia de adsorción atómica en un equipo Perkin Elmer AA 3000. La capacidad de adsorción de los biosorbentes, q , se obtuvo mediante la ecuación de balance de masas del proceso en el estado de equilibrio, como indica la ecuación:

$$q = \frac{V \times (c_0 - c_{eq})}{m} \quad (7)$$

Donde q es la capacidad de adsorción, mg/g, C_{eq} la concentración del adsorbato en el equilibrio en mg/L, C_0 la concentración inicial del adsorbato en mg/L, g es la masa de adsorbente en g y V corresponde al volumen de la solución en L.

3.4.1. Efecto del pH inicial en la adsorción de Cd^{2+} .

A Partir de la solución madre, se preparó una solución de 20 mg/L de Cd^{2+} , se colocó en frascos de vidrio y se ajustó el valor de pH a 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, después se adicionó 4 mg de criogel Q-C 6 y se agitó a 200 rpm, 25 °C y 24 h.

3.4.2. Efecto de la variación de parámetros de síntesis de criogeles Q-C en la adsorción de Cu^{2+} en soluciones acuosas.

El procedimiento a continuación descrito se realizó con cada uno de los ocho criogeles Q-C de la Tabla 2.

Las cinéticas adsorción se llevaron a cabo, utilizando frascos de vidrio que contenían 20 mL de solución de Cu^{2+} con concentración de 20 mg/L y pH 5.5, en los que se adicionó 4 mg de criogel Q-C. Las muestras se agitaron a 200 rpm y 25 °C, desde 5 minutos hasta 72 horas, finalmente las muestras fueron filtradas, La concentración de Cu^{2+} se determinó por espectroscopia de absorción atómica.

Con el criogel que mostró mejores resultados para remover Cu^{2+} se realizaron cinéticas de adsorción variando la temperatura a 30, 40 y 50°C siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Los datos obtenidos fueron analizados utilizando modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. El mismo estudio fue realizado para remover iones de Cd^{2+} , en una mezcla de reacción de 4 mg del criogel Q-C 6 en 100 mL de la solución que contiene al Cd^{2+} en una concentración de 20 mg/L y pH 7, el tiempo de contacto fue desde 5 minutos hasta 60 horas.

3.4.3. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción son fundamentales en la comprensión del mecanismo de adsorción. Información importante respecto a cómo las moléculas de adsorbato se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida una vez que el estado de equilibrio se ha alcanzado, puede ser interpretada basado en la isoterma de adsorción. Por lo que para el estudio de equilibrio de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C 6 se realizaron experimentos de adsorción en soluciones con concentraciones de Cu^{2+} que van desde 1 hasta 160 mg/L, pH 5.5, temperaturas de 30, 40 y 50°C y durante 24 horas. El análisis de los datos obtenidos se llevó a cabo utilizando modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. Este estudio también se realizó para la remoción de Cd^{2+} en el equilibrio, en soluciones de concentración desde 2.5 a 1000 mg/L, pH 7 y 48 horas.

Capítulo IV Resultados y discusión

4.1. Síntesis del criogel Q-C.

Por medio de un proceso criogénico con congelamiento unidireccional controlado y a partir de geles acuosos de los biopolímeros quitosano y celulosa entrecruzados con etilen glicol diglicidil éter, se obtuvieron ocho materiales criogénicos en forma de monolitos, denominados criogeles Q-C; cada uno de estos criogeles fueron sintetizados variando parámetros como la relación de biopolímeros, la cantidad de entrecruzante y la velocidad de inmersión según se describió en la Tabla 1. En la Figura 4, se muestra a los criogeles Q-C en forma de monolitos con una apariencia física idéntica a simple vista, son de color blanco, textura lisa y esponjosa y adquirieron la forma del recipiente que los contenía.



Figura 4. Criogeles Q-C obtenidos a partir de quitosano y celulosa después de un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo.

4.2 Caracterización

4.2.1. Prueba de solubilidad.

Los resultados de esta prueba permitieron verificar que los criogeles de Q-C tienen un alto carácter hidrofílico, y que a pesar de esta característica, los criogeles Q-C se mantienen insolubles en soluciones acuosas con un rango de pH desde 2 hasta 13, sin afectar la estabilidad física o química de los monolitos, con lo cual se infiere que estos materiales tienen interacciones intermoleculares que permiten mantener un estado de equilibrio entre la entrada del disolvente y la fuerza de los enlaces que se formaron en el criogel Q-C, debido al entrecruzamiento con el etilen glicol diglicidil éter (García-González *et al.*, 2014) y, a que la adición de la celulosa en el quitosano mejora la resistencia mecánica del material (Li y Bai, 2005) en la Figura 5 se observa monolitos del criogel Q-C sin hidratar y después de ésta prueba.

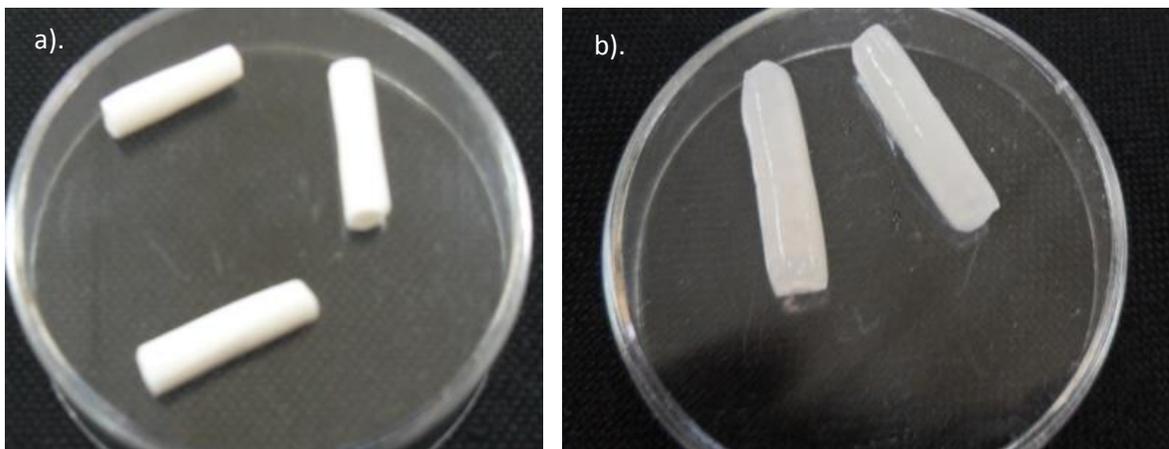


Figura 5. Criogeles Q-C a). Liofilizados, b). Después de la prueba de solubilidad.

4.2.2. Porcentaje de hidratación.

La densidad de entrecruzamiento es posiblemente la magnitud que más controla el porcentaje de hidratación del criogel Q-C. Cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento menor es la distancia entre los puntos entrecruzados, lo que provoca un aumento en la resistencia de los enlaces al alargamiento antes de romperse, esto reduce la cantidad de disolvente que puede retener y también la velocidad con la que el disolvente penetra la red polimérica (Katime *et al.*, 2003). La Tabla 1 indica que se prepararon 8 criogeles Q-C variando la cantidad de polímeros, de entrecruzante y la velocidad de inmersión durante el proceso criogénico; estos materiales son hidrófilos como consecuencia del uso del quitosano, pero que al combinarlo con la celulosa (polímero hidrófobo) y al entrecruzarlo con el etilen glicol diglicidil éter, se obtuvo un material consistente, estable e insoluble en agua. Lo anterior permitió continuar con los estudios de cinéticas de hidratación para cada uno de los criogeles preparados, como se puede observar en la Figura 6, hay tres grupos representativos. En el primer grupo se encuentran los criogeles Q-C 1 y Q-C 2 que en su preparación sólo la velocidad de inmersión es diferente, se observa que el criogel Q-C 2 hincho 400 % más que el criogel Q-C 1, lo que indica que la velocidad de inmersión afecta al porcentaje de hidratación. En el segundo grupo se encuentra el criogel Q-C 6 y Q-C 5 preparados con la mitad de la celulosa del grupo 1, nivel de entrecruzamiento 1% y velocidad de inmersión 6 y 3 mm/min respectivamente alcanzando 4500 % de hidratación; y también el criogel Q-C 4 y Q-C 7 preparados con una relación de polímeros 1:1 y 1:0.5 respectivamente, con 1.0 y 0.5 % de entrecruzante y una velocidad de inmersión de 6 y 3 mm/min respectivamente, alcanzando 5500 % de hidratación. En el tercer grupo se observa a los criogeles Q-C 3 y Q-C 8 que fueron preparados con una relación de polímeros 1:1 y 1:0.5 respectivamente, con 0.5 % de entrecruzante y una velocidad de inmersión de 3 y 6 mm/min respectivamente, alcanzando 8000 % de hidratación. Por lo tanto para el criogel que se preparó con menor cantidad de celulosa y entrecruzante el porcentaje de hidratación fue mayor, debido a que la red tridimensional del criogel tuvo una menor densidad de entrecruzamiento, el criogel mejoró su capacidad de elongación y la celulosa ejerció un menor efecto hidrófobo, lo cual contribuyó a

que el disolvente penetrara con mayor facilidad a la estructura porosa del criogel aumentando el porcentaje de hidratación. La velocidad de inmersión tiene un efecto menor en el porcentaje de hidratación de los criogeles Q-C.

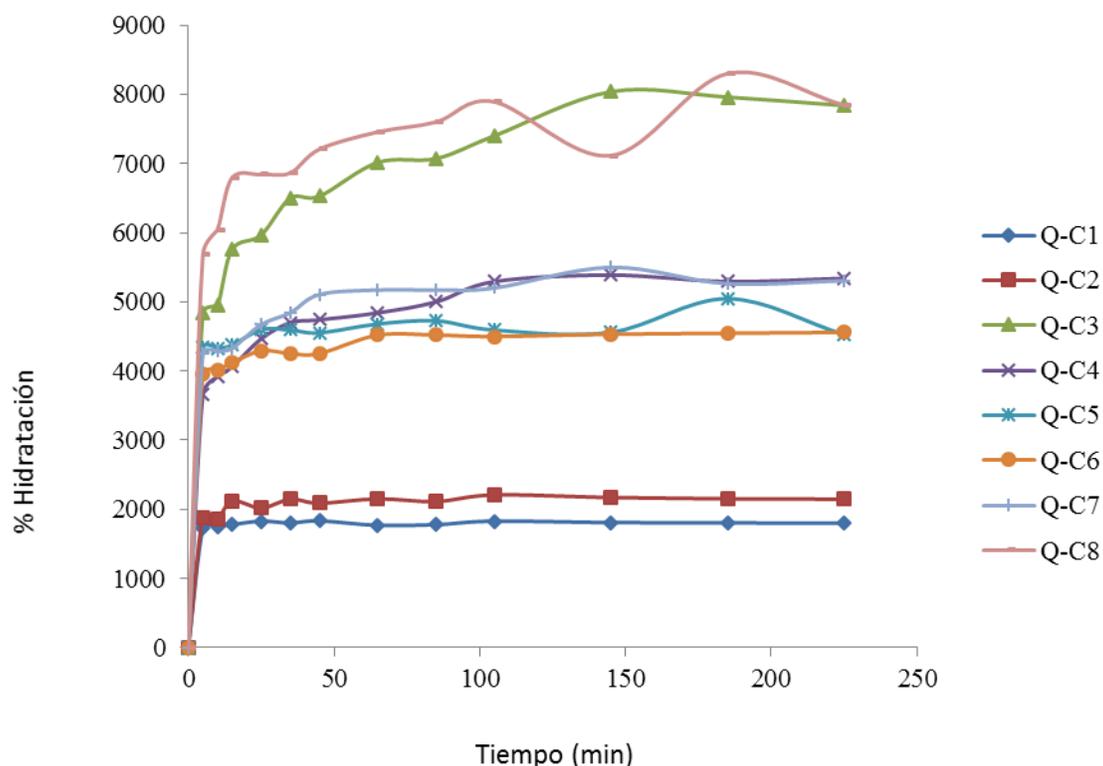


Figura 6. Cinéticas de hidratación de los criogeles Q-C.

4.2.3. Caracterización morfológica.

A continuación se analiza la morfología de las materias primas utilizadas en la síntesis de los criogeles Q-C. La celulosa de Sigma Aldrich, está formada por partículas con estructuras en forma de placas que miden desde 1.7 x 4.6 hasta 31.2 x 51.6 μm y mayoritariamente por partículas con estructura de forma cilíndrica que miden desde 0.6 x 0.5 hasta 95.0 x 14.6 μm con las terminaciones de los cilindros amorfas, sin embargo, predomina un tamaño de partícula medio de 9.0 x 17.0 μm . En la Figura 7 se muestran estas características morfológicas de la

celulosa. También se realizó un estudio de microanálisis elemental mediante EDS, en el que se obtuvo como resultado que la celulosa microgranular esta formada por 50.72 % en peso de C y 48.78% en peso de O.

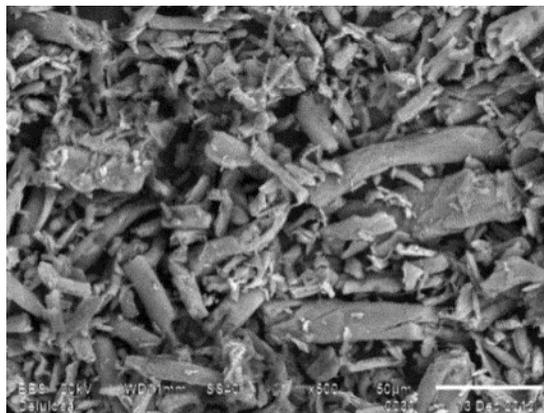


Figura 7. Micrografía de la celulosa micro granular de Sigma Aldrich a 500X.

En la Figura 8 se muestra el quitosano utilizado en la síntesis del criogel, donde se observa una morfología uniforme con partículas que van desde 4 hasta 105 μm , aunque predominan mayoritariamente las que miden desde 25 hasta los 60 μm . Para el quitosano se realizó un microanálisis puntual por EDS del cual se obtuvieron los siguientes resultados promedios de 54.95 % en peso de C, 44.50% en peso de O, 0.27% en peso de Na y 0.43 % en peso de Cl.

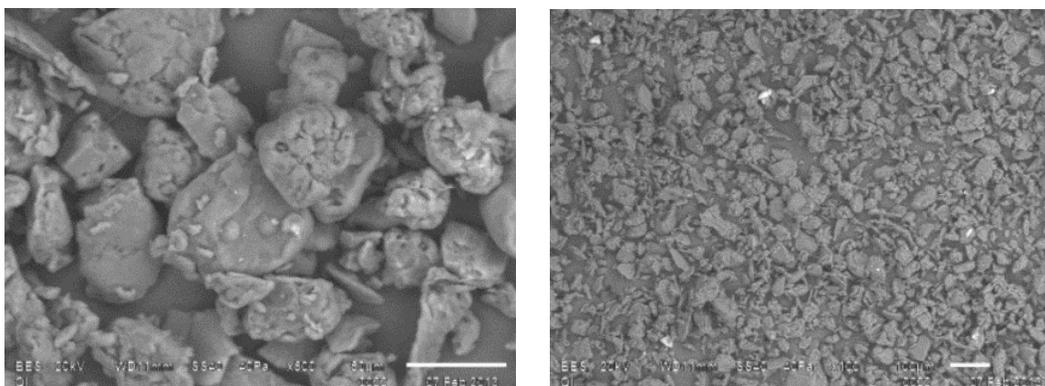


Figura 8. Micrografías del quitosano a 500X y 100X.

Utilizando la técnica de la MEB se analizó algunas de las características morfológicas y estructurales de los criogeles Q-C tales como la morfología del poro, el tamaño promedio del poro y la conectividad de los poros. Según Gun'Ko *et al.*, (2013) el tamaño de poro en criogeles puede variar desde la nanoescala ($0.4\text{nm} < d_{\text{nano}} < 100\text{nm}$) a la microescala ($0.1\mu\text{m} < d_{\mu\text{m}} < 100\mu\text{m}$) y macroescala ($d_{\text{macro}} > 100\mu\text{m}$). La caracterización de la textura del criogel, debido a su naturaleza lisa, esponjosa y de fuerte hidratación se llevó a cabo solo a nivel cualitativo incluyendo imágenes microscópicas de los criogeles Q-C liofilizados con la estimación del tamaño de poro mediante el análisis de imágenes (Liu *et al.*, 2011; Kudaibergenov *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012).

Para obtener las imágenes microscópicas de los criogeles Q-C, muestras de cada criogel fueron lavadas como se indicó en la sección 3.2 y liofilizadas durante un largo periodo de tiempo, después mediante congelación de los criogeles liofilizados en nitrógeno líquido (-196°C) se hicieron crio-fracturas para obtener una superficie recién cortada (Loo *et al.* ., 2013; Gun'ko *et al.*, 2013, García-González *et al.*, 2014), después las muestras se montaron en porta muestras metálicos sobre una cinta adhesiva de carbono y se recubrieron por deposición con oro y se examinaron mediante MEB. A continuación en la Figura 9 se muestran micrografías en las que se observa la morfología característica de cada uno de los criogeles Q-C; estas imágenes corresponden a crio-fracturas transversales, es decir, fracturas perpendiculares a la dirección del frente de congelamiento, se observó una morfología microporosa con poros abiertos e interconectados, también se observaron cortes longitudinales de los criogeles Q-C, que muestran canales paralelos de poros interconectados, alineados en la dirección del avance del congelamiento con lo que se confirma una interconectividad entre los poros. Mediante el análisis de las micrografías se determinó el promedio del tamaño de poro para cada criogel, los resultados se muestran en la Figura 10.

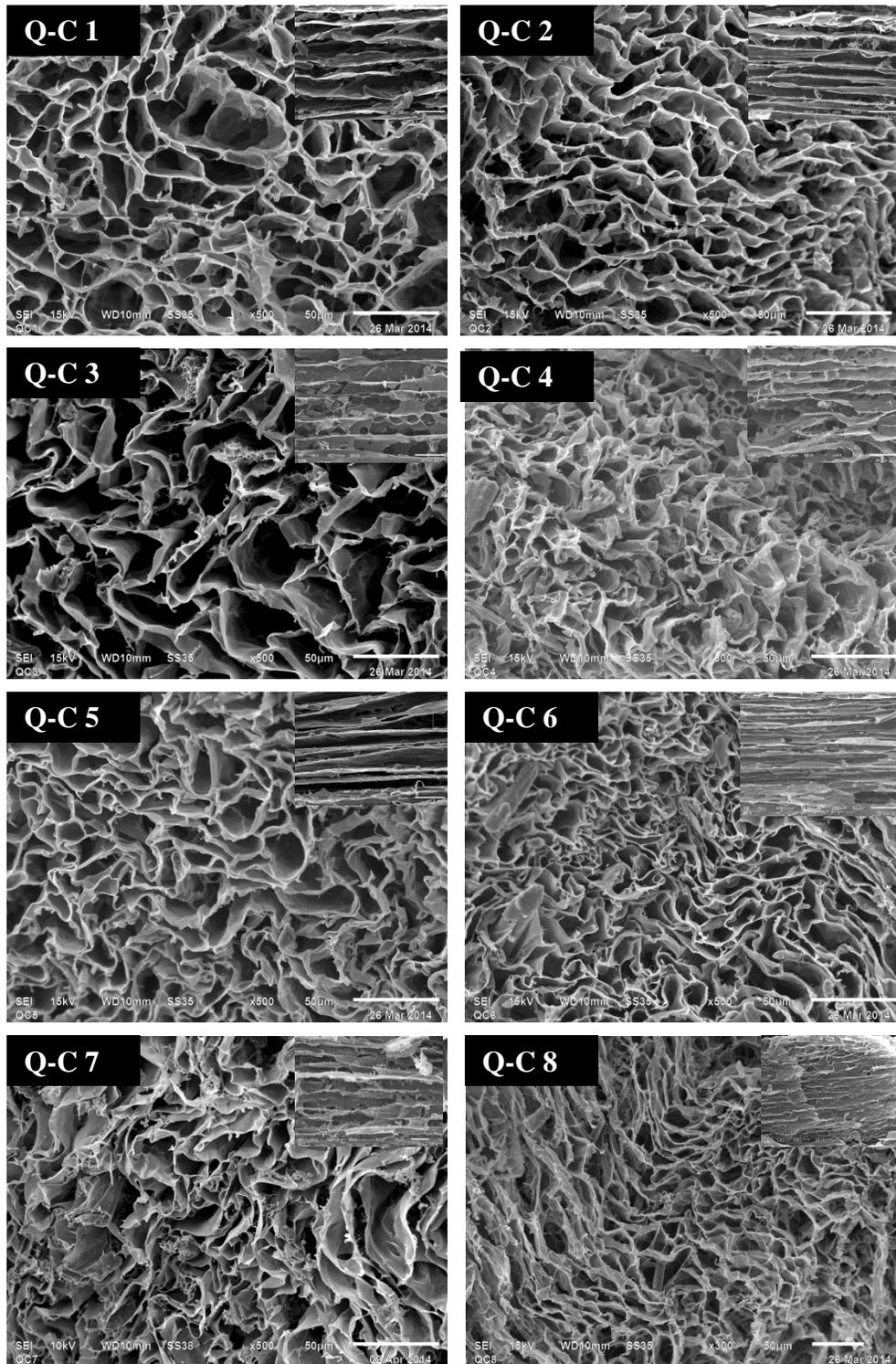


Figura 9. Micrografías de los ocho criogel de Q-C. Se observa corte transversal y en la esquina superior derecha de cada micrografía el corte longitudinal.

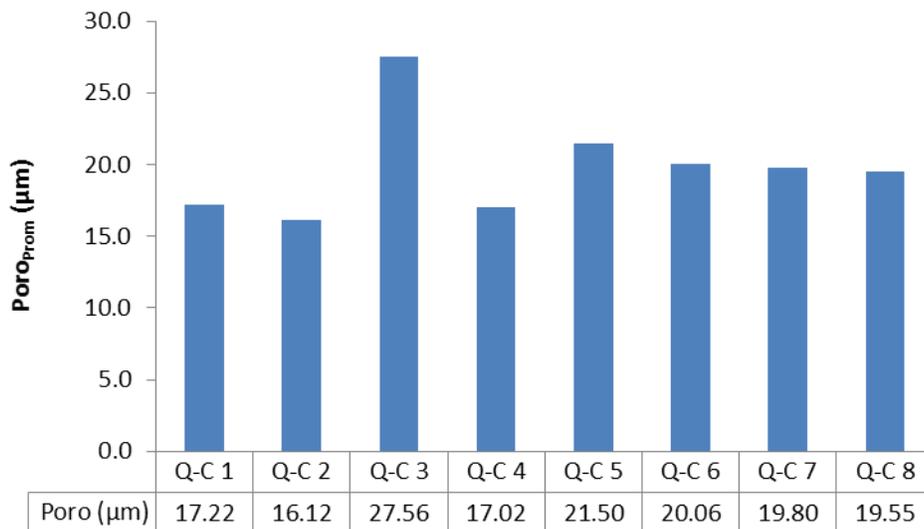


Figura 10. Tamaño de poro promedio de cada uno de los criogeles Q-C preparados

La formación de poros se da mediante un agente porógeno, en los criogeles, el agente porógeno es el hielo cristalino, que se forma cuando la suspensión acuosa denominada gel acuoso de Q-C es congelada de manera controlada a temperaturas criogénicas y velocidad de inmersión baja, provocando que los solutos inicialmente dispersos en el medio acuoso sean exudados hacia las fronteras entre cristales adyacentes, formando una matriz alrededor de ellos (Deville *et al.*, 2007). Parámetros tales como la concentración de la disolución, peso molecular de los solutos, velocidad del frente de congelamiento y la velocidad de inmersión afectan la morfología final del criogel (Quintero *et al.*, 2013). La MEB requiere que la muestra de criogel este completamente seca y dado que el criogel Q-C fue previamente lavado para eliminar la fracción soluble, al secarlo por liofilización, se dió lugar a cambios estructurales en la morfología, Sin embargo, se observa como fue afectada por la variación en la concentración de los polímeros quitosano y celulosa y también por la velocidad de inmersión. Los criogeles Q-C 1, 3, 5 y 7 que fueron preparados a una velocidad de 3 mm/min mostraron un tamaño de poro mayor que los criogeles Q-C 2, 4, 6 y 8 que fueron

preparados a 6 mm/min, la variable que más influyó en el tamaño de poro del criogel fue la tasa de congelamiento, de manera que incrementar la velocidad de congelación promueve la formación de una microestructura más fina y la reducción de este parámetro promueve la formación de poros más grandes (Quintero *et al.*, 2013; Deville *et al.*, 2006). La micro estructura también puede ser modificada variando la concentración del gel acuoso inicial de los polímeros Q-C, por lo que la porosidad final del criogel está directamente relacionada con el volumen de agua en la suspensión (Deville *et al.*, 2006). En la Figura 11 se muestra la variación en cuanto al grosor de las paredes de los criogeles Q-C, en donde se observa que en los criogeles que contienen una menor cantidad de polímeros el grosor de la pared también es menor. La Tabla 2 indica que que los monolitos Q-C 5, 6, 7 y 8 fueron preparados con una menor relación de polímeros Q y C.

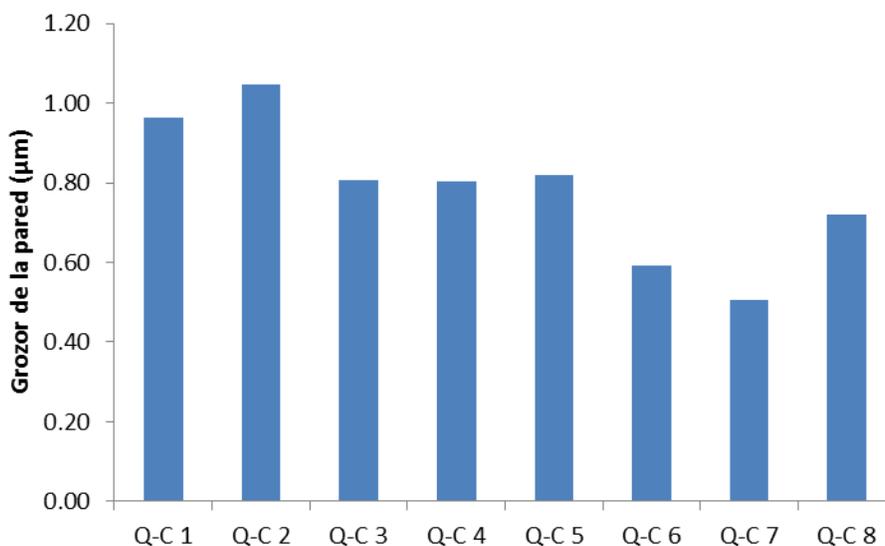


Figura 11. Variación del grosor de las paredes de los criogeles Q-C.

4.2.4. Caracterización mediante FTIR-ATR.

Para comprender la formación del criogel Q-C, se hizo una comparación de los espectros FTIR-ATR de las materias primas y de los crogeles Q-C; en la Figura 12 se presentan los espectros del quitosano y celulosa, donde se observan bandas

ubicadas a 3382 y 3332 cm^{-1} que se asignaron a vibraciones de estiramiento del grupo $-\text{OH}$, las cuales se desplazaron a 3343 cm^{-1} en los espectros FTIR-ATR de los criogeles Q-C, este hecho indica que fuertes enlaces intermoleculares de H entre el Q y C en los criogeles de Q-C. Del espectro obtenido para el quitosano, las bandas localizadas en 3308 cm^{-1} se asignó a una vibración de estiramiento del grupo N-H a 1660 cm^{-1} correspondiente a una amida I y en 1588 cm^{-1} se asignó a una vibración de flexión del $-\text{HN}$ en $-\text{NH}_2$ correspondiente a una amida II (Sum *et al.*, 2009), estas bandas también se observan en los criogeles Q-C, sin embargo, estas bandas relacionadas con el grupo amina se debilitaron después del entrecruzamiento con el EGDE, lo que sugiere que la reticulación se llevó a cabo entre los grupos amino, el carbono e hidroxilo (Li y Bai, 2005). Las bandas localizadas a 1155 y 1050 cm^{-1} correspondientes a los diferentes grupos $-\text{C}-\text{O}$ del carbón anomérico se observan con un ligero desplazamiento en los criogeles Q-C, lo que indica una mayor presencia de estos enlaces por la celulosa.

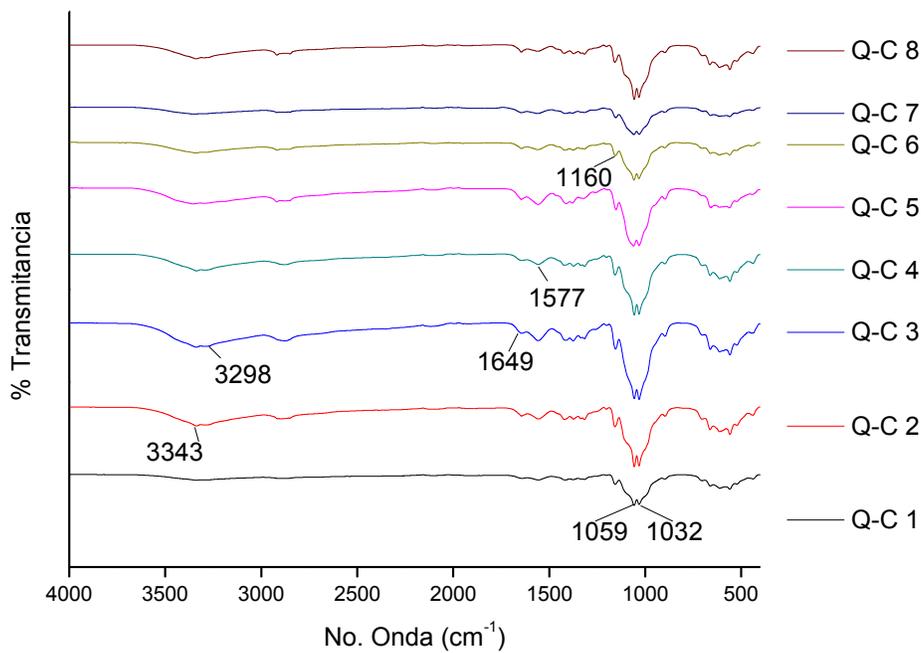
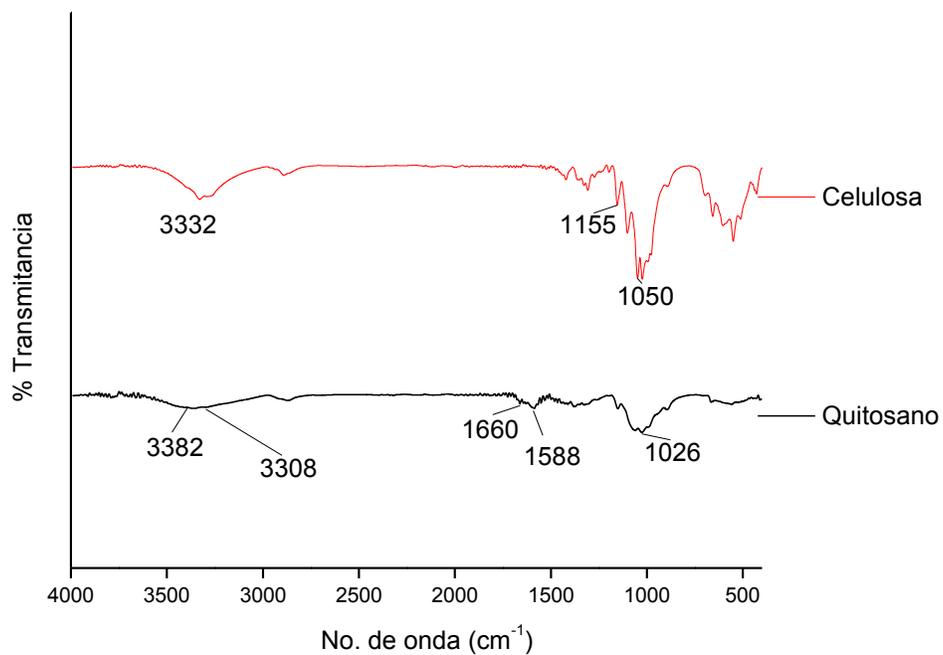


Figura 12. Espectros de FTIR_ATR de la celulosa, quitosano, y de los ocho criogeles Q-C preparados

4.2.5. Potencial Z.

En la Figura 13 se muestran valores de potencial Z de los criogeles Q-C en función del pH. Se observa que los grupos funcionales de carga catiónica promueven valores positivos de potencial Z, estos valores disminuyen de forma cuasilineal hasta pH 7 pero, siempre fueron positivos, los valores más grandes aparecen a valores de pH más bajo. Esta dependencia del pH se observa en superficies básicas, debido a la existencia de grupos amino en el criogel Q-C (Matsumoto *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008). Es decir, los grupos ionizables se encuentran protonados. Desde el punto de vista de interacción electrostática, se observa una disminución en los valores de potencial Z favorecida por el aumento de pH, esto indica un aumento en la presencia de cargas negativas debido a la desprotonación gradual de los grupos amino presentes en los criogeles Q-C. Resultados similares se observan en trabajos realizados por Li y Bai, (2005), Matsumoto *et al.*, (2007), Zhang *et al.*, (2008), García-González *et al.*, (2014) y se puede establecer que para compuestos de quitosano que en el intervalo de 0 a 8 se encuentra que el potencial Z es positivo y negativo para valores superiores a 9.

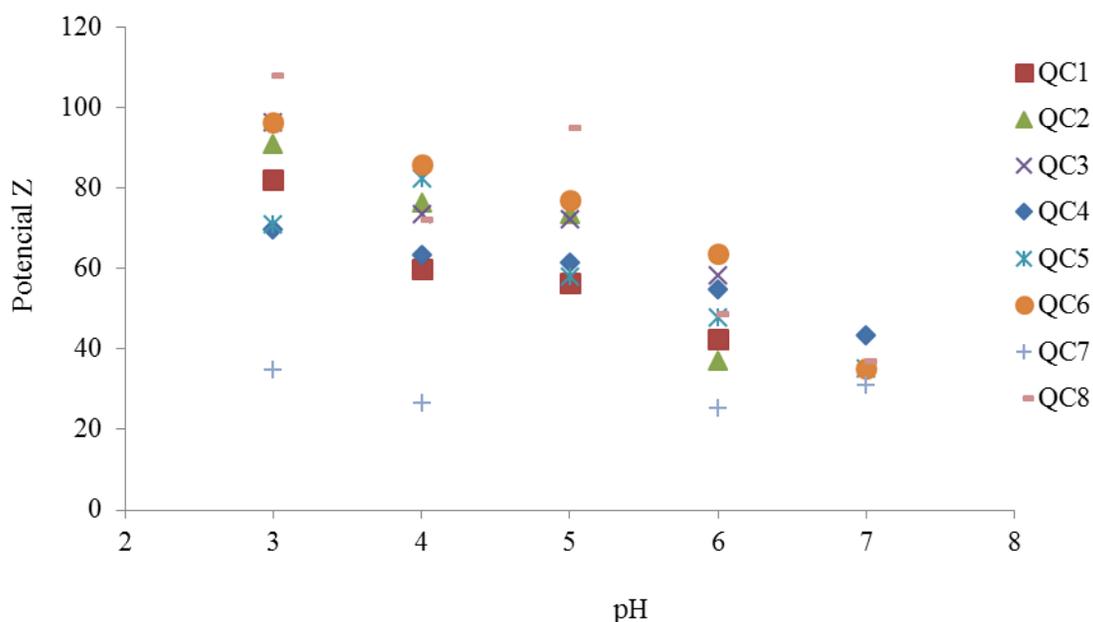


Figura 13. Valores de potencial Z a diferentes valores de pH, de los criogeles Q-C.

4.3. Experimentos de adsorción Cu^{2+} .

4.3.1 Cinéticas de adsorción de Cu^{2+} en los criogeles Q-C sintetizados.

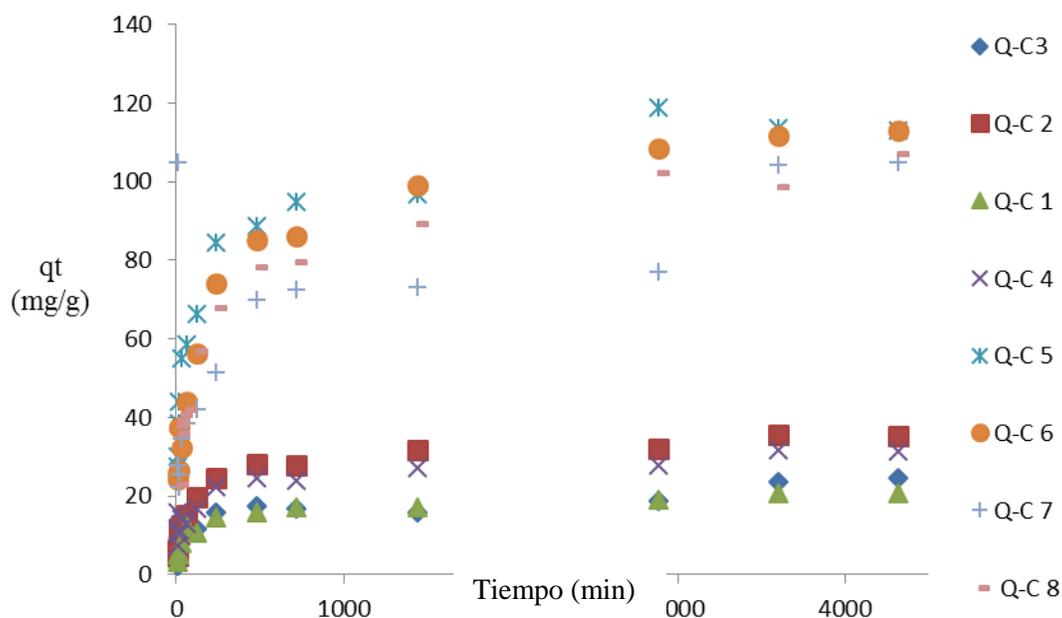


Figura 14. Cinéticas de adsorción de Cu^{2+} a 25°C en los criogeles Q-C.

En la Figura 14 se observa rápida adsorción de Cu^{2+} durante los primeros 240 minutos, después, los criogeles que se prepararon con una relación de polímeros Q-C 1:1 mantuvieron una capacidad de adsorción casi constante durante las 72 horas del experimento. Los criogeles se pueden citar en orden decreciente de la capacidad de adsorción como Q-C 2 > Q-C 4 > Q-C 1 > Q-C 3, con una capacidad de adsorción máxima de 31.3 mg/g que corresponde al criogel Q-C 2; los criogeles preparados con una relación de Q y C 1:0.5 continuaron adsorbiendo iones de Cu^{2+} en el siguiente orden Q-C 5 > Q-C 6 > Q-C 8 > Q-C 7, la capacidad de adsorción máxima fue de 118.7 mg/g que corresponde al criogel Q-C 5. Los criogeles Q-C preparados con menor cantidad de celulosa son los que mostraron capacidad de adsorción mayor, siendo el criogel Q-C 5 y Q-C 6 (sintetizados con los siguientes parámetros: relación de polímeros 1:0.5, 1 % de egde, velocidad de 3 y 6 mm/min, respectivamente) los que mejor adsorben el Cu^{2+} (ver Tabla 2). De

estos dos criogeles, la capacidad de adsorción del criogel Q-C 5 es ligeramente mayor que la del criogel Q-C 6, sin embargo, el criogel Q-C 6 fue considerado el mejor candidato para continuar con los experimentos de adsorción, debido a que en comparación con el criogel Q-C 5, durante el proceso de síntesis se obtiene a mayor velocidad.

4.3.2 Cinéticas de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C 6

En la Figura 15 se muestra la capacidad de adsorción del criogel Q-C6 (q_t) de Cu^{2+} a 30, 40 y 50°C y en función del tiempo; durante las primeras 4 horas se observa una rápida adsorción de Cu^{2+} , de los 1440 a los 3600 minutos se observa una casi estabilidad en la capacidad de adsorción, a los 2880 minutos (48 h) la capacidad de adsorción máxima fue 155.4 mg/g.

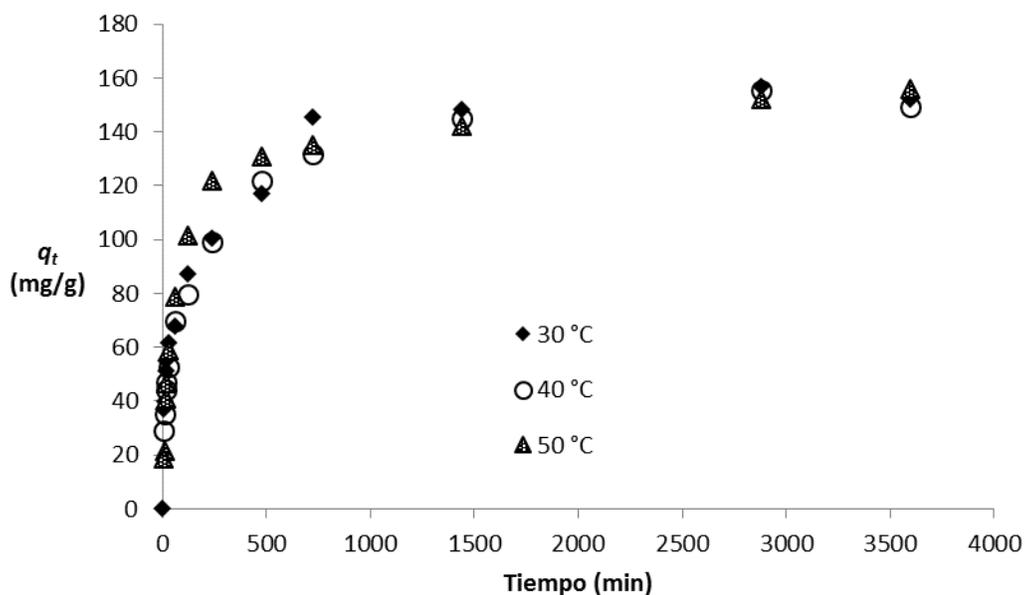


Figura 15. Cinéticas de adsorción de Cu^{2+} a 30, 40 y 50 °C en el criogel Q-C 6.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de los modelos cinéticos obtenidos a 30, 40 y 50°C; el coeficiente de correlación (R^2) del modelo de pseudo segundo

orden se observa con mayor valor, lo que evidencia un mejor ajuste. El modelo de pseudo segundo orden representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa sobre la superficie, por lo que el proceso de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C 6 puede ser descrito como quimisorción (Sakkayawong *et al.*, 2007; Uzun y Güzel 2005).

Tabla 3. Parámetros de modelos cinéticos.

		Cinéticas Cu^{2+}		
Modelo		30°C	40°C	50°C
Pseudo-primer Orden	K_1 (min^{-1})	0.002253	0.002303	0.005758
	q_e (mg/g)	98.22	101.0183	125.199
	R^2	0.9313	0.9833	0.9479
Pseudo-segundo Orden	K_2 (g/mg.min)	9.75×10^{-5}	8.84×10^{-5}	9.43×10^{-5}
	q_e (mg/g)	156.25	153.85	156.20
	R^2	0.9983	0.9983	0.9991
Elovich	A	4.4255	12.532	16.855
	B	8.7317	9.0447	8.8628
	R^2	0.9728	0.9855	0.9678

4.4. Experimentos e adsorción de Cd²⁺.

4.4.1. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cd²⁺ en el criogel Q-C 6

El valor de pH debe ser considerado porque afecta a las propiedades del adsorbente, es decir, afecta la ionización de los grupos funcionales en el biosorbente y también la solución que contiene el metal (28), por lo que conocer el comportamiento de ellos al variar el pH es importante para maximizar la remoción de metales pesados por el adsorbente.

En la Figura 16 se muestra la variación de la capacidad de adsorción a diferentes valores de pH para el criogel Q-C 6. La máxima capacidad de adsorción de ion cadmio tuvo lugar alrededor de pH 7 y disminuyó a cualquier lado de pH 7. El principal grupo funcional que está disponible como sitio activo en el criogel Q-C es el amino (-NH₂) con un Pka de 6.5 (Li y Bai 2005), lo que indica una carga positiva del biosorbente por debajo de este valor, lo que podría ser responsable de la disminución de la capacidad de adsorción del biosorbente. Los grupos amino libres (-NH₂) en el Q existen en equilibrio con el grupo amino protonado en una solución acuosa ácida.



A valores de pH bajos los protones ocupan la mayor parte de los sitios de adsorción en la superficie del biosorbente, lo que conduce a una menor adsorción del ion cadmio causada por repulsión electrostática (Mandala *et al.*, 2013). Cuando incrementa el pH los grupos amino son liberados de la protonación debido a la disminución en la concentración de iones hidrógeno que conduce a una disminución de la competición de H⁺ con el ion metálico por los sitios activos para la adsorción, así la capacidad de adsorción aumenta. Sin embargo la precipitación de Cd II podría hacer que la capacidad de adsorción disminuyera por encima de pH 7.5. Una tendencia similar fue reportada para la biosorción de Cd²⁺ en un biosorbente compuesto de quitosano (Mandala *et al.*, 20013), también en hidrogeles en forma de esferas de quitosano y celulosa (Li y Bai, 2005) y un compuesto de quitosano y celulosa (Sum *et al.*, 2009)

El cadmio en solución acuosa se hidroliza dependiendo del pH de la solución formando especies como Cd(OH)⁺, Cd(OH)₂, Cd(OH)₃, Según el diagrama de especiación, el Cd²⁺ es la especie predominante en la solución hasta un pH de 9. Por lo tanto el pH óptimo para realizar los experimentos de adsorción del ion cadmio en el biosorbente criogel Q-C fue de 7.

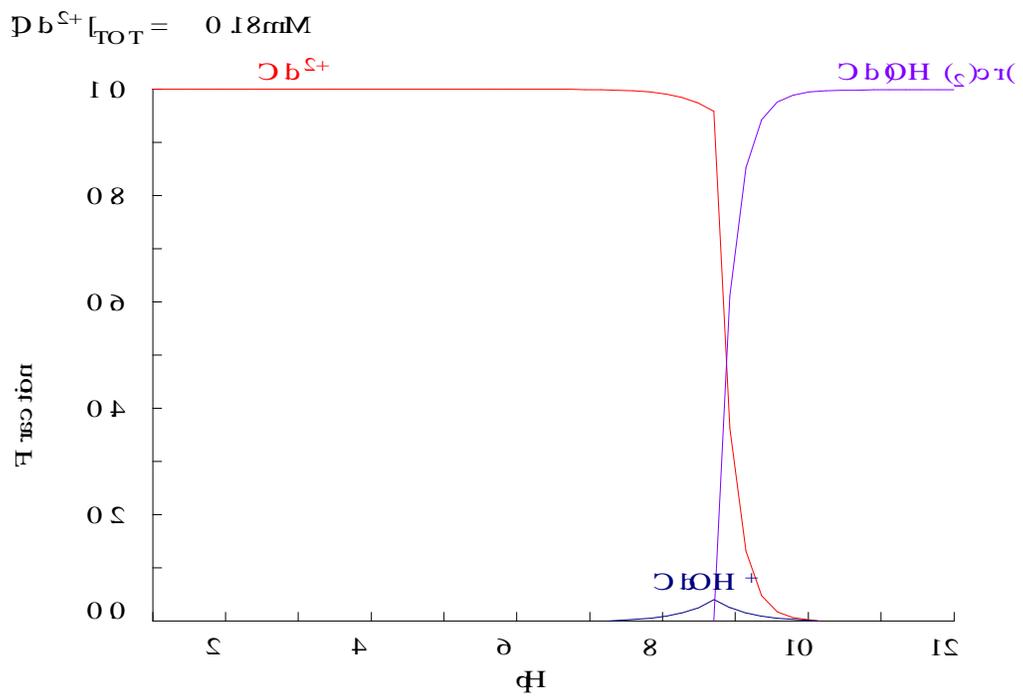
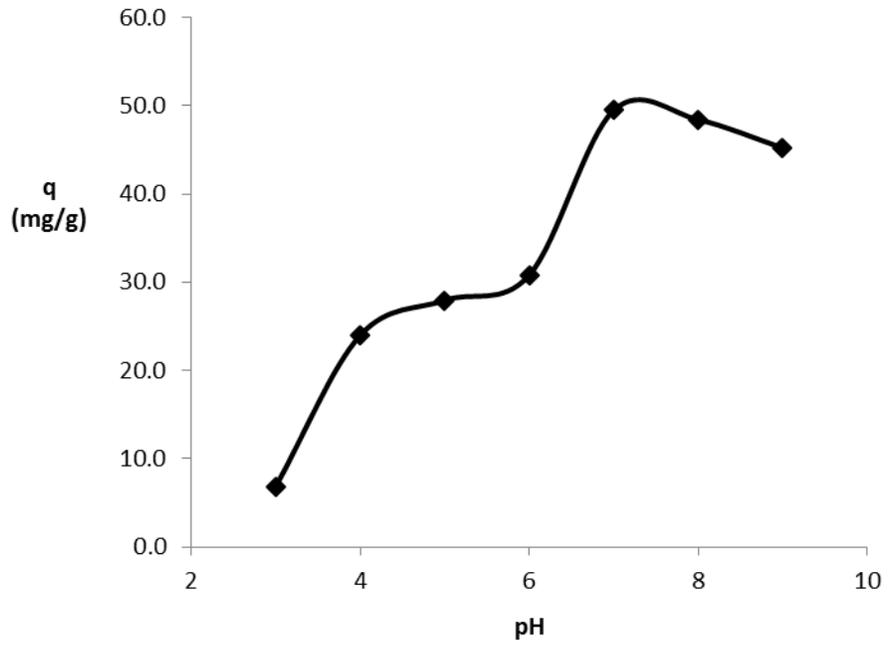


Figura 16. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los iones de Cd^{2+} en el criogel Q-C 6.

4.4.2. Cinéticas de adsorción de Cd²⁺ en el criogel Q-C 6.

En la Figura 17 se muestra la capacidad de adsorción del criogel Q-C 6 (q_t) de Cd²⁺ a 30, 40 y 50°C y en función del tiempo; durante las primeras 2 horas se observa una rápida adsorción de Cd²⁺, posteriormente, se aprecia una disminución en la velocidad de adsorción hasta alcanzar el equilibrio, este fenómeno se observó principalmente debido a la abundante disponibilidad de sitios de unión activa sobre la biomasa, y con la ocupación gradual de estos sitios, la adsorción se hizo menos eficiente en las etapas posteriores (Mandala *et al.*, 2013). De los 1440 a los 3600 minutos se observa un ligero aumento en la capacidad de adsorción y según la temperatura a la que se realizó el proceso de adsorción, es evidente que a medida que la temperatura aumenta de 30 a 40 y 50 °C la capacidad de adsorción también lo hace, observando un valor máximo de 10.0187, 11.6849 y 12.7175 mg/g respectivamente.

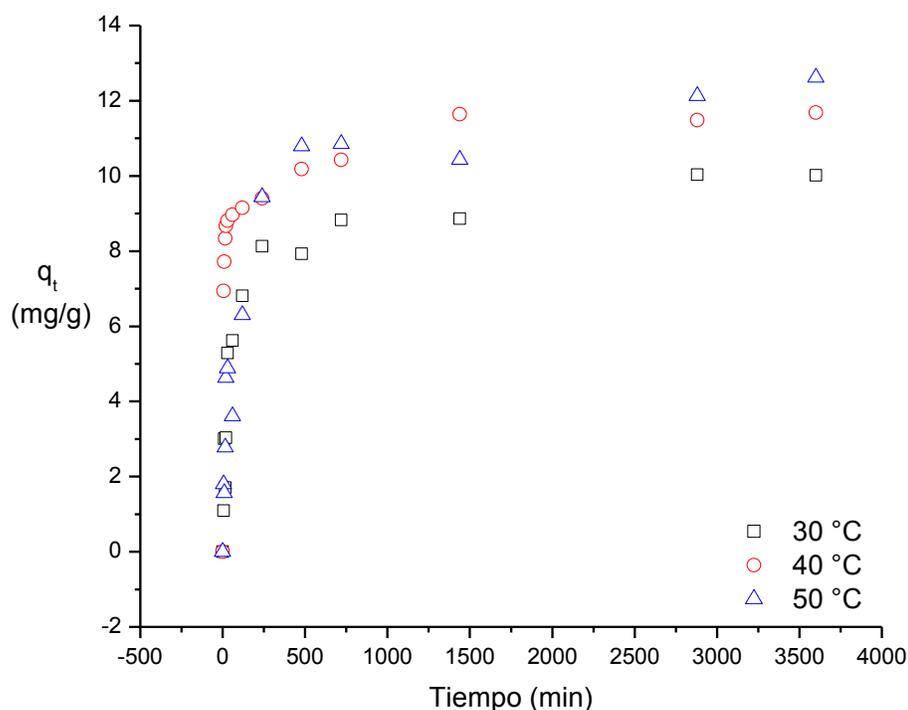


Figura 17. Cinéticas de adsorción de Cd²⁺ en el criogel Q-C 6.

Los datos experimentales fueron ajustados utilizando modelos cinéticos como el de Lagergren (pseudo primer orden), Ho (pseudo segundo orden) y Elovich. En la

Tabla 4 se muestran los parámetros de los modelos cinéticos obtenidos a 30, 40 y 50°C; el coeficiente de correlación (R^2) del modelo de pseudo segundo orden y Elovich se observa con mayor valor, lo que evidencia un mejor ajuste con estos modelos. El modelo de pseudo segundo orden representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa sobre la superficie, por lo que el proceso de adsorción de Cd^{2+} en el criogel Q-C 6 puede ser descrito como quimisorción (Mandala *et al.*, 2013; Masoud *et al.*, 2013).

T (°C)	$q_{e \text{ exp.}}$	Pseudo-primer-orden			Pseudo-segundo-orden			Elovich		
		$q_{e \text{ cal.}}$	K_1	r^2	$q_{e \text{ cal.}}$	$K_2 \times 10^{-3}$	r^2	a	b	r^2
30	8.90	8.8	0.02	0.93	9.4	2.8	0.963	0.96	.73	.947
40	10.4	10.1	0.16	.855	10.49	26.7	.924	0.83	1.51	0.988
50	10.9	11.2	0.01	.901	11.9	1.2	0.937	0.71	0.56	0.946

Tabla 4. Parámetros cinéticos de adsorción de Cd^{2+} en el criogel Q-C.

4.4.3. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} en el criogel Q-C 6.

Las isotermas de adsorción son la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en la fase sólida y su concentración en la fase líquida, a partir de las isotermas se puede obtener la capacidad máxima de adsorción. Estos datos proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente o la cantidad requerida para eliminar una masa unitaria de contaminante bajo las condiciones del sistema (Mandala *et al.*, 2013). En la figura 18 se muestran los resultados obtenidos del estudio de isotermas de adsorción de Cd^{2+} , donde se evidencia una capacidad de adsorción creciente en función del incremento de la concentración del contaminante de manera que no se alcanza un punto de saturación.

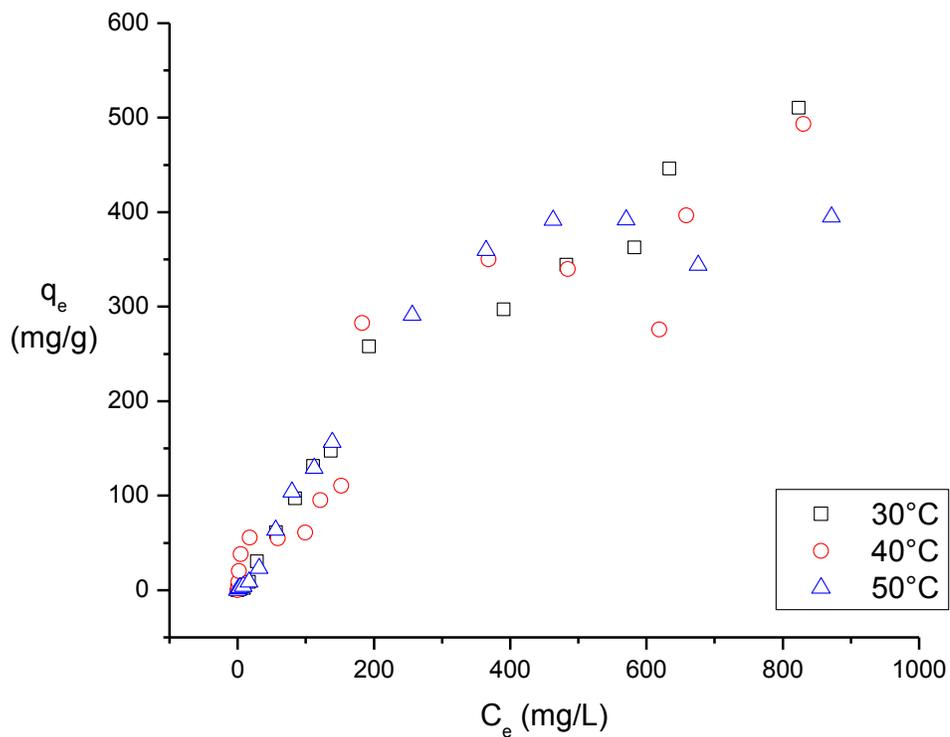


Figura 18. Isothermas de Adsorción de Cd²⁺ diferentes temperaturas en el criogel Q-C 6

Las isothermas de Langmuir, Freundlich y Sips son isothermas comunes para describir el sistema de adsorción sólido-líquido, los parámetros de estos modelos fueron calculados a diferentes temperaturas y se presentan en la Tabla 5. Los modelos de isothermas de adsorción que presentan menores valores de R² son Langmuir y Freundlich, indicando que no pueden describir adecuadamente la relación entre las cantidades de Cd²⁺ adsorbido por la biomasa y su concentración de equilibrio en la solución. Sin embargo se observa que los valores del parámetro K_f del modelo de Freundlich, aumenta con la temperatura, lo que sugiere que el proceso de adsorción es endotérmico por naturaleza, los valores del parámetro n se encuentran entre 1 y 10, representan una reacción favorable. . Sobre la base

de R2 el modelo de adsorción que mejor describe los datos experimentales es el modelo de Sips, indicando que podría dar un mejor ajuste en un rango más amplio que con los modelos de Langmuir y Freundlich. El valor de q_{max} . Según el modelo de langmuir fue de 864.2, 867.9 y 663.6 mg/g a 30 40 y 50 °C respectivamente

Tabla 5. Constantes de adsorción de Cd^{+2} en el criogel a diferentes temperaturas basados en las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips.

T (°C)	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_{max}	b	r^2	K_F	N	r^2	K_{Lf}	A	n	r^2
30	864.	0.0015	0.98	4.8	1.	0.97	199.	0.14	0.79	0.99
	2	3	0	2	4	9	5	5	9	7
40	867.	0.0014	0.95	5.5	1.	0.95	187	0.17	0.98	0.98
	9		2	2	5	3		1	6	9
50	663.	0.0025	0.97	7.9	1.	0.94	167.	0.11	0.90	0.98
	6	4	2	4	6	6	6	9	2	2

Capitulo V. Conclusiones.

Conclusiones

Compuestos criogénicos denominados criogeles Q-C fueron preparados a partir de los biopolímeros quitosano y la celulosa, al variar algunos parámetros como la relación de biopolímeros, cantidad de EGDE, y la velocidad de inmersión en el proceso criogénico ISISA. Los criogeles Q-C son insolubles en soluciones acuosas con valores pH desde 2 hasta 13; el criogel que se preparó con menor cantidad de celulosa y EGDE mostró un porcentaje de hidratación mayor debido a que la red tridimensional del criogel tuvo una menor densidad de entrecruzamiento, con lo que se mejoró la capacidad de elongación de los enlaces y también disminuyó el efecto hidrófobo ejercido por la celulosa. Los criogeles Q-C mostraron una morfología característica con poros interconectados en la dirección del avance del congelamiento, la cual es afectada por la cantidad de biopolímeros y la velocidad con la que se preparan durante el proceso criogénico, de manera que al incrementar la velocidad de congelación, se promueve la formación de una microestructura porosa más fina y la reducción de la velocidad de congelación promueve la formación de poros más grandes, los criogeles que son preparados con una menor cantidad de biopolímeros presentaron paredes de menor grosor. Los criogeles Q-C mostraron los grupos funcionales característicos de los biopolímeros precursores y se sugirió que la reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo entre los grupos $-NH_2$ y $-OH$. Estos materiales, muestran valores de potencial Z predominantemente positivos a menor pH de la solución acuosa, con lo que al aumentar el pH se promovería la reducción repulsiva o aumento de las interacciones electrostáticas superficiales atractivas.

El criogel Q-C 6 mostró mejores ventajas para la remoción de cobre²⁺; de los resultados obtenidos de las cinéticas a 30, 40 y 50°C se ajustaron al modelo de pseudosegundo orden con una capacidad de adsorción máxima de 156.25, 153.82 y 156.20 mg/g respectivamente.

La cinética de adsorción describe la velocidad con la que el adsorbato es atrapado, lo cual, controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-líquido. El ajuste se realizó para tres modelos cinéticos, pseudo primer orden Lagergren, pseudosegundo orden Ho, y de Elovich, con el fin de establecer qué modelo predice con mayor exactitud las cinéticas de adsorción.

Se encontró que la adsorción de Cd^{2+} aumento con el aumento del tiempo de contacto y la concentración inicial. Los datos experimentales se correlacionaron mejor con el modelo cinético de pseudosegundo orden y Elovich evidenciando interacciones de origen químico entre el adsorbente y el adsorbato. Los datos de equilibrio se describen mejor con el modelo de Sips con una capacidad máxima de adsorción de 864.2, 867.9 y 663.6 mg/g a 30, 40 y 50 °C respectivamente.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de los procesos de adsorción de Cu^{2+} y C^{2+} , Se puede concluir que el Criogel Q-C es un adsorbente eficiente en la remoción estos contaminantes desde un medio acuoso.

5. Referencias.

1. Justi, K. C., Fávere, V. T., Laranjeira, M. C. M., Neves, A., & Peralta, R. A. (2005). Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(2), 369-374. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.017>
2. Prasad, M. Saxena, S. & Amritphale, S. S. (2002). Adsorption Models for Sorption of Lead and Zinc on Francolite Mineral. *Industrial. Engineering. Chemistry. Research*, 41(1), 105–111. DOI: 10.1021/ie0102302
3. Wares, J. P., & Cunningham, C. W. (2001). Phylogeography and Historical Ecology of the North Atlantic Intertidal. *Evolution*, 55(12), 2455-2469.
4. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., & Le Cloirec, P. (2002). Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ Sci Technol*, 36(9), 2067-2073.
5. Basso M., Cerrella, E., Cukierman, A.(2002). Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium (II) and Nickel (II) Ions from Dilute Aqueous Solutions. *Industrial Engineering Chemical Research*. 41 (2), 180-189. DOI: 10.1021/ie010664x
6. Kannan, N., & Rengasamy, G. (2005). Comparison of Cadmium Ion Adsorption on Various ACTIVATED CARBONS. *Water, Air, and Soil Pollution*, 163(1), 185-201. doi: 10.1007/s11270-005-0277-y
7. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
8. Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of copper (II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresour Technol*, 97(12), 1411-1419. doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.00
9. Guibal, E., Milot, C. and Tobin, J. M. (1998). Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium a kinetic studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37 (4), 1454-1463.
10. Ngah, W.S.W., Ghani, S.A., Hoon, L. L. (2002). Comparative adsorption of lead (II) on flake and bead-types of chitosan. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 49. 625-628.

11. Vázquez L. M. O. (2009). Tesis Incorporación de quitosano a polímeros compuestos para aplicación en ingeniería ambiental. Universidad de Guadalajara.
12. Li, N., & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 42(3), 237-247. doi: 10.1016/j.seppur.2004.08.002
13. Jeon, C., & Park, K. H. (2005). Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead. *Water Res*, 39(16), 3938-3944. doi: 10.1016/j.watres.2005.07.020
14. Wang, X., Chung, Y. S., Lyoo, W. S., & Min, B. G. (2006). Preparation and properties of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend foams for copper adsorption. *Polymer International*, 55(11), 1230-1235. doi: 10.1002/pi.2068
15. Prakash, S., Kumar, M., Tripathi, B. P., & Shahi, V. K. (2010). Sol–gel derived poly (vinyl alcohol)-3-(2-aminoethylamino) propyl trimethoxysilane: Cross-linked organic–inorganic hybrid beads for the removal of Pb(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 28-36. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.048>
16. García-González, Rafael; Zavala-Arce, Rosa Elvira; Ávila-Pérez, Pedro; García-Gaitán, Beatriz; González-Chávez, José Luz; Muro-Urista, Claudia; Luna-Bárceñas, Gabriel. "Síntesis y caracterización de un material criogénico a partir de quitosano y celulosa". *Afinidad* [online], 2014, Vol. 71, Núm. 567. <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/281148>.
17. Kumar, A. (2008). Designing New Supermacroporous Cryogel Materials for Bioengineering Applications. *European Cells and Materials*. 16 (3), 11.
18. Justi, K. C., Fávere, V. T., Laranjeira, M. C. M., Neves, A., Peralta, R. A. (2005). Kinetics and equilibrium adsorption of Cu (II), Cd (II), and Ni (II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]- 4-methyl-6-formylphenol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 291 (2).
19. Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., & Zarghan, A. (2012). Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science*, 258(19), 7732-7743. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.131>
20. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Le Cloirec, P. (2002) Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent kinetics and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*. 36.2067-2073.

21. Masoud, S. S., Anvaripour, B., Motavassel, M. Jadidi, N. (2013). Comparative Cadmium Adsorption from Water by Nanochitosan and Chitosan. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2 (9). 145-148.
22. Zhou, Y., Zhang, L., Fu, S., Zheng, L., Zhan, H. (2012). Adsorption behavior of Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solutions on cellulose-based hydrogels. *BioResources*. 7 (3), 2752-2765.
23. Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
24. Veglio, F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00059-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00059-X)
25. Benavente M., E. Álvarez, L. Moreno, and J. Martínez (2008). Removal of Copper and Zinc from Gold Ore Tailings Solutions using Chitosan. Accepted by the II International Workshop on Process Hydrometallurgy 2008. Santiago de Chile. May, 14–16.
26. Levitt B. P., *Química física práctica de Findlay*. Ed. Reverte S.A. 1979. 371-405.
27. Avery, H. E. *Cinética química básica y mecanismos de reacción*, Reverté, S. A., España. 1982.
28. El-Sayed G O, Dessouki H A, Ibrahim S S. (2010). Biosorption of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw. *Chemical Sciences Journal*. 2010, CSJ-9.
29. Hughes y Poole. *Metals and microorganisms*. Springer Netherlands. 1989.
30. Reyes. M. T., Toriz C. D. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado. *Chemical Engineering*. 3: 43- 48.
31. Haluk C. I., Tetis U. (2001). Biosorption of Ni (II) and Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system-kinetics. *Water SA*.27: 15-20.
32. Chiou, M.S., Li, H.Y. (2002). Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dye on crosslinked chitosan beads. *J. Hazard. Mater.* B93:248–63.
33. Zeng, X. F., Ruckenstein, E., (1998). Cross-linked macroporous chitosan anion-exchange membranes for protein separations. *Journal of Membrane Science*. 148 (2): 195-205.

34. Ngah, W.S.W., Liang, K. H. (1999). Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Res. 38.
35. Yang, Z., Zhuang, L., Tan, G. (2002). Preparation and adsorption behavior for metal of chitosan crosslinked by dihydroxy azacrown ether. *Journal of Applied Polymer Science*. 85: 530–535.
36. Onsosyen, E., Skaugrud, O. (1990). Metal recovery using chitosan. *Journal. Chemical Technology. Biotechnology*. 49 (4): 395-404.
37. Guibal, E., Vincent, T., Mendoza, R.N. (2000). Synthesis and characterization of thiourea derivative of chitosan for platinum recovery. *J. Applied. Polymers. Science*. 75: 119–134.
38. Yang, Z., Yuan, Y. (2001). Studies on the synthesis and properties of hydroxyl azacrown ether-grafted chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*. 82: 1838–1843.
39. Ngah, W.S.W., S. Ab Ghani, A. Kamari. (2004). Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*. 96(4): 443-50.
40. Díaz de Apodaca E. D., Villarán, M. C., Francisca, Río F, Ramírez, C. A, Ibarreta, L. L. (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ y Co²⁺. *Revista Iberoamericana de polímeros*. 8 (1): 20-31.
41. Kumar Ashok. Supermacroporous Cryogels. (2010). Indian Institute of Technology Kanpur.2008. Consultado el Martes 11 de Mayo del 2010. Disponible en http://www.scitopics.com/Supermacroporous_Cryogels.html
42. Feng, C. W., Ru, L. T., Ruey, S. J.,. (2010). A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *Journal of Environmental Management*. 91: 798-806.
43. García, G. R. Síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y de celulosa y su evaluación como sorbente de iones de Cu²⁺. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Toluca, México. 2011.
44. Díaz G. ME. Estudio preliminar de la adsorción de Cu²⁺ mediante un criogel Q-ECH-PVA. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Toluca, México. 2011.
45. Veleshko, I. E.; Nikonorov, V. V.; Veleshko, A. N.; Rummyantseva, E. V.; Mikhailov, S. N.; Lozinskii, V. I.; Ivanov, R. V.; Gal'braikh, L. S.; Kil'deeva N.

- R. (2011). Sorption of Eu (III) from solutions of covalently cross-linked chitosan cryogels. *Fibre Chemistry*. 42, 6.
46. Kil'deeva NR, Veleshko IE, Vladimirov LV, Nikonorov VV, Lozinskii VI, Ivanov RV. (2012). Modification of chitosan cryogels by pyridoxal phosphate to improve sorption capacity. *Fibre Chem*. 43(6):426-32. DOI: 10.1007/s10692-012-9377-9
47. Wang Xiao, Byung Gil Min. (2006). Cadmium sorption properties of poly (vinyl alcohol)/hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 43 (1): 99-104.
48. Solovtsova, O. V.; Grankina, T. Yu.; Krasil'nikova, O. K.; Serebryakova, N. V.; y Shinkarev, S. M. (2009). Adsorption of Copper Cations at Chitosan Samples Prepared by Lyophilic Drying. Published in *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita. Materialov*, 45, 1, pp. 39–45. DOI: 10.1134/S2070205109010055.
49. Hortigüela G. M. J. Estructuras tridimensionales porosas de MWCNTs con aplicaciones en biomedicina y en biotecnología. Tesis Doctoral: Universidad de Burgos. Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid. Facultad de Ciencias.2009.
50. Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Plieva, F.M., Savina, I.N., Jungvid, H., and Mattiasson, B. (2003). Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*. 21 (10): 445-451.
51. Wang. X. y Min. B. G. (2008). Cadmium sorption properties of poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite cryogels: II. Effects of operating parameters. *J Sol-Gel Sci Technol* 45:17–22. DOI 10.1007/s10971-007-1638-3
52. García-Carvajal, Z. Y. (2008). Diseño y preparación de materiales estructurados y porosos para la liberación de fármacos. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica (UCM). Madrid, (Tesis doctoral)
53. Martínez, G. S. (2008). Adsorción de Cu (II), Cd (II) Y Co (II) como contaminantes disueltos en sistemas acuosos mediante quitosano obtenido a partir de la *Daphnia pulex*. Tesis Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana División de Ciencias Básicas e Ingeniería. México D. F.
54. Katime, A. I. A., Katime, T. O. y Katime, T. D. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Ed. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, España, 2003

55. Gun'ko VM, Savina IN, Mikhalovsky SV. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;187–188(0):1-46.
56. Liu H, Nakagawa K, Chaudhary D, Asakuma Y, Tadé MO. Freeze-dried macroporous foam prepared from chitosan/xanthan gum/montmorillonite nanocomposites. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89(11):2356-64.
57. Kudaibergenov S, Adilov Z, Berillo D, Tatykhanova G, Sadakbaeva Z, Abdullin K, et al. Novel macroporous amphoteric gels: Preparation and characterization. *Express Polymer Letters*. 2012;6(5):346-53
58. , X., Li, Y., Zhang, S., & Ye, Z. (2012). Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly (vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 183, 88-97.
59. Loo S-L, Krantz WB, Lim T-T, Fane AG, Hu X. Design and synthesis of ice-templated PSA cryogels for water purification: towards tailored morphology and properties. *Soft Matter*. 2013;9(1):224-34.
60. Deville, S.; Saiz, E.; Tomsia, A. P. "Ice-templated porous alumina structures" *Acta Mater* 2007 55:1965-1974.
61. Quintero Ortega, I.A., et al., Cryogenic Process to Elaborate Poly(ethylene glycol) Scaffolds. *Experimental and Simulation Studies. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 52(2): p. 706-715.
62. Sun, X., et al., Chitosan(chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption. *AIChE Journal*, 2009. 55(8): p. 2062-2069.
63. Li, N., & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 42(3), 237-247.
64. Matsumoto, H., Yako, H., Minagawa, M., & Tanioka, A. (2007). Characterization of chitosan nanofiber fabric by electrospray deposition: Electrokinetic and adsorption behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(2), 678-681.
65. Zhang S., SAITO K., MATSUMOTO H., MINAGAWA M., TANIOKA A. (2008). Characterization of Insulin Adsorption Behavior on Amphoteric Charged Membranes. *Polymer Journal*, 40, 9, pp. 837–841. doi:10.1295/polymj.PJ2008093.

66. Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., & Nakbanpote, W. (2005). Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 36-42. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.020>
67. Uzun, İ., & Güzel, F. (2005). Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated (mcm)-chitosan from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 118(1), 141-154. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.10.006>

Capitulo VI Aportaciones

Artículo | Aceptado y Publicado.



Revista Mexicana de Ingeniería Química

ISSN: 1665-2738

amidiq@xanum.uam.mx

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

México

García-González, R.; Gómez-Espinosa, R.M.; Ávila-Pérez, P.; García-Gaitán, B.; García-Rivas, J.L.; Zavala-Arce, R. E.

ESTUDIO DE BIOSORCIÓN DE Cu^{2+} EN EL CRIOGEL QUITOSANO-CELULOSA

Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 15, núm. 2, 2016, pp. 311-322

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa

Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62046829002>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org



Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

**ESTUDIO DE BIOSORCIÓN DE Cu²⁺ EN EL CRIOGEL QUITOSANO-CELULOSA****BIOSORPTION STUDY OF Cu²⁺ ONTO THE CHITOSAN-CELLULOSE CRYOGEL**R. García-González¹, R.M. Gómez-Espinosa¹, P. Ávila-Pérez^{3,2}, B. García-Gaitán², J.L. García-Rivas², R. E. Zavala-Arce^{2*}¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Facultad de Química UAEM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano-Toluca, Estado de México, CP 50200.²División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, México, C.P. 52149³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Dirección de Investigación Tecnológica, Carretera México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, México, C.P.52750

Recibido 3 de agosto de 2015; Aceptado 18 de abril 2016

Resumen

La capacidad de adsorción de iones Cu²⁺ en el biosorbente criogel Quitosano-Celulosa (Q-C) se estudió bajo condiciones de equilibrio en un rango de temperatura de 30-50°C. El criogel Q-C fue sintetizado por un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo y fue caracterizado antes y después del proceso de adsorción por análisis de SEM-EDX, FTIR-ATR y XPS. La capacidad de adsorción del biosorbente se investigó en función del tiempo y de la concentración. Los resultados fueron analizados usando diferentes modelos cinéticos y de isoterms. Los modelos de pseudo-segundo orden y Elovich proporcionaron una mejor representación de los datos experimentales. Entre los modelos de isoterms de adsorción, el modelo de Sips dio un mejor ajuste de los datos de equilibrio. La capacidad máxima de adsorción fue de 185, 186 y 192 mg/g a 30, 40 y 50°C respectivamente. Se asume que la remoción del Cu²⁺ se lleva a cabo por reacción química. Los resultados experimentales indican que criogel Q-C podría ser utilizado como un material biosorbente para la eliminación iones de Cu²⁺ presentes en medios acuosos.

Palabras clave: biosorbente, criogel, quitosano, celulosa, biosorción.

Abstract

The adsorption capacity of Cu²⁺ ions in the chitosan-cellulose (Q-C) cryogel biosorbent was studied under equilibrium conditions at a temperature range of 30-50°C. The Q-C cryogel was synthesized by a self-assembly process induced segregation ice and was characterized before and after adsorption process by SEM-EDX analysis, FTIR-ATR and XPS. The adsorption capacity of the biosorbent was investigated as a function of time and concentration. The data were analyzed using various kinetic and isotherm models. Models of pseudo-second-order and Elovich provided a better representation of the experimental data. Between models of adsorption isotherms, Sips model gave a better fit of the equilibrium data. The maximum adsorption capacity was 185, 186 and 192 mg/g to 30, 40 and 50°C respectively. It is assumed that Cu²⁺ removal is carried out by chemical reaction. Experimental results indicate that Q-C cryogel could be used as a biosorbent material for removing ions Cu²⁺ present in aqueous media.

Keywords: biosorbent, cryogel, chitosan, cellulose, biosorption.

1 Introducción

El agua es de vital importancia para la vida, sin embargo, el desarrollo de la humanidad y de sus crecientes necesidades, han sido causa de un gran problema de contaminación de los recursos de agua superficial y subterránea (Ghaee y col., 2012; Liu y col., 2012). Los metales pesados son uno de los contaminantes potencialmente peligrosos del agua, debido a sus transformaciones químicas y a

que se bioacumulan en los organismos vivos (Ho y col., 2002; Ngah y Fatinathan, 2010; Ghaee y col., 2012; Liu y col., 2012; Masoud y col., 2013). El cobre es uno de los contaminantes comúnmente liberado al agua a través de la descarga de residuos en efluentes provenientes de diversas actividades industriales y agrícolas. El cobre es conocido por ser un elemento traza esencial para el ser humano (Ho y col., 2002), sin embargo una ingesta mayor puede ocasionar problemas a su salud

* Autor para la correspondencia. E-mail: rzavala@toluca.tecnm.mx

(Li y col., 2012), la exposición a corto plazo puede ocasionar malestar gastrointestinal y la exposición a largo plazo conduce a daño renal y del hígado debido a su efecto acumulativo (Nghah y Fatinathan, 2010; Liu y col., 2012). La alta acumulación del cobre puede causar mutaciones del ADN o enfermedades hereditarias como el mal de Wilson con manifestaciones clínicas principalmente hepáticas, neurológicas, psiquiátricas y oftalmológicas, incluso puede progresar a muerte (Hernández y López, 2011). La legislación mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994 establece para fuente de abastecimiento de agua potable una concentración máxima de Cu de 2 mg/L y según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, el nivel máximo de contaminación para Cu es 1.3 mg/L (Jiménez, 2005). Por lo tanto, beber agua con altas concentraciones de este metal se considera una amenaza para la salud de las poblaciones.

La técnica de biosorción ha sido considerada como uno de los métodos más eficaces y económicos para la eliminación metales pesados a partir de soluciones acuosas, especialmente cuando los iones se encuentran en el agua en bajas concentraciones (Nghah y Fatinathan, 2010; Zhou y col., 2012; Mandala y col., 2013., Masoud y col., 2013), debido al hecho de que las materias primas para la elaboración de los biosorbentes, por ejemplo, la celulosa o el quitosano, son muy abundantes, de bajo costo, biodegradables, amigables con el medio ambiente y así como a la presencia de los grupos funcionales de estos biopolímeros (Twu y col., 2003; Lima y col., 2005; Sun y col., 2009; Stefanescu y col., 2012; Li y col., 2012; Zhou y col., 2012; Karthik y Meenakshi, 2015). Aunque el quitosano es un excelente quelante de metales, también se han encontrado inconvenientes para la biosorción. Por ejemplo, al utilizar al quitosano en polvo, se dificultará su separación después de la adsorción, debido a que el quitosano es suave, tiene una tendencia a aglomerarse o formar geles en soluciones acuosas, exhibe una baja resistencia mecánica, y es difícil de manipular. Estas propiedades no son adecuadas para la adsorción, por lo que se han utilizado otras formas físicas o se ha combinado con otros materiales, para mejorar la eficiencia de adsorción de este polímero (Sun y col., 2009; Vázquez y col., 2009; Kildeeva y col., 2012; Flores-Almo y col., 2015) así como ampliar sus aplicaciones (Salazar-Leyva y col., 2013; Sotelo-Boyas y col., 2015).

Dentro de las diferentes formas en que se puede utilizar al quitosano, se ha propuesto el uso

de criogeles obtenidos por medio de un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo (denominado ISISA, por sus siglas en inglés "ice segregation induced self-assembly") (García-González y col., 2014), que se caracterizan por tener una estructura macroporosa (Kudaibergenov y col., 2012) con poros interconectados y alineados en la dirección del avance del frente del congelamiento, esta estructura proporciona buenas características para el proceso de adsorción.

En años recientes, el uso de criogeles para remover iones de metales pesados de medios acuosos se ha convertido en un área de investigación importante. En México el estudio de estos materiales criogénicos dirigidos hacia aplicaciones ambientales es reciente, sin embargo investigadores de otros países han mostrado interés en estos materiales, por ejemplo Wang y Ming (2008) estudiaron las propiedades de adsorción de cadmio en criogeles hidroxapatita/poli(vinil alcohol); Li y col., (2012) prepararon y caracterizaron una nueva espuma adsorbente compuesta de quitosano/poli(vinil alcohol) y removieron colorantes y metales a partir de soluciones acuosas; Kildeeva y col., (2012) realizaron una modificación de los criogeles de quitosano por piridoxal fosfato para mejorar la capacidad de adsorción; Loo y col., (2013) estudiaron el diseño y síntesis de criogeles de poliácido de sodio para purificación del agua. La búsqueda de materiales amigables con el ambiente y con mejor capacidad adsorbtiva en medios acuosos es imperativa. Por lo tanto, el objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad de adsorción de los iones cobre Cu^{2+} presentes en soluciones acuosas utilizando un criogel obtenido a partir de quitosano y celulosa, denominado criogel Q-C.

2 Materiales

Se utilizó quitosano (grado industrial) con grado de desacetilación del 68% de América Alimentos Ingredientes Funcionales. Celulosa micro granular grado analítico de Sigma-Aldrich, como agente entrecruzante etilenglicol diglicidil éter (EGDE) grado industrial de Tokyo Chemical Industry Co. LTD, ácido acético glacial grado analítico (99.7%) de Fermont CuSO_4 anhidro grado analítico (99 %) de Fermont, agua desionizada (DI), proporcionada por un deshionizador Elix 5 Millipore y nitrógeno líquido de Cryoinfra.

3 Metodología

3.1 Preparación del criogel Q-C

El método de obtención del criogel Q-C en forma de monolito fue el descrito por García-González y col. (2014) utilizando una disolución de quitosano al 3% en peso. Los criogeles Q-C, fueron lavados para remover la fracción soluble. El lavado consistió en hinchar el criogel en DI durante 24 h, enseguida se lavó con una solución de ácido acético 0.2 M durante 30 min; después se lavó tres veces con DI por 10 min; a continuación se lavó en una solución de NaOH 0.1M durante 3 h seguido por lavados de 10 min con esta misma solución. Finalmente se lavó con DI hasta que el pH de la solución de lavado fue igual que el pH del DI. Los monolitos fueron guardados en refrigeración para su posterior uso en experimentos de adsorción.

3.2 Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo en recipientes de vidrio de 30 mL a 30, 40 y 50 °C, mediante la adición de 4 mg del criogel Q-C en 10 mL de una solución acuosa de ion Cu^{2+} a la concentración y temperatura establecidas. El pH inicial de 5.5 fue ajustado con soluciones de HCl y NaOH 0.1 M. Los recipientes de vidrio con el adsorbente y adsorbato fueron colocados en un agitador de orbital Heidolph Unimax 1100 con control de temperatura a 200 rpm durante el periodo de tiempo establecido. Todos los experimentos se realizaron por triplicado de acuerdo con las condiciones iniciales establecidas. Después de cada experimento de adsorción, fue separado del biosorbente por filtración al vacío en un equipo Millipore, el filtrado fue analizado para conocer la concentración restante del ion Cu^{2+} en la muestra usando un espectrofotómetro de adsorción atómica a la flama Perkin Elmer 3110. Se establecieron los parámetros de funcionamiento para el Cu^{2+} según lo recomendado por el fabricante y se usó una curva de calibración externa. Todas las mediciones de absorbancia para cada muestra se hicieron con cinco replicas y se usó el promedio de estos valores para calcular la concentración del ion metálico. La cantidad del ion metálico adsorbido por unidad de masa del biosorbente (mg/g) se evaluó usando la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_i y C_e (mg/L) denotan la concentración

inicial y en el equilibrio, V (L) es el volumen de la solución acuosa del que contiene el ion metálico y m (g) es la cantidad del adsorbente. Para el estudio cinético la concentración inicial del adsorbato fue de 20 mg/L y el tiempo de adsorción varió desde 5 min hasta 60 h. Para el estudio de equilibrio el tiempo de contacto fue de 24 h y las concentraciones iniciales del adsorbato fueron desde 2.5 hasta 200 mg/L (Li y Bai, 2005; Pinzón-Bedoya y Vera, 2009; Li y col., 2012; Ramesh y col., 2013).

Para entender la cinética de adsorción y determinar el paso controlante en la velocidad de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C, se utilizaron modelos cinéticos. Las constantes de velocidad fueron calculadas usando los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden y Elovich. La forma no lineal de la ecuación de pseudo-primero orden se expresa como (Ec. 2):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

Donde q_t y q_e son las capacidades de adsorción (mg/g) en el tiempo t y en el equilibrio respectivamente; t es el tiempo en minutos y K_1 (1/min) es la constante de velocidad de pseudo-primero orden para el modelo cinético (Mandala y col., 2013).

La forma no lineal de la ecuación de pseudo-segundo orden se expresa como (Ec. 3):

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (3)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg.min); q_t y q_e es la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en el tiempo (t) y en el equilibrio respectivamente (mg/g); t es el tiempo (min) (Ho y McKay, 1998).

La ecuación de quimisorción conocida como ecuación de Elovich (Qiu y col., 2009) se expresa como (Ec. 4.):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

Donde q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción en el tiempo t ; α es la velocidad inicial de adsorción (mg/g.min); β es la constante de desorción (g/mg), relacionada con el grado de cobertura de la superficie y la energía de activación para la quimisorción (Mandala y col., 2013); t es el tiempo (min).

Se han propuesto diversos modelos matemáticos para describir el equilibrio de adsorción de iones metálicos sobre un adsorbente, entre los más comúnmente usados están:

El modelo de la forma no lineal de la isoterma de Langmuir es expresado como (Ec. 5):

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + bC_e} \quad (5)$$

Donde C_e es la concentración en el equilibrio de los iones restantes del adsorbato en solución (mg/L); q_e es la cantidad de iones del adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g); q_{max} es la cantidad de iones del adsorbato en una monocapa completa sobre la superficie del adsorbente (mg/g); K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de unión (L/mg) y es una medida de la energía de adsorción o entalpía neta de adsorción (Hernández-Hernández y col., 2013).

La característica esencial del modelo de Langmuir se puede expresar por medio de una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , que es definido por Weber y Chakravorti (1974) como (Ec. 6):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial del adsorbato y K_L (L/mg) es la constante de adsorción de Langmuir, descrita anteriormente. R_L indica la naturaleza de la adsorción y es considerado el indicador más confiable para la isoterma de adsorción, es favorable cuando el valor de R_L está entre 0 y 1, es irreversible cuando R_L es igual a cero, es lineal cuando R_L es igual a 1 y es desfavorable cuando R_L es mayor que 1 (Vimonses y col., 2009; Foo y col., 2010; Kayranli, 2011; El ouardi y col., 2014).

La isoterma no lineal de Freundlich se expresa como (Ec.7):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Donde K_f y n son constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción (mg/g) y la intensidad de adsorción, respectivamente (Nghay y Fainathan, 2010; El ouardi y col., 2014); n es la constante de equilibrio de adsorción, cuyo recíproco es indicativo de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Hernández-Hernández y col., 2013).

Isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips) es un modelo empírico combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich y se expresa como (Ec. 8):

$$q_e = \frac{q_{max}(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF}C_e)^{n_{LF}}} \quad (8)$$

Donde q_{max} es la cantidad de adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g); K_{LF} es la constante relativa a la afinidad (L/mg); y n_{LF} es el exponente adimensional de Sips cuyo recíproco indica la intensidad del proceso de adsorción (Ho y col., 2001; Ghaee y col., 2012).

Para evaluar cuál de los modelos aplicados a las cinéticas e isotermas se ajusta mejor a los datos experimentales, se hizo uso del coeficiente de correlación de Pearson (r) (Nghay y Fainathan, 2010).

3.3 Caracterización

La morfología de los criogeles antes y después del proceso de adsorción fue caracterizada utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610 acoplado a un sistema de microanálisis EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) marca Oxford modelo 7279 a 15 kV y una distancia de trabajo de 10 mm. Las muestras para microscopía electrónica se colocaron sobre cinta de aluminio y se recubrieron con oro mediante un equipo de DENTON VACCUUM DESK II (90 segundos y 20 miliamperes).

El análisis con la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) con un accesorio de reflexión total atenuada, ATR (Attenuated Total Reflection) se utilizó para caracterizar la estructura química del criogel Q-C antes y después de la adsorción del ion Cu^{2+} . Se usó un equipo Bruker modelo TENSOR27 con accesorio ATR modelo Platinum Bruker en la región de 500-4000 cm^{-1} y una resolución de 2 cm^{-1} y 32 barridos (Nghay y Fainathan, 2010; Modrzejewska, 2013).

Con el objeto de determinar los estados químicos de los grupos funcionales de la superficie del material criogénico y evaluar la naturaleza del complejo formado con el metal, se realizó el análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) antes y después de la adsorción del ion Cu^{2+} utilizando un espectrómetro TERMO Scientific modelo K-Alpha, con una fuente de fotoelectrones Al ($K\alpha$) que opera a 12 KeV. La calibración de la energía de enlace de los espectros se realizó con el pico del carbono C1s a 286.68 eV. Los picos XPS se descompusieron en subcomponentes con el software AAnalyzer 1.22.

4 Resultados y discusión

4.1 Cinéticas de adsorción

La Figura 1 muestra el efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del Cu^{2+} por el criogel Q-C a diferentes temperaturas. La velocidad de remoción fue alta los primeros 240 min, debido probablemente a la mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie del criogel Q-C; posteriormente se hizo más lenta hasta que el equilibrio se alcanzó, este comportamiento fue similar a las tres temperaturas en estudio, lo que podría indicar una rápida adsorción superficial externa seguida probablemente de un proceso de difusión interna más lento que puede ser el paso determinante de la velocidad de adsorción. Resultados similares fueron reportados por Li y Bai, (2005), Li y col., (2012), Zhong y col., (2014), utilizando materiales a base de quitosano-celulosa, en diferente presentación, observando una capacidad máxima de adsorción de 25, 35 y 11 mg/g respectivamente en cada reporte; en cambio con el criogel Q-C, del presente estudio, se observó una capacidad de adsorción de 40 mg/g, resultando más eficiente que los materiales antes mencionados. De acuerdo a lo observado aproximadamente a los 1440 min (24 h) se alcanza el equilibrio para la adsorción de iones de cobre en el criogel Q-C bajo las condiciones experimentales de este trabajo. Con respecto al efecto de la temperatura, no se apreció diferencia en la capacidad de adsorción durante este periodo de tiempo, lo que sugiere que este parámetro no influye en el proceso de adsorción de iones Cu^{2+} en el criogel Q-C.

La Tabla 1, muestra los resultados de los parámetros cinéticos. El modelo cinético que mejor describe la cinética de adsorción a 30 °C fue el de

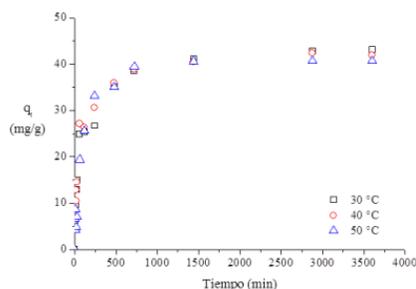


Fig. 1. Cinéticas de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C.

Elovich, a 40 y 50 °C fue el de pseudo-segundo orden; lo anterior sugiere que el proceso de adsorción sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden que se aplica a sistemas donde el adsorbente es heterogéneo y el mecanismo de adsorción es atribuido a un fenómeno de adsorción química (Gerente y col., 2007; Pinzón-Bedoyan y Vera, 2009), por lo que se asume que el paso controlante de la velocidad de adsorción es la quimisorción del ion Cu^{2+} en el criogel Q-C involucrando fuerzas de valencia a través de compartir o intercambiar electrones entre los iones metálicos y el adsorbente (Pinzón-Bedoyan y Vera, 2009; Ngah y Fainathan, 2010; Li y col., 2012; Mandala y col., 2013).

4.2 Isotermas de adsorción

Los resultados del efecto de la concentración inicial sobre la adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C se muestran en la Figura 2. La cantidad de Cu^{2+} adsorbida por el criogel aumentó con la concentración hasta 80 mg/L sugiriendo que los sitios de adsorción en el criogel Q-C son suficientes y que la capacidad de adsorción depende de los iones Cu^{2+} , posteriormente, el incremento fue menor indicando que el número de sitios de adsorción en la superficie del criogel limitó la capacidad de adsorción.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de adsorción de iones Cu^{2+} en el criogel Q-C.

T (°C)	$q_{e \text{ exp}}$	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden			Elovich		
		q_e	K_1	r	q_e	$K_2 \times 10^{-4}$	r	a	b	r
30	41.1	37.8	0.015	0.908	41.1	4.5	0.964	2.8	0.2	0.980
40	41.2	38.1	0.017	0.940	41.1	5.2	0.980	3.1	0.2	0.970
50	40.7	39.3	0.009	0.971	42.7	2.7	0.975	1.7	0.1	0.924

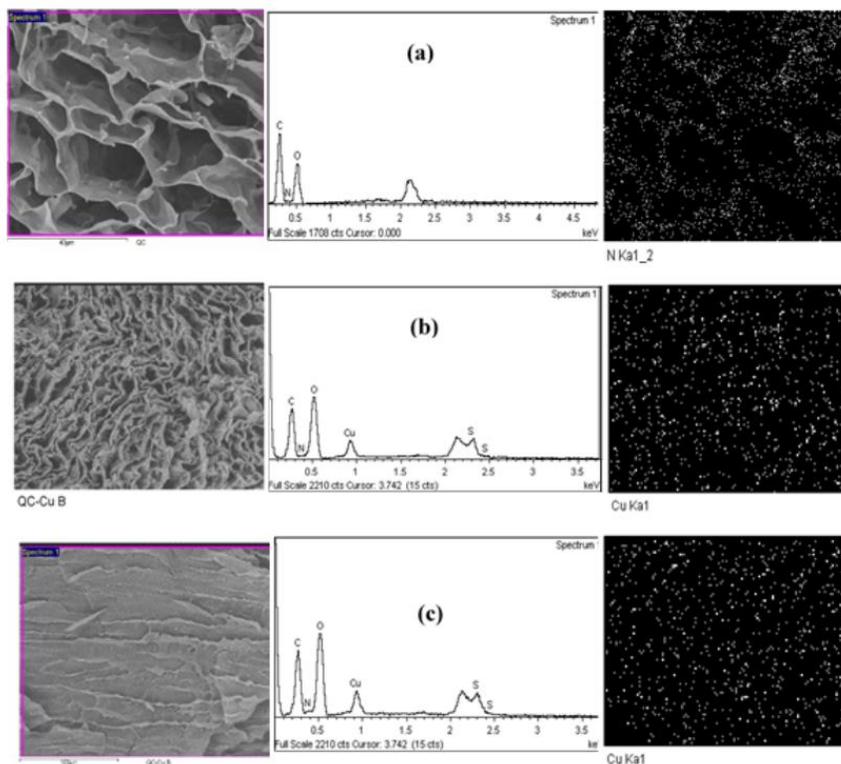


Fig. 2. Variación de la capacidad de adsorción con la concentración inicial de Cu^{2+} .

Resultados similares observaron Li y Bai (2005), Li y col (2012) y Flores-Alamo y col (2015). Al variar la temperatura se observa que el comportamiento de la capacidad de adsorción con la concentración inicial fue similar.

Los parámetros de estos modelos de isoterma se presentan en la Tabla 2. Sobre la base del coeficiente de determinación que se observan en esta tabla, el modelo que mejor describe los datos experimentales es el modelo de Sips. El valor de q_{max} que representa la adsorción máxima en monocapa de los iones Cu^{2+} basado en la isoterma de Langmuir fue 185, 186 y 192 mg/g a 30, 40 y 50 °C respectivamente.

Los valores de R_L calculados con la Ec. (8) para las isotermas de adsorción de Cu^{2+} a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 3. Los resultados

muestran valores de R_L entre 0 y 1 lo cual indica que el proceso de adsorción del Cu^{2+} fue favorable (Vimonses y col., 2009; Foo y col., 2010; Kayranli, 2011; Mandala y col., 2013; El ouardi y col., 2014).

Los resultados de las isotermas de adsorción muestran un mejor ajuste al modelo Sips. Se considera que la ecuación de Sips, podría dar un ajuste más preciso sobre un rango de concentración más amplio que las ecuaciones estándar de Langmuir y Freundlich y puede resultar en una predicción más precisa de la cantidad de ion metálico Cu^{2+} adsorbido en la concentración de saturación de la isoterma de Langmuir sobre un adsorbente como el criogel Q-C que podría considerarse heterogéneo debido a que el

Tabla 2. Constantes de las isoterms de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C.

T (°C)	Modelo de isoterma									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_{max}	b	r	K_f	n	r	q_{max}	K_{LF}	n_{LF}	r
30	185	0.19	0.994	44.5	3.2	0.956	199.5	0.145	0.799	0.997
40	186	0.17	0.990	42.08	3.1	0.917	187	0.171	0.986	0.990
50	192	0.08	0.959	29.01	2.54	0.868	167.6	0.119	1.902	0.982

Tabla 3. Valores de R_L basados en la ecuación de Langmuir.

T°C	R_L	
	Mínimo	Máximo
30	0.025	0.68
40	0.028	0.7
50	0.057	0.83

valor de n es mayor o cercano 1 (Cheung y col., 2001; Tedds y col., 2011).

Algunos estudios en los que se han utilizado materiales sintetizados a partir del quitosano, como por ejemplo, Li y Bai (2005) que utilizó esferas de hidrogel de quitosano-celulosa, Li y col (2012) que utilizaron una espuma de quitosano, Modrzewska (2013) que utilizó un hidrogel de quitosano y Flores-Alamo y col (2015) que utilizaron esferas de quitosano con poli-(vinil alcohol), reportaron una q_{max} basada en el modelo de Langmuir de 0.84, 1.81, 3.20 y 4.67 mmol/g respectivamente, mientras que el criogel Q-C (presente estudio) alcanzó una q_{max} de 3.03 mmol/g. Es importante destacar que en los estudios mencionados, el quitosano utilizado tiene un grado de desacetilación mayor a 84% mientras que el utilizado en el presente trabajo es del 67%, está característica del quitosano está relacionada con la disponibilidad de grupos amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$) como sitios activos para la adsorción de iones divalentes (Nghah y Fainathan, 2010; Mandala y col., 2013; Modrzewska, 2013).

4.3 Caracterización del biosorbente

4.3.1. Estudio mediante microscopía electrónica de barrido

La Figura 3 muestra las micrografías SEM-EDS de los criogeles macroporosos Q-C antes y después de la adsorción del ion metálico. El espectro EDS de la superficie del criogel Q-C confirmó la existencia de carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre antes de la adsorción del metal (ver Fig. 3a).

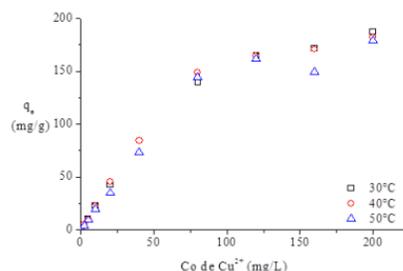


Figura 3. Imagen MEB, mapa EDS y espectro EDS del criogel Q-C a). Antes de la adsorción del Cu^{2+} . Después de la adsorción del Cu^{2+} b). Superficie del corte transversal, c). Superficie del corte longitudinal.

Después de la adsorción del metal el corte transversal (ver Fig. 3b) y corte longitudinal (ver Fig. 3c) del criogel y sobre la base de los espectros EDS se confirmaron la presencia del cobre sobre la superficie del criogel Q-C. El mapa EDS mostró una distribución homogénea tanto del nitrógeno (sitios activos para la adsorción del metal) (ver Fig. 3a) como del cobre en la superficie del criogel Q-C (ver Fig. 3b y 3c). Los resultados de estos análisis evidencian la adsorción del cobre sobre la superficie del criogel Q-C, resultados que confirman lo obtenido en los experimentos de adsorción.

4.3.2. Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier

El análisis de espectroscopía infrarroja permitió identificar los grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción (Sun y col., 2009). Se realizó el análisis FTIR a) antes y b) después de la adsorción de Cu^{2+} identificando los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie del biosorbente criogel Q-C responsables de la adsorción de iones metálicos de Cu^{2+} (Li y Bai, 2005; Nghah y Fatinathan, 2010; Mandala y col., 2013).

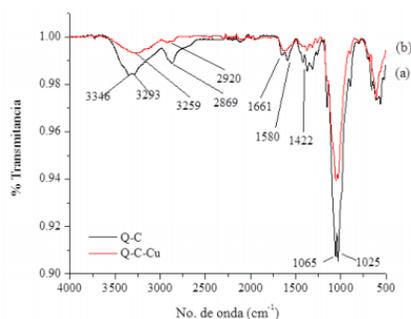


Fig. 4. Espectro FTIR-ATR antes y después de la adsorción: a) criogel Q-C. b) criogel Q-C adsorbido con Cu^{2+} .

En la Figura 4, el espectro del criogel a) Q-C muestra las vibraciones de estiramiento características de los grupos -OH y -NH en 3346 y 3293 cm^{-1} (Jin y Bai, 2002). En 2910 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento ancha débil del grupo $-\text{CH}_2$ (Jin y Bai, 2002). En 1661 cm^{-1} se aprecia la banda de flexión de los grupos -NH y $-\text{NH}_2$ (Mandala y col., 2013; Jin y Bai, 2002), y en 1642 y de 1580 a 1422 cm^{-1} se observa el estiramiento de C-N y la deformación de -NH (Li y Bai 2005; Mandala y col., 2013). Las bandas de estiramiento de -C-O-C y C-N se observan en 1065 y 1025 cm^{-1} (Mandala y col., 2013; Jin y Bai, 2002). Este análisis mostró cambios significativos en los números de onda 3259 , 2920 y 1065 cm^{-1} , estrechamente relacionados a las bandas de estiramiento del grupo -NH, y en los números de onda 1641 , 1588 , 1420 y 1025 cm^{-1} , relacionados con las bandas de flexión del grupo -NH, y al estiramiento C-N y deformación -NH, indicando que los grupos $-\text{NH}_2$ están directamente involucrados en la adsorción del ion Cu^{2+} , la adsorción del ion metálico, afectó los enlaces relacionados con los átomos de nitrógeno, de tal manera que los átomos de nitrógeno podrían ser los principales sitios de unión para el ion (Ngha y Fainathan, 2010). Así mismo, el cambio en la intensidad a 1065 cm^{-1} sugiere que los átomos de oxígeno en los grupos hidroxilo también están implicados en el proceso de adsorción (Li y Bai, 2005). Este análisis sugiere que la adsorción de iones de Cu^{2+} en el criogel Q-C se lleva a cabo a través de la formación de complejos con átomos de nitrógeno de los grupos amino y los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo.

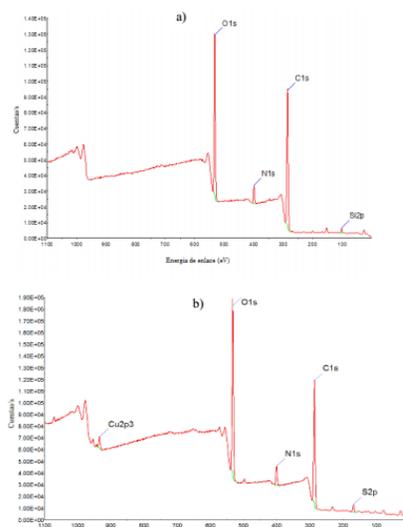


Fig. 5. Espectro XPS de amplia exploración del criogel Q-C. a) Antes de la adsorción y b). Después de la adsorción del Cu^{2+} .

Resultados similares se reportaron en trabajos relacionados con la adsorción de metales de soluciones acuosas utilizando compuestos de quitosano-celulosa (Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009) y compuestos de quitosano (Jin y Bai, 2002; Ngha y Fainathan, 2010; Mandala y col., 2013).

4.3.3. Análisis XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) aporta información de las energías de enlace del C, O y N en la superficie del criogel Q-C y su quelato metálico (Jin y Bai, 2002; Varma y col., 2004; Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009; Vázquez y col., 2009; Modrzejewska, 2013). Los criogel Q-C fueron analizados a) antes y b) después de la adsorción del ion Cu^{2+} . En la Figura 5 se muestra el espectro a) criogel Q-C el cual muestra tres picos principales localizados a 286.42 , 407.58 y 532.92 eV , correspondiendo al carbón elemental, al nitrógeno y al oxígeno respectivamente (Vázquez y col., 2009). El espectro del criogel b) Q-C- Cu^{2+} mostró la presencia del Cu^{2+} después del proceso de adsorción; en la energía de enlace 935.9 eV ; que corresponde a $\text{Cu}2p_{3/2}$ (Li y Bai, 2005; Vázquez y col., 2009).

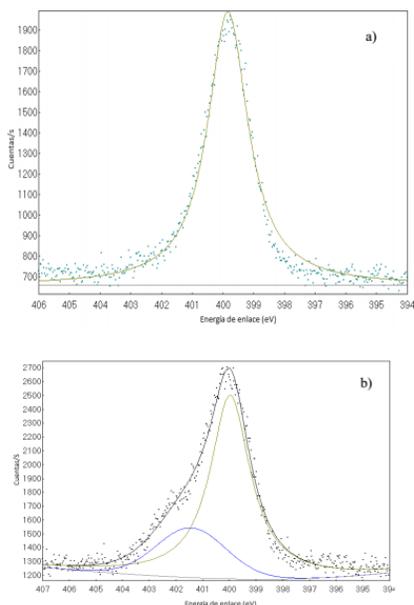


Fig. 6. Deconvolución del espectro a).N1s, b). Cu2p3/2 Cu²⁺.

La presencia de esta banda es representativa del estado de oxidación +2 para el orbital 2p_{3/2} (Li y Bai, 2005), por lo que los picos en la energía de enlace 935.9 y 956.02 eV proporcionan evidencia de que el Cu²⁺ fue adsorbido en la superficie del criogel Q-C.

La Figura 6 muestra la deconvolución del espectro N1s en sus componentes individuales para las muestras a). Q-C y b). Q-C-Cu²⁺. En el caso del criogel Q-C sólo hay un pico en 399.8 eV atribuido al átomo de nitrógeno en el grupo amino -NH₂ en la superficie del criogel Q-C (Li y Bai, 2005; Jin y Bai 2002). Después de la adsorción de cobre (ver Fig. 2b), se observó un nuevo pico en la energía de enlace 401.4 eV, esto se atribuye a la formación del complejo R-NH₂Cu²⁺ en el que un par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno fue donado para la unión compartida entre el nitrógeno y el Cu²⁺ (Li y Bai, 2005). Los cambios mostrados de las interacciones del cobre con los grupos funcionales -NH₂ del criogel Q-C, corroboran que los iones del Cu²⁺ están unidos a los grupos amino del criogel Q-C (Jin y Bai, 2002; Varma y col., 2004; Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009).

El análisis de XPS coincide con lo reportado

por otros grupos de investigación (Jin y Bai, 2002; Rhazi y col, 2002; Varma y col., 2004; Debbaudt y col., 2004; Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009; Modrzejewska, 2013). Debbaudt y Modrzejewska sugieren la existencia de dos complejos: un modelo de "puente" y un modelo "gota colgando". En el modelo puente, iones de metal se unen a varios grupos amino de la misma cadena o diferentes cadenas. En el modelo de gota colgando, los iones metálicos se unen a un grupo amino. Rhazi y col., (2002), sugieren que la unión del metal se puede dar a través de dos complejos estables dependientes del pH: [Cu (-NH₂)₂]²⁺, 2OH, H₂O desde pH 5.3 hasta 5.8 y [Cu (-NH₂)₂]²⁺, 2OH para pH superior a 5.8.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio indican que el material macroporoso aquí presentado "criogel Q-C" tiene características potenciales para ser utilizado en aplicaciones ambientales; tales como la remoción de metales divalentes que se encuentren en medios acuosos; así como contribuir al mejoramiento del medio ambiente y a la salud del hombre al reducir la carga de estos contaminantes en los cuerpos de agua. La adsorción del ion Cu²⁺ se incrementa con el tiempo de adsorción y la concentración inicial. La cinética de adsorción del Cu²⁺ en el criogel Q-C sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden y la ecuación de Elovich, lo que sugiere que el paso determinante de la velocidad de adsorción es la quimisorción. Los datos de equilibrio fueron mejor descritos por el modelo de Sips, lo cual sugiere que la remoción del Cu²⁺ es por reacción química sobre una superficie heterogénea. La capacidad máxima de adsorción fue de 185, 186, y 192 mg/g a 30, 40 y 50 °C respectivamente; por lo tanto el criogel Q-C es eficiente y puede competir con otros adsorbentes en la remoción de metales disueltos en medios acuosos.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la DGEST por el soporte financiero a través del proyecto ID: 2342.09-P, al CONACYT por la beca otorgada al primer autor. También al Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Toluca, al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y a la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. A la M. C. Alejandra Núñez Pineda y a la M. C. Lizbeth Triana por su ayuda en el análisis

FTIR-ATR.

Nomenclatura

C_e	concentración en el equilibrio de los iones del adsorbato en solución (mg/L)
C_0	concentración inicial del adsorbato (mg/L)
k_1	constante de velocidad de pseudo-primer orden (l/min)
K_2	constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo-orden (g/mg.min)
K_f	constante de Freundlich indica la capacidad de adsorción (mg/g)
K_L	constante de Langmuir (L/mg)
K_{LF}	constante de la isoterma de SIPS (L/mg)
n_f	constante de Freundlich indica intensidad
n_{LF}	constante de la isoterma de SIPS
q_e	capacidades de adsorción en el equilibrio (mg/g)
q_t	capacidades de adsorción en el tiempo t (mg/g)
q_{max}	cantidad de iones del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (mg/g)
R_L	factor de separación o parámetro de equilibrio
t	tiempo en minutos
α	velocidad inicial de adsorción (constante de Elovich) (mg/g.min)
β	constante de desorción (constante de Elovich) (g/mg)

Referencias

- Aguilar, H.G. (1985). *Adsorción y Catálisis*. Primera edición. Universidad Autónoma de Puebla. México.
- Babu, D. J., Kumar, P. Y., King, P. (2014). Kinetic and thermodynamic studies for cadmium (II) biosorption from aqueous solutions using sea urchin test. *International Journal of ChemTech Research* 6, 5535-5545.
- Cheung, C. W., J. F. Porter and G. McKay. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 35, 605-612.
- Debbaudt, A. L., M. L. Ferreira and M. E. Gschaider. (2004). Theoretical and experimental study of M^{2+} adsorption on biopolymers. III. Comparative Kinetic Pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers* 56, 321-332.
- El ouardi, M., Qourzal, S., Alahiane S., Sakr F., Assabbane A., Douch. (2014). Agadir clay materials as a new adsorbent to remove cationic and anionic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* 3, 72-87.
- Flores-Alamo, N., J. Solache-Ríos M., Gómez-Espinosa R. M., García-Gaitán B. (2015). Estudio de adsorción competitiva de cobre y zinc en solución acuosa utilizando Q/PVA/EGDE. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 801-811.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.
- García-González, R., Zavala-Arce, R. E., Ávila-Pérez, P., García-Gaitán, B., González-Chávez, J. L., Muro-Urista, C., Luna-Bárceñas, G. (2014). Synthesis and characterization of a cryogel from chitosan and cellulose. *AFINIDAD* 71, 228-233.
- Gerente, C., Lee V., Le Cloirec P., McKay G. (2007). Application of Chitosan for removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and model review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 41-127.
- Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., Zarghan, A. (2012). Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science* 258, 7732-7743.
- Guibal, E., Larkin, A., Vincent, T., Tobin, J. M. (1999). Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 4011-4022.
- Hernández-Hernández, K. A., Solache-Ríos, M., Díaz-Nava, M. C. (2013). Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. *Water, Air, & Soil Pollution* 224, 1-11.
- Hernández, V. M. D., López M. S. (2011). Enfermedad de Wilson. *Revista del Laboratorio Clínico* 4, 102-111.

- Ho, Y. S. y McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Transactions of the Institute of Chemical Engineering* 76B, 189-232.
- Ho, Y., Huang, C., Huang, H. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* 37, 1421-1430.
- Jiménez, B. (2005). *La contaminación ambiental en México*. Primera edición. Editorial Limusa. México.
- Jin, L., Bai R. (2002). Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir* 18, 9765-9770.
- Karthik, R., Meenakshi, S. (2015). Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal* 263, 168-177.
- Kayranli, B. (2011). Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 173, 782-791.
- Kildeeva, N. R., Veleshko, I. E., Vladimirov, L. V., Nikonorov, V. V., Lozinskii, V. I., Ivanov, R. V., Mikhailov, S. N. (2012). Modification of chitosan cryogels by pyridoxal phosphate to improve sorption capacity. *Fibre Chemistry* 43, 426-432.
- Kudaibergenov, S., Adilov, Zh., Berillo, D., Tatykhanova, G., Sadakbaeva, Zh., Abdullin, Kh., Galaev, I. (2012). Novel macroporous amphoteric gels: Preparation and characterization. *Express Polymer Letters* 6, 346-353.
- Li, N., Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology* 42, 237-247.
- Li, X., Li, Y., Zhang, S., Ye, Z. (2012). Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly (vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 183, 88-97.
- Lima, I. S., Lazarin, A. M., Airoidi, C. (2005). Favorable chitosan/cellulose film combinations for copper removal from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules* 36, 79-83.
- Liu, L., Liu, J., Li, H., Zhang, H., Liu, J., Zhang, H. (2012). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead (ii) biosorption on sesame leaf. *BioResources* 7, 3555-3572.
- Loo, S.-L., Krantz, W. B., Lim, T.-T., Fane, A. G., Hu, X. (2013). Design and synthesis of ice-templated PSA cryogels for water purification: towards tailored morphology and properties. *Soft Matter* 9, 224-234.
- Madala, S., Nadavala, S. K., Vudagandla, S., Boddu, V. M., Abburi, K. (2013). Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent. *Arabian Journal of Chemistry* 1878-5352.
- Masoud, S. S., Anvaripour B., Motavassel M., Jadidi N. (2013). Comparative cadmium adsorption from water by nanochitosan and chitosan. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* 2, 145-148.
- Modrzejewska, Z. (2013). Sorption mechanism of copper in chitosan hydrogel. *Reactive and Functional Polymers* 73, 719-729.
- Ngah, W., Fatinathan, S. (2010). Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* 91, 958-969.
- Pinzón-Bedoya, M. L., Vera V. L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna* 76, 95-106.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10, 716-724.
- Ramesh, S. T., Rameshbabu, N., Gandhimathi, R., Srikanth Kumar, M., Nidheesh, P. V. (2013). Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. *Applied Water Science* 3, 105-113.

- Rhazi, M., Desbrières, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A., El Meray, M. (2002). Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan: Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal* 38, 1523-1530.
- Salazar-Leyva, J.A., Lizardi-Mendoza, J., Ramírez-Suarez, J.C., García-Sánchez, G., Ezquerro-Brauer, J.M., Valenzuela-Soto, E.M., Carvallo-Ruiz, M.G., Lugo-Sánchez, M.E., Pacheco-Aguilar, R. (2014). Utilización de materiales a base de quitina y quitosano en la inmovilización de proteasas: efectos en su estabilización y aplicaciones. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 129-150.
- Stefanescu, C., Daly, W. H., Negulescu, I. I. (2012). Biocomposite films prepared from ionic liquid solutions of chitosan and cellulose. *Carbohydrate Polymers* 87, 435-443.
- Sotelo-Boyás, M.E., Valverde-Aguilar, D., Plascencia-Jatomea, M., Correa-Pacheco, Z.N., Jiménez-Aparicio, A., Solorza-Feria, J., Barrera-Necha, L., Bautista-Baños, S. (2015). Characterization of chitosan nanoparticles added with essential oils. *In vitro* effect on *Pectobacterium carotovorum*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 589-599.
- Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., Li, D. (2009). Chitosan (chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption. *AIChE Journal* 55, 2062-2069.
- Tedds, S., Walton, A., Broom, D. P., Book, D. (2011). Characterization of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discussions* 151, 75-94.
- Twu, Y.-K., Huang, H.-I., Chang, S.-Y., Wang, S.-L. (2003). Preparation and sorption activity of chitosan/cellulose blend beads. *Carbohydrate Polymers* 54, 425-430.
- Varma, A. J., Deshpande, S. V., Kennedy, J. F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers* 55, 77-93.
- Vázquez, M. O., Herrera, V. S., Gómez, C., Gómez-Salazar, S., Rodrigue, D., González-Núñez, R., Herrera-Gomez, A. (2009). Postconsumer high-density polyethylene/agave fiber foamed composites coated with chitosan for the removal of heavy metals. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 2971-2980.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal* 148, 354-364.
- Wang, X., Min, B. (2008). Cadmium sorption properties of poly (vinyl alcohol)/hydroxyapatite cryogels: II. Effects of operating parameters. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 45, 17-22.
- Weber, T. W., Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* 20, 228-238.
- Zhong, Q.-Q., Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., Xu, X. (2014). Removal of Cu(II) and Cr(VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose-rich biomass. *Carbohydrate Polymers* 111, 788-796.
- Zhou, Y., Zhang, L., Fu, S., Zheng, L., Zhan, H. (2012). Adsorption behavior of Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solutions on cellulose-based hydrogels. *BioResources* 7, 2752-2765.

Self-assembling process to synthesize microporous biomaterials Q-C cryogels

R. García-González^{a,b}, R. M. Gómez-Espinosa^a, P. Avila-Pérez^{c,b*}, B. García-Gaitán^b, M. L. Jiménez-Nuñez^b, R. E. Zavala-Arce^{b*}

^a Facultad de Química UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlaquemulco, San Cayetano-Toluca, Estado de México, C.P. 50200. E-mail address: rosamarigo@gmail.com

^b División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Estado de México, México, C.P. 52149. E-mail address: rzavala@toluca.tecnm.mx

^c Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Dirección de Investigación Tecnológica, Carretera México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, México, C.P. 52750. E-mail address: pedro.avila@inin.gob.mx

*Corresponding authors

The research is financed by: PRODEP (Project ID: ITTOL-PTC-009)

Abstract

In the present study a self-assembling process induced by segregation of ice (ISISA) was used in order to synthesize monoliths (Q-C cryogels) from polysaccharides biodegradable as chitosan (Q) and cellulose (C). The cryogels were synthesized by modifying parameters such as; concentration of the polysaccharides, crosslinker and rate of immersion in liquid nitrogen. They were characterized by kinetics of swelling, Zeta potential, SEM, FTIR-ATR and BET analysis. The cryogenic materials show interconnected microporous structure in the direction of advance of freezing and it depends on the amount of the polysaccharides and ISISA process. The swelling kinetics study on cryogel showed a ratio up to 7839 %; the value of specific area was $4.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The zeta potential values decrease with increasing pH due to the gradual deprotonation of amino groups present in the Q-C cryogels. The

unique characteristics of new cryogels in combination with chemical and mechanical stability suggest the potential applications as separation scaffolds or biological and environmental use.

Keywords: Chitosan, cellulose, cryogel, self-assembling, microporous.

1. Introduction

The synthesis of cryogels includes the cryogelation or cryotropic gelation (Gun'ko et al., 2013; Loo et al., 2013; Nikonorov, 2010) and the process of ice segregation induced self-assembly (ISISA) (Delattre et al., 2014; Quintero et al., 2013; Zhang et al., 2011; Gutiérrez et al., 2008). The last method consists of unidirectional freezing of a slurry or solution aqueous by immersion in liquid nitrogen. The ice structure acts as a pattern for the solute and the ice crystal structure does not allow penetration of impurities (Worster, 1997). The material obtained after freeze-drying shows porosity that corresponds to empty areas where it previously resided the ice crystals (Quintero et al., 2013). The cryogels obtained from the ISISA process are microporous and macroporous materials interconnected in the direction of the freezing with a considerable surface area; the pore size in these matrices varies from 10 to 100 μm , according the freezing regime, concentration and type of monomeric precursors (Kumar, 2008).

Cellulose (C) is one of the most promising materials for the preparation of functional materials with a better cost efficiency (Rosa et al., 2010; Duchemin et al., 2009). Cellulose is a linear syndiotactic homopolymer composed of D-glucopyranose units (AGU), which are linked by β -(1,4)-glycosidic bonds; each one of the AGU, has hydroxy groups in C-2, C-3 and C-6 position, and it can presents the typical reactions of primary and secondary alcohols (Klemm et al., 2001). The three hydroxyl groups can interact with one another, forming hydrogen bonds intra and intermolecular and give rise to various types of semi-crystalline supramolecular structures (Wan et al., 2011); a consequence of the supramolecular structure of cellulose is their insolubility in water and common organic solvents (Heinze and Liebert, 2001). The chitin is obtained from waste materials processing industry crustaceans (Jayakumar et al., 2010), this process requires chemical treatment to remove inorganic materials, proteins, lipids and pigments. The chitin can be converted into chitosan by enzymatic means or alkali deacetylation, latter being the most utilized method (Weska et al., 2007). The chitosan (Q) is a

polysaccharide composed of glucosamine connected by links β -(1, 4)-glucosidic (poly (N-acetyl-D-glucosamine)) (Solovtsova et al., 2009), is often identified by its level of deacetylation, a percentage measurement of free amine groups along the chitosan backbone and due to its characteristics such as biodegradability, biocompatibility and low toxicity, is widely used in medicine, food industry and for environmental stewardship. Chitosan in the form of powder, spheres and films, and as a support of other materials, have been used to adsorb dyes (Piccin et al., 2011; Annadurai et al., 2008) and heavy metal ions (Prakash et al., 2010; Li and Bai, 2005). In order to obtain higher advantage of the Q and C polymers properties, the synthesis of cryogels with interconnected macroporous structure that allows the diffusion of solutes of almost any size has been proposed. The unique structure, in combination with their osmotic, chemical and mechanical stability is well known (Lozinsky et al., 2003). Recent research has focused on the study of polymeric cryogels, as promising materials of biotechnological and environmental interest (Delattre et al., 2014; Garcia-Gonzalez et al., 2014; Gun'ko et al., 2013; Loo et al., 2013; Quintero et al., 2013; Wang et al., 2013; Li et al., 2012), these materials can be used as support (scaffolds) in many technological applications (Quintero et al., 2013; Liu et al., 2011) and recently in the environment for adsorption of heavy metals (Gun'ko et al., 2013; Loo et al., 2013; Solovtsova et al., 2009; Wang et al., 2013; Li et al., 2012).

The objective of this work was to synthesize and characterize cryogels from polymeric gels of chitosan-cellulose (Q-C) cross-linked with ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) by modifying parameters such as concentration of polysaccharides, crosslinking agent and rate of immersion in liquid nitrogen.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Chitosan supplied by America Alimentos Ingredientes Funcionales. Cellulose micro granular from Sigma-Aldrich, EGDE as a cross-linking agent supplied by Tokyo Chemical Industry Co. LTD, glacial acetic acid from R. A. Chemical Keernar, deionized water (DI), supplied by Elix 5. Millipore and liquid nitrogen supplied by Cryoinfra.

2.2. Synthesis of cryogel Q-C

A 3 g amount of chitosan powder was added in to 100 mL of 0.4 M acetic acid, it was mixed on a hot plate stirrer for 4 h at 200 rpm and 65 °C. Then, powder cellulose amount was added in a ratio Q/C 1/1 and 1/0.5, it was mixed for 24 h at 200 rpm and 25 °C. Subsequently, EGDE crosslinker was added in an amount representing 1 and 0.5 % (w/w) of the polymers and for 6 h it was mixed at 100 rpm, this process was repeated in each case shown in Table 1. The Q-C slurry obtained was placed in 1 mL insulin syringes were immersed unidirectionally in a bath of liquid nitrogen (-196 °C) at two constant rate (6.0 mm/min and 3.0 mm/min) until the freezing front reaches the end of the sample. The frozen syringes were fractured to 0.75 cm long. Lyophilization of Q-C cryogels were performed (Crist Beta 2-8 LD).

Table 1. Parameters of synthesis of Q-C cryogels

% Q	Ratio Q/C	% EGDE	Rate mm/min	Cryogel
3.0	1/1	1.0	3.0	Q-C1
3.0	1/1	1.0	6.0	Q-C2
3.0	1/1	0.5	3.0	Q-C3
3.0	1/1	0.5	6.0	Q-C4
3.0	1/0.5	1.0	3.0	Q-C5
3.0	1/0.5	1.0	6.0	Q-C6
3.0	1/0.5	0.5	3.0	Q-C7
3.0	1/0.5	0.5	6.0	Q-C8

The Q-C cryogels were washed in order to remove unreacted components, according with the procedure by Garcia-Gonzalez et al. (2014) and Lozinsky et al. (2003). The dried cryogels were swollen at 20 °C in deionized water for 24 h. The cryogels were washed with 0.2 M acetic acid solution for 20 min and deionized water for 10 min, in 0.1M NaOH solution for 3 h and finally with deionized water until pH became the same as that of the deionized water.

2.3. Characterization of the cryogel Q-C

2.3.1 Kinetics of swelling

The swelling kinetics was carried out following the gravimetric procedure similarly to Garcia-Gonzalez et al. (2014), Li and Bai (2005) and Katime (2003). The cryogels were swollen in deionized water at 25 °C, pH 6 and was mixed at 150 rpm.

The cryogels were removed from the water at time intervals; the water excess on surface was whipped off with filter paper and weight. The samples were prepared by triplicate. The results obtained were averaged and the swelling ratio was calculated by Equation (1) (Li et al., 2012).

$$Wu = \left(\frac{W_h - W_d}{W_d} \right) (100), \quad (1)$$

Where Wu is the swelling percent, Wh is the weight of hydrated cryogel and Wd is the weight of dried cryogel.

2.3.2 Morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM)

The morphology was observed using a microscope JEOL JSM-6610 in mode high vacuum and 10 kV, the cryogels were frozen in liquid nitrogen (-196 °C) and sectioned (cryo-fractures) to obtain a freshly cut surface (Gun'ko et al., 2013; Loo et al., 2013; Garcia-Gonzalez et al., 2014); the cryogels were coated with gold in an equipment DENTON VACUUM DESK II (to 140 seconds and 20 milliamps). SEM micrographs were analyzed using image analysis software (measureIT) to determine the

pore-size of the Q-C cryogels (Loo et al., 2013).

2.3.3 Specific surface area (BET)

The Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area of Q-C cryogels was obtained from N₂ adsorption isotherms at -196 °C and a pressure of 0.05-0.3 atm. (Wang et al., 2013; Li et al., 2012; Deville et al., 2007) at Belsorp Bel Japan Inc.

2.3.4 FT-IR-ATR

FT-IR-ATR spectra were obtained using a Bruker model TENSOR27 with ATR accessory Platinum Bruker model, using the absorbance technique (500-4000 cm⁻¹ and 2 cm⁻¹ resolution).

2.3.5 Potential Zeta

The zeta potential measurements were made using microelectrophoresis technique (Zeta-Meter Inc.). A sample of each Q-C cryogel was ground in a mortar; NaCl saline solution was added and stirred. Five samples of 50 mL were collected in glass beakers and adjusted to pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 and 7.0 using HCl and NaOH 1.0 M. Zeta-Meter 3.0+ instrument was used to measure the zeta potentials, 100 volts, energized electrodes, and a full scale ocular micrometer. Fourteen measures for each sample were done.

3 Results and Discussion

3.1. Synthesis of cryogel Q-C

Eight monoliths of Q-C cryogels cross-linked with ethylene glycol diglycidyl ether were obtained (Figure 1), using the parameters described in Table 1, by cryogenic process freezing unidirectional controlled.



Figure 1. Q-C Cryogels obtained by the process ISISA

3.2. Swelling Kinetics

The highest water content was observed for Q-C8 cryogel at 145 minutes with 7839 % of swelling; therefore, this is highly hydrophilic material. The results show an increase in the kinetic of swelling when both the concentration of cellulose and the cross-linking ratio decreased, and immersion rate increase, during cryogenic process (Deville et al., 2006) (Figure 2).

The solvent inlet to the macromolecular network reached an equilibrium state, due to the cryogel composition (Nikonorov et al., 2010; Heinze and Liebert, 2001), the chitosan allows higher water content and cellulose reduces total water content in the cryogel. When the cross-linking density is higher, the distance between the cross-linked members is smaller and the resistance to elongation increases and the amount of solvent that can retain the cryogel is reduced as well as the speed at which the solvent penetrates into the polymer macromolecular network (Deville et al., 2007) (Figure 3).

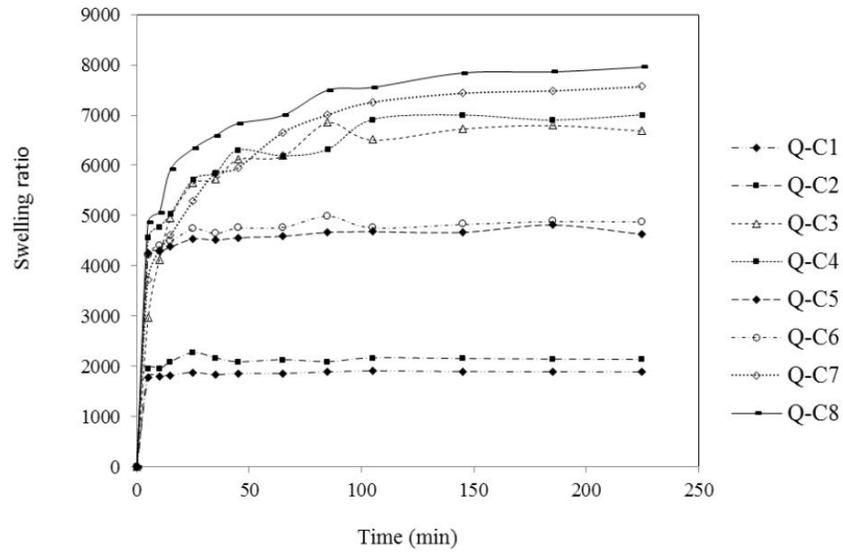


Figure 2. Swelling kinetics of Q-C cryogels

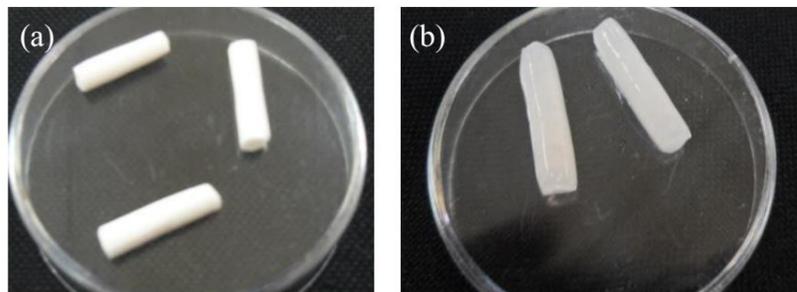


Figure 3. Photography of Q-C cryogels: (a) Dried, (b) After water at 25°C

3.3. SEM analysis

The SEM analysis allowed determining morphological characteristics of Q-C cryogels (Kudaibergenov et al., 2012, Li et al., 2012; Liu et al., 2011) (Figure 4).

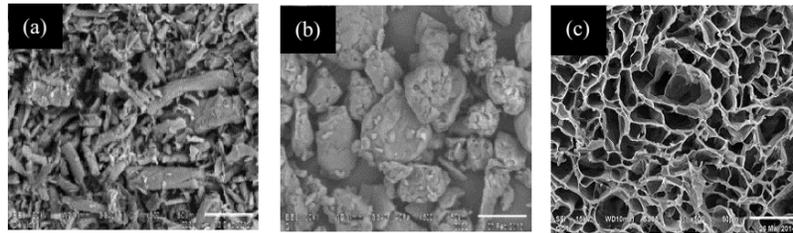


Figure 4. SEM analysis of (a) chitosan, (b) cellulose, (c) Q-C cryogel at 500X

Water is cooled below the freezing point, hexagonal crystals are formed, the rigidity of the crystal lattice ejected out everything that does not fit into the network, i.e. when the Q-C slurry is frozen, the formation of crystalline ice causes that the dispersion solute in the aqueous medium is exudate to the borders between adjacent crystals, forming a matrix around them (Deville et al., 2006).

A controlled cooling in a unidirectional system provokes a homogeneous crystallization by immersion in liquid nitrogen of Q-C slurry. The freezing front advances upward and is stabilized after time. The freezing temperature remains constant and the ice crystals grow in size, to obtain a uniform structure aligned in the direction of advance of frozen (Deville et al., 2006; Sun et al., 2009). The samples were lyophilized in order to obtain macroporous structures.

SEM images to transversal cryo-fractures show macroporous morphology and longitudinal cryo-fractures show parallels channels interconnected and aligned in the direction forward to the freeze (Figure 5).

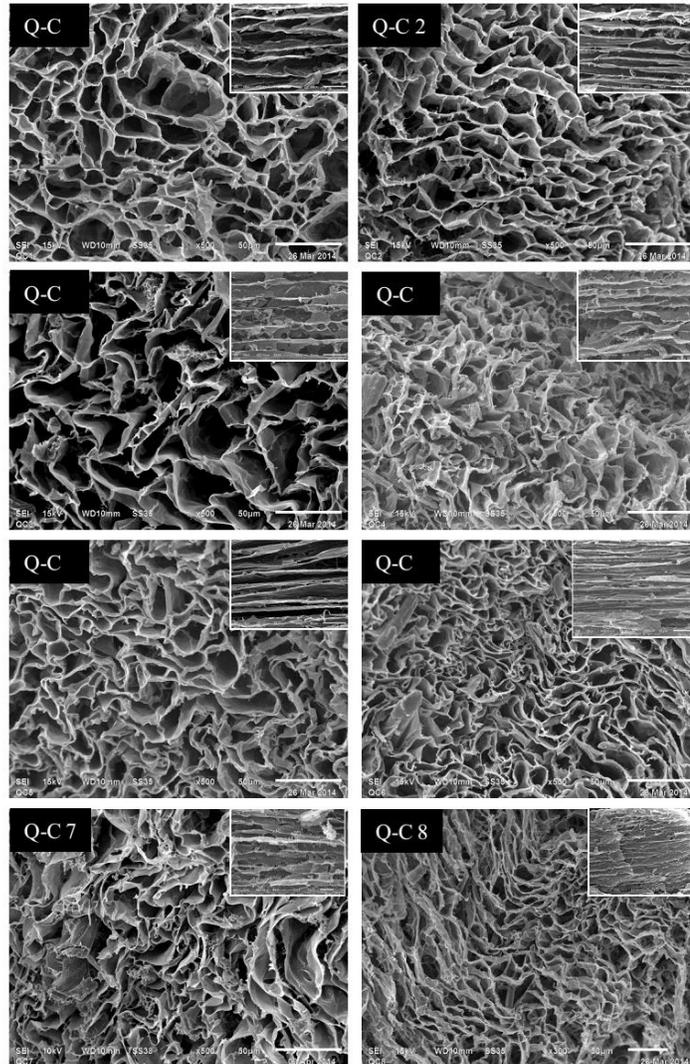


Figure 5. SEM analysis of each Q-C cryogel

Average pore size varies from 16.2 to 26.7 μm , with minimum of 8.25 and maximum of 49.8 μm . Q-C cryogels 1, 3, 5 and 7, synthesized at rate of 3 mm/min, showed a pore size greater than the Q-C cryogels 2, 4, 6 and 8 synthesized at a rate of 6 mm/min. In this case, the pore size varies inversely of immersion rate (Table 2).

According Gun'ko et al. (2013), pore sizes at diameter $d_{\text{nano}} < 0.1 \mu\text{m}$, $0.1 < d_{\text{micro}} < 100 \mu\text{m}$, and $d_{\text{macro}} > 100 \mu\text{m}$ correspond to nanopores, micropores and macropores, respectively. This pore classification is more appropriate for macroporous cryogels than the IUPAC pore classification, because in latter all pores at $d > 50 \text{ nm}$ are defined as macropores. Therefore, the Q-C cryogels may be termed microporous materials. This is important, because enables the interaction of small molecules, ions, macromolecules, and cells with Q-C cryogel (e. g. diffusion and adsorption of solutes and cell proliferation) within pores of different sizes (Gun'ko et al., 2013). By changing the initial slurry concentration, the cryogel microstructure can be modified, and the final porosity of the Q-C cryogel is directly related to volume of water in suspension (Deville et al., 2006). Pore formation is carried out through a porogen during freeze at cryogenic temperatures, in this case, the crystal clear ice in a controlled way in the Q-C slurry is formed; as a result, these solutes initially dispersed in the aqueous medium, are exudates toward the borders between adjacent crystals, forming a matrix around them (Deville et al., 2007).

The average values for the walls thickness of the Q-C cryogels are shown in Figure 6. The wall thickness is smaller in the Q-C cryogels containing a fewer amount of polymers (Figure 6 and Table 1). It means that the wall thickness tends to be directly proportional to the amount of solutes in the Q-C slurry. It is known that parameters such as solution concentration, freeze front velocity and immersion rate, affects the final morphology of the cryogel (Deville et al., 2007; Quintero et al., 2013).

Table 2. Average pore size for each Q-C cryogel

	Cryogels							
	Q-C 1	Q-C 2	Q-C 3	Q-C 4	Q-C 5	Q-C 6	Q-C 7	Q-C 8
Standard Deviation	4.0	2.6	6.9	5.3	6.0	6.7	7.5	4.7
Average	17.1	16.2	26.7	17.5	21.6	21.1	25.3	19.4
Minimum	8.3	11.6	16.7	8.3	13.3	13.8	12.5	11.2
Maximum	26.5	24.1	42.2	27.1	49.8	45.6	37.8	27.5

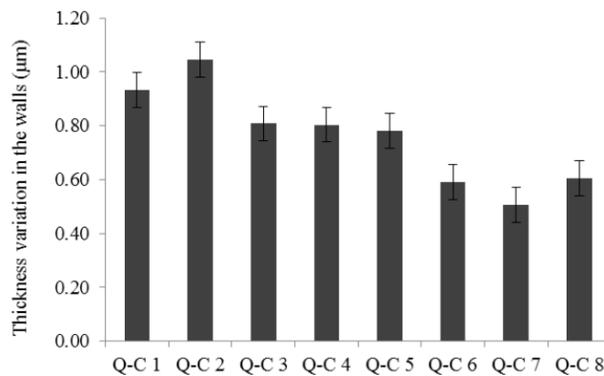


Figure 6. Walls thickness variation in the Q-C cryogels

3.4. Specific surface area (BET)

Results of specific surface area, pore volume and pore diameter are shown in Table 3. In general, texture shows an inverse relationship between rate of immersion and cellulose concentration. The presence of amino and hydroxyl groups and the swollen property of the Q-C cryogels, could facilitate

the adsorption of particles from an aqueous solution (Garcia-Gonzalez et al., 2014; Gun'ko et al., 2013; Loo et al., 2013; Wang et al., 2013; Sun et al., 2009).

Table 3. Texture of Q-C cryogels

Cryogel	Specific area (m ² g ⁻¹)	Pore size (nm)	Pore volume x10 ⁻³ (m ³ g ⁻¹)
Q-C 1	4.30	4.66	5.01
Q-C 2	2.11	5.32	2.77
Q-C 3	1.80	8.99	4.03
Q-C 4	2.51	3.79	2.37
Q-C 5	4.77	4.29	5.00
Q-C 6	3.40	4.37	3.69
Q-C 7	4.24	5.67	6.00
Q-C 8	3.86	4.61	4.45

3.5. Characterization FTIR-ATR

FTIR-ATR analysis shows spectra of cellulose and chitosan (Figure 7a), the peaks a wavenumbers 3382 cm⁻¹ and 3332 cm⁻¹ assigned to the -OH stretching vibration, in the spectra of the Q-C cryogels were displaced to 3343 cm⁻¹ (Figure 7b), probably due to strong intermolecular hydrogen bonds in the Q-C cryogel between chitosan and cellulose (Sun et al., 2009).

The chitosan spectra shows at 3308 cm⁻¹ assigned to the N-H stretching vibration in -NH₂, at 1660 cm⁻¹ assigned to the N-H stretching vibration corresponding to an amide I and at 1588 cm⁻¹ assigned to the -HN bending vibration in -NH₂ (Sun et al., 2009). However, in Q-C cryogels, these bands are related to

the amino group and these are weakened after cross-linking with the EGDE, suggesting that the crosslinking takes place between the amino groups, carbon and -OH (Li and Bai, 2005). The bands at 1155 cm^{-1} and 1050 cm^{-1} corresponded to the different groups of C-O. The anomeric carbon shows a slight increase in the spectra of the Q-C cryogels, indicating a greater presence of these links for cellulose.

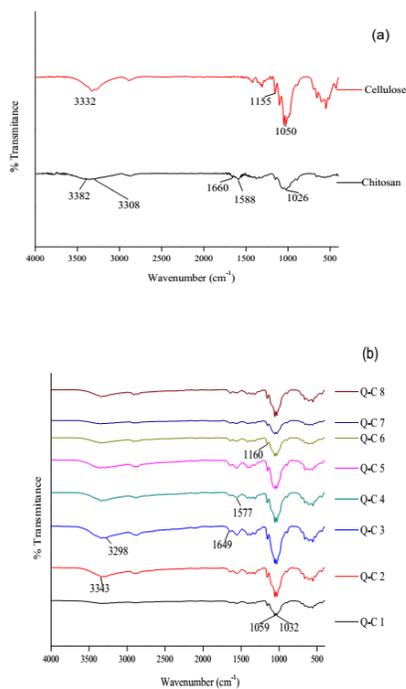


Figure 7. FTIR-ATR spectra: (a) Chitosan and Cellulose, (b) Q-C cryogels

3.6. Zeta Potential

Figure 8 shows the pH dependence of the Zeta potential of the Q-C cryogels. The positive Zeta potential of the Q-C cryogels under acidic solution conditions favour the adsorption of negatively

charged species; the functional groups of cationic charge promotes these values that decreased of shape quasilinear up to pH 7, but were always positive, i.e., to low pH, the ionisable groups were protonated, this property can give to the Q-C cryogel a high reactive nature (Matsumoto et al., 2007). From the electrostatic interaction point of view, a decrease was observed in the values of Zeta potential, favoured by the increase in pH, this indicates an increase in the presence of negative charges due to the gradual deprotonation of amino groups present in the Q-C cryogels (Garcia-Gonzalez et al., 2014; Li and Bai, 2005). Similar results were observed by Li and Bai, (2005), Garcia-Gonzalez et al. (2014), Matsumoto et al. (2007) and Zhang et al. (2008). The attraction and repulsion forces can play an important role in interactions between the pore surface of the Q-C cryogel and the diverse reactive groups (Zhang et al., 2008). Due to the cationic nature of chitosan, the Q-C cryogel can be attractive for environmental applications and biotechnology (Garcia-Gonzalez et al., 2014; Li and Bai, 2005; Sun et al., 2009).

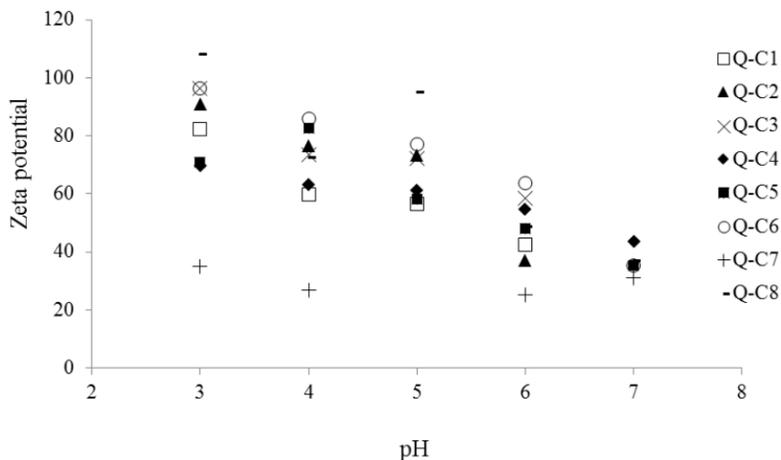


Figure 8. Zeta potential analysis in function of pH

4. Conclusions

The synthesis of monoliths Q-C cryogels was modifying parameters such as; concentration of biopolymers, crosslinking and rate of dipping using the unidirectional freezing technique, was achieved.

The swelling kinetics demonstrates that cryogels swelled fast and it has a higher swelling capacity when the concentration ratio of the polymer and crosslinker decreases in Q-C slurry and increases the speed of immersion into the cryogenic process. Therefore, higher swelling % was reached when cellulose and EDGE crosslinker concentration decreased, due to the lower crosslinking density and the lower hydrophobic effect in cellulose.

The microporous morphology interconnected in the direction of advance of the front of freezing, depends of the polymer concentration and freezing conditions.

The values of zeta potential of the Q-C cryogels depend on pH. The decreasing of this value is favored by higher pH, due to the gradual deprotonation of the amino groups of the cryogels, so that the forces of attraction and repulsion could play an important role between the pore surface and the different reactive groups.

The production of these cryogenic materials could have important applications in areas such as biotechnology and environmental.

Acknowledgements

We thank the PRODEP for financial support (Project ID: ITTOL-PTC-009), CONACYT for García González scholarship. Chemical Engineering department at Instituto Tecnológico de Toluca; National Institute for Nuclear Research and CCIQS UAEM-UNAM. M. C. Alejandra Núñez Pineda y M. C. Lizbeth Triana for FT-IR analysis and Dr. Jose Luz Gonzalez Chavez for Zeta potential analysis.

References

- Annadurai, G., Ling, L. Y., & Lee, J.-F. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 337-346.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723-1732.
- Delattre, B., Bai, H., Ritchie, R. O., De Coninck, J., & Tomsia, A. P. (2014). Unidirectional Freezing of Ceramic Suspensions: In Situ X-ray Investigation of the Effects of Additives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(1), 159-166.
- Deville, S., Saiz, E., & Tomsia, A. P. (2006). Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 27(32), 5480-5489.
- Deville, S., Saiz, E., & Tomsia, A. P. (2007). Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, 55(6), 1965-1974.
- Duchemin, B. J. C., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2009). All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(12), 2031-2037.
- Garcia-Gonzalez, R., Zavala-Arce, R. E., Avila-Perez, P., Garcia-Gaitan, B., Gonzalez-Chavez, J. L., Muro-Urista, C., & Luna-Barcenas, G. (2014). Synthesis and characterization of a cryogel from chitosan and cellulose. *Afinidad*, 71(567), 228-233.
- Gun'ko, V. M., Savina, I. N., & Mikhailovsky, S. V. (2013). Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 187-188(0), 1-46.
- Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., & del Monte, F. (2008). Ice-Templated Materials: Sophisticated Structures Exhibiting Enhanced Functionalities Obtained after Unidirectional Freezing and Ice-Segregation-Induced Self-Assembly†. *Chemistry of Materials*, 20(3), 634-648.

- Heinze, T., & Liebert, T. (2001). Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1689-1762.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S. V., & Tamura, H. (2010). Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*, 28(1), 142-150.
- Katime, A. I. A., Katime, T. O., & Katime, T. D. (2003) Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Ed. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, España.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1, 1-7.
- Kudaibergenov, S., Adilov, Zh., Berillo, D., Tatykhanova, G., Sadakbaeva, Zh., Abdullin Kh., Galaev, I. (2012) Novel macroporous amphoteric gels: Preparation and characterization, *Express Polymer Letters*, 6(5), 346-353.
- Kumar, A. (2008) Designing New Supermacroporous Cryogel Materials for Bioengineering Applications. *eCM Journal*, 16 (3), 11.
- Li, N., & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 42(3), 237-247.
- Li, X., Li, Y., Zhang, S., & Ye, Z. (2012). Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 183(0), 88-97.
- Liu, H., Nakagawa, K., Chaudhary, D., Asakuma, Y., & Tadé, M. O. (2011). Freeze-dried macroporous foam prepared from chitosan/xanthan gum/montmorillonite nanocomposites. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(11), 2356-2364.
- Loo, S.-L., Krantz, W. B., Lim, T.-T., Fane, A. G., & Hu, X. (2013). Design and synthesis of ice-templated PSA cryogels for water purification: towards tailored morphology and properties. *Soft Matter*, 9(1), 224-234.

Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Plieva, F. M., Savina, I. N., Jungvid, H., & Mattiasson, B. (2003). Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, 21(10), 445-451.

Matsumoto, H., Yako, H., Minagawa, M., & Tanioka, A. (2007). Characterization of chitosan nanofiber fabric by electrospray deposition: Electrokinetic and adsorption behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(2), 678-681.

Nikonorov, V. V., Ivanov, R. V., Kil'deeva, N. R., Bulatnikova, L. N., & Lozinskii, V. I. (2010). Synthesis and characteristics of cryogels of chitosan crosslinked by glutaric aldehyde. *Polymer Science Series A*, 52(8), 828-834.

Piccin, J. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2011). Adsorption isotherms and thermochemical data of FD & C Red No. 40 binding by Chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 295-304.

Prakash, S., Kumar, M., Tripathi, B. P., & Shahi, V. K. (2010). Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)-3-(2-aminoethylamino) propyl trimethoxysilane: Cross-linked organic-inorganic hybrid beads for the removal of Pb(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 28-36.

Quintero Ortega, I. A., Mota-Morales, J. D., Elizalde Peña, E. A., Zárate-Triviño, D. G., De Santiago, Y. A., Ortiz, A., Luna-Bárceñas, G. (2013). Cryogenic Process to Elaborate Poly(ethylene glycol) Scaffolds. *Experimental and Simulation Studies. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2), 706-715.

Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Imam, S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1), 83-92.

Solovtsova, O. V., Grankina, T. Y., Krasil'nikova, O. K., Serebryakova, N. V., & Shinkarev, S. M. (2009). Adsorption of copper cations at chitosan samples prepared by lyophilic drying. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45(1), 36-41.

Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., & Li, D. (2009). Chitosan(chitin)/cellulose composite biosorbents

prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption. *AIChE Journal*, 55(8), 2062-2069.

Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456.

Wang, C., Dong, X.-Y., Jiang, Z., & Sun, Y. (2013). Enhanced adsorption capacity of cryogel bed by incorporating polymeric resin particles. *Journal of Chromatography A*, 1272(0), 20-25.

Weska, R. F., Moura, J. M., Batista, L. M., Rizzi, J., & Pinto, L. A. A. (2007). Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 749-753.

Worster, M. G., & Wettlaufer, J. S. (1997). Natural Convection, Solute Trapping, and Channel Formation during Solidification of Saltwater. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(32), 6132-6136.

Zhang, S., Saito, K., Matsumoto, H., Minagawa, M., & Tanioka, A. (2008). Characterization of Insulin Adsorption Behavior on Amphoteric Charged Membranes. *Polym. J*, 40(9), 837-841.

Zhang, X., Li, C., & Luo, Y. (2011). Aligned/Unaligned Conducting Polymer Cryogels with Three-Dimensional Macroporous Architectures from Ice-Segregation-Induced Self-Assembly of PEDOT-PSS. *Langmuir*, 27(5), 1915-1923.