



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE
ADSORCIÓN DE NÍQUEL CON HIDROGELES DE
QUITOSANO REFORZADOS CON
TRIPOLIFOSFATO DE SODIO**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

Presenta

Lizette Edaena Camalich Arvayo

Hermosillo, Sonora

Febrero 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por brindarme la salud y fortaleza necesaria para culminar una etapa más de mi vida.

Agradezco a la Universidad de Sonora y a su cuerpo académico por donarme los conocimientos necesarios para llevar a cabo el presente proyecto de investigación, particularmente, a mis profesores de licenciatura, de quienes he aprendido más que sólo conocimientos teóricos.

Se agradece al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia por el préstamo de los laboratorios y el permiso para disponer de los materiales y equipos necesarios para llevar a cabo la debida experimentación.

Doy gracias a la Dra. Ramona Guadalupe Martínez Meza por brindarme la oportunidad de colaborar con ella en un proyecto de investigación; por guiarme y asesorarme durante toda la realización de mi tesis, desde la etapa experimental como en el análisis de datos obtenidos y resultados, al igual que en la redacción de esta; por estar a mi disposición para cualquier duda y/o aclaración y por brindarme apoyo tanto técnico como moral.

Gracias a mis familiares, especialmente a mis padres y hermanos, por el apoyo y cariño que me han regalado, por tenerme paciencia en mis momentos de estrés y por estar presentes en las etapas más importantes de mi vida.

Finalmente, agradezco a mis compañeros de carrera, por asesorarme de la mejor manera posible, y apoyarme y motivarme durante todo este proceso; y sobre todo a mis amigos, con quienes he compartido tanto conocimientos como risas y quienes han hecho que estos últimos años fuera una de las mejores experiencias.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN	xi
I. Introducción y Objetivos	1
I.1.- Introducción	1
I.2.- Objetivos	2
I.2.1.- Objetivo General	2
I.2.2.- Objetivos Específicos	2
II.- Antecedentes	3
II.1.- Metales Pesados	3
II.1.1.- Descripción	3
II.1.2. Toxicidad.....	3
II.1.3.- Contaminación de Aguas por Metales Pesados.....	4
II.2.- Níquel	4
II.2.1.- Propiedades y Características	4
II.2.2.- Toxicología	5
II.2.3.- Normatividad en México	6
II.3.- Procesos Para la Eliminación de Metales Pesados	7
II.4- Adsorción	11
II.4.1.- Definición	11
II.4.2.- Tipos de Adsorción	11
II.4.3.- Adsorción para el Tratamiento de Aguas Residuales.....	12
II.4.4.- Adsorción en la Eliminación de Metales Pesados	12
II.5.- Quitosano	13

II.5.1.- Procedencia y Obtención.....	13
II.5.2.- Reacción de Desacetilación	14
II.5.3.- Características	15
II.5.4.- Aplicaciones.....	16
II.5.5.- Entrecruzamiento.....	17
II.6.- Quitosano para la Remoción de Metales Pesados	19
III.- Metodología Experimental	23
III.1.- Formación de Hidrogeles.....	23
III.2.- Preparación de las Soluciones.....	24
III.3.- Experimentación de Adsorción	24
III.4.- Análisis de Datos de Adsorción	25
III.4.1.- Eficiencia de Adsorción	26
III.4.2.- Equilibrio de Adsorción	26
IV.- Resultados y Discusión	32
IV.1.- Efecto del Entrecruzamiento	32
IV.2.- Análisis de Datos de Adsorción.....	33
IV.2.1.- Eficiencia de Adsorción y Efecto del pH.....	33
IV.2.2.- Equilibrio de Adsorción.....	36
V.- Conclusiones y Recomendaciones	57
V.1.- Conclusiones	57
V.2.- Recomendaciones	58
ANEXOS	59
A. Concentraciones obtenidas por espectroscopia de absorción atómica	59
B. Cálculos.....	60
Referencias bibliográficas.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<i>Figura 1: Estructura del quitosano (Altamirano Pavón, 2015).</i> -----	14
<i>Figura 2: Mecanismo de reacción de desacetilación de la quitina para obtener quitosano: a) reacción generalizada; b) detalles del mecanismo (Colina et al., 2015).</i> -----	15
<i>Figura 3: Representación del efecto del STPP en los hidrogeles de quitosano (Castro, 2014)</i> -----	19
<i>Figura 4: Efecto del entrecruzamiento: a) antes; b) después.</i> -----	32
<i>Figura 5: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones y condiciones de pH estudiadas a 25°C y 200 rpm; a) pH ácido; b) pH neutro; c) pH básico.</i> -----	34
<i>Figura 6: Porcentajes de remoción de níquel en el equilibrio para las concentraciones y condiciones ambientales estudiadas.</i> -----	35
<i>Figura 7: Ajuste de isothermas para experimentación realizada a pH ácido; a) Langmuir; b) Freundlich</i> -----	37
<i>Figura 8: Comparación de modelos de isothermas con datos experimentales para experimento a 25°C, 200 rpm y pH ácido.</i> -----	38
<i>Figura 9: Ajuste de isothermas para experimentación realizada a pH neutro; a) Langmuir; b) Freundlich</i> -----	39
<i>Figura 10: Comparación de modelos de isothermas con datos experimentales para experimento a 25°C, 200 rpm y pH neutro.</i> -----	40
<i>Figura 11: Ajuste de isothermas para experimentación realizada a pH básico; a) Langmuir; b) Freundlich</i> -----	41
<i>Figura 12: Comparación de modelos de isothermas con datos experimentales para experimento a 25°C, 200 rpm y pH básico.</i> -----	42
<i>Figura 13: Ajuste de modelos cinéticos para experimentación realizada bajo condiciones ácidas; a) Lagergren; b) Ho.</i> -----	45
<i>Figura 14: Comparación de datos experimentales con modelos cinéticos de proceso de adsorción bajo condiciones ácidas.</i> -----	48

Figura 15: Ajuste de modelos cinéticos para experimentación realizada bajo condiciones neutras; a) Lagergren; b) Ho. ----- 50

Figura 16: Comparación de datos experimentales con modelos cinéticos de proceso de adsorción bajo condiciones neutras. ----- 52

Figura 17: Ajuste de modelos cinéticos para experimentación realizada bajo condiciones básicas; a) Lagergren; b) Ho. ----- 54

Figura 18: Comparación de datos experimentales con modelos cinéticos de proceso de adsorción bajo condiciones básicas. ----- 56

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<i>Tabla I: Procesos de uso convencional para el tratamiento de aguas residuales.</i>	--8
<i>Tabla II: Criterios para evaluar la adsorción (Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017).</i>	-----28
<i>Tabla III: Datos de equilibrio calculados para todos los potenciales de hidrógeno.</i>	-----36
<i>Tabla IV: Parámetros de isotermas de adsorción.</i>	-----43
<i>Tabla V: Ecuaciones de ajuste de modelos cinéticos linealizados para proceso de adsorción a condiciones ácidas.</i>	-----46
<i>Tabla VI: Parámetros encontrados de la aplicación de los modelos cinéticos y comparación con datos experimentales obtenidos a pH ácido.</i>	-----47
<i>Tabla VII: Ecuaciones de ajuste de modelos cinéticos linealizados para proceso de adsorción a condiciones neutras.</i>	-----51
<i>Tabla VIII: Parámetros encontrados de la aplicación de los modelos cinéticos y comparación con datos experimentales obtenidos a pH neutro.</i>	-----53
<i>Tabla IX: Ecuaciones de ajuste de modelos cinéticos linealizados para proceso de adsorción a condiciones básicas.</i>	-----55
<i>Tabla X: Parámetros encontrados de la aplicación de los modelos cinéticos y comparación con datos experimentales obtenidos a pH básico.</i>	-----55
<i>Tabla XI: Concentraciones remanentes de níquel en solución a 25°C, 200 rpm y pH ácido.</i>	-----59
<i>Tabla XII: Concentraciones remanentes de níquel en solución a 25°C, 200 rpm y pH neutro.</i>	-----59
<i>Tabla XIII: Concentraciones remanentes de níquel en solución a 25°C, 200 rpm y pH básico.</i>	-----59
<i>Tabla XIV: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones estudiadas a 25°C, 200 rpm y pH ácido.</i>	-----60
<i>Tabla XV: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones estudiadas a 25°C, 200 rpm y pH neutro.</i>	-----60

<i>Tabla XVI: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones estudiadas a 25°C, 200 rpm y pH básico.</i>	61
<i>Tabla XVII: Porcentajes de remoción de níquel en el equilibrio para las concentraciones y condiciones ambientales estudiadas.</i>	61
<i>Tabla XVIII: Capacidad de adsorción a 25°C, 200 rpm y pH ácido.</i>	61
<i>Tabla XIX: Capacidad de adsorción a 25°C, 200 rpm y pH neutro.</i>	62
<i>Tabla XX: Capacidad de adsorción a 25°C, 200 rpm y pH básico.</i>	62
<i>Tabla XXI: Parámetros requeridos para graficar isothermas de Langmuir y Freundlich de experimento a pH ácido.</i>	62
<i>Tabla XXII: Parámetros requeridos para graficar isothermas de Langmuir y Freundlich de experimento a pH neutro.</i>	63
<i>Tabla XXIII: Parámetros requeridos para graficar isothermas de Langmuir y Freundlich de experimento a pH básico.</i>	63
<i>Tabla XXIV: Valores del parámetro de equilibrio de la isoterma de Langmuir para todos los pH.</i>	63
<i>Tabla XXV: Comparativa entre datos experimentales y datos teóricos obtenidos con modelos de Langmuir y Freundlich del proceso de adsorción a pH ácido.</i>	64
<i>Tabla XXVI: Comparativa entre datos experimentales y datos teóricos obtenidos con modelos de Langmuir y Freundlich del proceso de adsorción a pH neutro.</i>	64
<i>Tabla XXVII: Comparativa entre datos experimentales del proceso de adsorción a pH básico y datos teóricos obtenidos con modelos de Langmuir y Freundlich.</i>	64
<i>Tabla XXVIII: Cálculos realizados para generar el modelo de Langergren para prueba de adsorción a pH ácido.</i>	65
<i>Tabla XXIX: Cálculos realizados para generar el modelo de Langergren para prueba de adsorción a pH neutro.</i>	65
<i>Tabla XXX: Cálculos realizados para generar el modelo de Langergren para prueba de adsorción a pH básico.</i>	65
<i>Tabla XXXI: Cálculos realizados para generar el modelo de Ho para prueba de adsorción a pH ácido.</i>	66
<i>Tabla XXXII: Cálculos realizados para generar el modelo de Ho para prueba de adsorción a pH neutro.</i>	66

Tabla XXXIII: Cálculos realizados para generar el modelo de Ho para prueba de adsorción a pH básico-----66

RESUMEN

Los metales pesados son potencialmente tóxicos debido a su característica acumulativa; algunos tienen funciones biológicas, pero otros, como el níquel, no tienen ninguna función biológica conocida, por lo que sólo es tóxico incluso a concentraciones bajas del metal. Existen muchos procesos para la eliminación de metales pesados de aguas residuales, sin embargo, muchos de ellos son costosos o ineficientes; un proceso de adsorción es una buena alternativa para el tratamiento de efluentes incluso a concentraciones bajas del metal.

Se usa una gran variedad de adsorbentes, algunos provenientes de tratamientos químicos, pero actualmente se han utilizado biopolímeros naturales: tal es el caso del quitosano. El quitosano es un biopolímero que se obtiene a partir de la desacetilación de la quitina; ha adquirido importancia por su amplia variedad de aplicaciones, además de aprovecharse un residuo de la acuicultura. El quitosano puede ser reforzado químicamente para aumentar su resistencia y durabilidad durante los procesos de adsorción, como lo realizado con tripolifosfato de sodio.

En el presente trabajo de investigación se evalúa la capacidad de adsorción de níquel con hidrogeles de quitosano reforzados con tripolifosfato de sodio, así como el efecto del pH en la eficiencia de remoción; se ajustaron las isothermas de Langmuir y Freundlich y se evaluaron los modelos cinéticos de Lagergren y Ho para conocer el tipo de adsorción que se lleva a cabo y la dinámica del proceso.

Se obtuvieron eficiencias de remoción entre 60 y 93 % para todas las condiciones estudiadas. Las capacidades máximas de adsorción obtenidas son 0.7769, 1.0181, y 1.2139 mg/g para condiciones ácidas, neutras y básicas, respectivamente, obteniendo un comportamiento similar a la isoterma de Freundlich para condiciones neutras y básicas y una combinación de adsorción física y química para condiciones ácidas. Con respecto a la cinética, las pruebas de casi todas las concentraciones iniciales se describieron con el modelo de Ho para todas las condiciones de pH, salvo la concentración inicial de 25 ppm, esta fue descrita por el modelo de Lagergren cuando la experimentación se realizó a pH ácido y básico.

I. Introducción y Objetivos

I.1.- Introducción

Los metales pesados se encuentran presentes de manera natural y dispersa en la corteza terrestre, y algunos son vitales para llevar a cabo ciertas funciones biológicas; sin embargo, éstos poseen la característica de ser bioacumulables, alcanzando niveles tóxicos (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garcés Jaraba, 2015). De muchas plantas industriales se producen efluentes con altos contenidos de diversos metales pesados que son desechados a cuerpos de agua, dañando los ecosistemas y pudiendo afectar a la salud humana.

El níquel, específicamente, no tiene ninguna función biológica conocida hasta el momento, pero sí se conoce ser alérgeno, y por otra parte, algunos de sus compuestos son potencialmente carcinogénicos (ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry), 2005).

Además de ser potencialmente tóxico, el níquel tiene cierta importancia económica puesto que es utilizado en una gran variedad de procesos y materiales, no sólo en el sector industrial, sino también en la vida diaria ((ATSDR), 2005).

El níquel es abundantemente utilizado en industrias como la aeroespacial, la cual ha tenido un gran auge a nivel mundial debido al aumento e importancia de las comunicaciones. Según la Secretaría de Economía, actualmente, el crecimiento global mantiene una tasa de 3.3%, lo que repercute en la necesidad de fabricación de estos vehículos. En México existen 249 empresas dedicadas a esta industria y en Sonora, desde el año 2015, se encuentran 60 empresas interrelacionadas entre sí para realizar procesos de fundición, maquinado y procesos secundarios, las cuales realizan tratamientos químicos a aeroestructuras y forjado, fundición y recubrimientos superficiales a turbinas ("Aeroespacial," 2015).

Dentro de los recubrimientos superficiales que se realizan en esta industria, se encuentran los procesos de galvanoplastia y niquelado químico; los cuales producen aguas residuales con cierto contenido del metal en cuestión que sobrepasa los límites máximos permisibles establecidos por las normas oficiales mexicanas, por lo que es de vital importancia disminuir estas concentraciones

antes de su descarga. Asimismo, al ser desechado al sistema de alcantarillado, o cuerpos de agua, pierde la oportunidad de su reaprovechamiento dentro del mismo proceso o para otros fines.

Es debido a estos efluentes por lo que nace la idea de buscar una metodología para su recuperación, siendo la adsorción un proceso adecuado para los fines. Se prefirió utilizar un biopolímero como adsorbente para disminuir el daño al medio ambiente que ocasiona el uso de otros productos químicos, para lo cual se escogió el quitosano en forma de hidrogel; se decidió reforzarlo con tripolifosfato de sodio para aumentar su consistencia y durabilidad. Esto con el fin de ejecutar un experimento a escala de laboratorio para evaluar la eficiencia de remoción de iones de níquel; determinar la capacidad de adsorción de los hidrogeles de quitosano, el comportamiento dinámico del proceso y analizar los efectos del pH de las soluciones en el proceso de adsorción.

I.2.- Objetivos

I.2.1.- Objetivo General

- Evaluar la eficiencia de adsorción de níquel con hidrogeles de quitosano reforzados con tripolifosfato de sodio

I.2.2.- Objetivos Específicos

- Determinar la capacidad de adsorción de hidrogeles de quitosano mediante el uso de las isothermas de adsorción.
- Evaluar el efecto del pH en la adsorción de níquel con hidrogeles de quitosano.
- Determinar la cinética de adsorción.

II.- Antecedentes

II.1.- Metales Pesados

II.1.1.- Descripción

Los metales son elementos químicos, de los cuales son considerados metales pesados aquellos cuyo peso molecular sea mayor a 20 y tengan una alta densidad; algunos autores consideran alta una densidad de 4 g/cm³ (Londoño Franco, Londoño Muñoz, & Muñoz García, 2016); mientras que otros estudios establecen que los metales pesados son aquellos cuya densidad sea mayor a 5 g/cm³ (Cañizares Villanueva, 2000; Centro de Información Toxicológica de Veracruz, 2016).

Los metales pesados se encuentran presentes de manera natural y dispersa en la corteza terrestre (Ferré-Huguet, Schuhmacher, Llobet, & Domingo, 2007); algunos son vitales para llevar a cabo ciertas funciones biológicas en los seres vivos, como es el caso del hierro, sodio, magnesio, calcio, estroncio, manganeso, cobre y zinc (Londoño Franco et al., 2016); otros no tienen ninguna función fisiológica conocida y sólo son dañinos a la salud en cualquier concentración, como el oro, plata, plomo, cadmio y níquel (Cañizares Villanueva, 2000).

II.1.2. Toxicidad

A pesar de tener una función biológica, los metales pesados pueden ser tóxicos por diferentes motivos, ya sea que sean tóxicos a largo plazo, que se produzcan transformaciones a complejos más tóxicos bajo ciertas condiciones, que no se degraden bajo ningún método, o que inclusive pueden ser tóxicos a concentraciones muy bajas (entre 1 y 10 mg/ml) (Villalobos Morún, 2011).

La cualidad que propicia su toxicidad es su característica acumulativa; al encontrarse en el agua, suelo o aire, éstos son absorbidos vía oral, dérmica o respiratoria por los organismos y se van acumulando en la cadena trófica, aumentando cada vez más su presencia en el consumidor final, que generalmente son los seres humanos (Ferré-Huguet et al., 2007).

La toxicidad de un metal para el cuerpo humano depende de ciertos factores como la vía de exposición, la dosis absorbida y la naturaleza química del metal (Ferré-Huguet et al., 2007). Al ser absorbidos por el cuerpo humano, éstos pueden ocasionar erupciones cutáneas, malestar de estómago (úlceras), problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte (Tejada Tovar et al., 2015).

II.1.3.- Contaminación de Aguas por Metales Pesados

El aumento de actividades industriales como la minería, de pigmentos, de plásticos, de baterías, la agricultura, entre muchas otras (Villalobos Morún, 2011) fomenta la acumulación de los metales pesados (Ferré-Huguet et al., 2007); además, grandes cantidades de éstos son vertidos a cuerpos de agua como medio de descarga de efluentes, ocasionando cambios en los ecosistemas y daños a la salud pública. Por otra parte, los metales son de importancia económica para su aprovechamiento en otros procesos (Vera, Uguña, García, Flores, & Vázquez, 2016), y los costos de los tratamientos de los efluentes residuales son elevados.

II.2.- Níquel

II.2.1.- Propiedades y Características

El níquel (Ni) es un elemento químico metálico de número atómico 28 y peso molecular de 58.69 unidades de masa atómica. Su número de registro CAS es 7440-02-0; tiene un punto de ebullición de 2730°C, punto de fusión de 1455°C y densidad de 8.9 g/cm³ a 25°C ((Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo), 2005).

Es un metal de transición, de apariencia plateada-blanquecina que forma aleaciones fácilmente con otros metales como el hierro, cromo, cobre y zinc; también puede formar compuestos con elementos como el cloro, azufre y oxígeno. Es un buen conductor de calor y de electricidad, posee la característica de ser

ferromagnético, además de ser muy dúctil y maleable por lo que puede moldearse en distintas formas ((ATSDR), 2005).

Su principal aplicación es en la formación de acero inoxidable, pero es muy utilizado para fabricar monedas, baterías, y componentes electrónicos, así como en joyería y decoración y como catalizador en reacciones químicas (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, 2005).

II.2.2.- Toxicología

Una reacción alérgica es el efecto negativo más común en relación con el níquel. Aproximadamente entre un 10% y 15% de la población es sensible al níquel (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, 2005). Pueden adquirir esa sensibilidad al níquel por exposición prolongada, como el contacto directo con joyas que lo contienen, por ejemplo. El síntoma de esta reacción alérgica en la piel es la aparición de salpullido en el área de contacto, aunque también puede ser lejos de ésta. Por inhalación del metal en polvo, algunas personas pueden sufrir ataques de asma, pero es un efecto que no ocurre con mucha frecuencia (ATSDR, 2005).

Trabajadores expuestos a polvos con grandes cantidades de Ni pueden desarrollar bronquitis crónica o alteraciones en el pulmón y el Departamento de Salud y Servicios Sociales (DHHS) de Estados Unidos decretó que tanto el níquel metálico como algunos de sus compuestos como el sulfato de níquel, son carcinogénicos.

Este metal se encuentra en los suelos de la corteza terrestre, en el fondo de los océanos, en meteoritos y en el centro de la tierra. Es liberado a la atmósfera durante erupciones volcánicas, por procesos mineros, por plantas de energía de quema de hidrocarburos o por incineradores de basura (ATSDR, 2005); sin embargo, también es desechado a suelos y agua por industrias que utilizan el níquel, sus aleaciones o sus compuestos durante sus procesos químicos.

Tomar agua con alto contenido de este metal es una forma de estar expuesto a él. La concentración promedio de níquel en el agua potable es entre 2 y 4.3 partes por billón (ppb) y su ingesta diaria es sólo aproximadamente 2 microgramos. En

agua potable, 72 ppb es de las concentraciones más altas encontradas, ubicadas cerca de industrias que extraen níquel de minerales y en áreas con grandes depósitos naturales de níquel (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, 2005).

II.2.3.- Normatividad en México

Debido a su toxicidad, la concentración de níquel en la descarga de efluentes residuales y en el uso de estos efluentes tratados es controlada y limitada. En México, la descarga de este metal se restringe por medio de las normas oficiales mexicanas: NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; la NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal; y la NOM-003-SEMARNAT-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.

La NOM-001-SEMARNAT-1996 considera un límite máximo permisible de 2 miligramos de níquel por litro de agua como un promedio mensual y de 4 miligramos por litro para un promedio diario (SEMARNAT, 1998b); esto para cualquier actividad donde se aprovechen las aguas residuales, como uso en riego agrícola o el uso público urbano.

Estos límites nos ayudan a proteger la vida acuática de ríos, así como las aguas costeras cuando se utilicen aguas residuales para la explotación pesquera, navegación, entre otros. Al igual que los casos anteriores, ésta norma oficial mexicana nos ayuda a proteger los embalses naturales y artificiales y el suelo, con el mismo límite máximo permisible mencionado anteriormente.

Según la NOM-002-SEMARNAT-1996, el límite máximo permisible para la descarga de aguas residuales al sistema de alcantarillado con contenido de níquel es de 4 miligramos por litro como promedio mensual, 6 para promedio diario y un máximo de 8 miligramos por litro de manera instantánea. Todas las aguas

residuales descargadas ya sea al alcantarillado o a aguas nacionales, deben tener un potencial hidrógeno entre 5.5 y 10 unidades (SEMARNAT, 1998a).

La NOM-003-SEMARNAT-1997 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas para reúso en servicios al público con contacto directo y contacto indirecto u ocasional. Por contacto directo se consideran los siguientes reusos: llenado de lagos y canales artificiales recreativos con paseos en lancha, remo, canotaje y esquí; fuentes de ornato, lavado de vehículos, riego de parques y jardines. Por otra parte, el reuso en servicios al público con contacto indirecto u ocasional es el que se destina a actividades donde el público en general esté expuesto indirectamente o en contacto físico incidental y que su acceso es restringido, ya sea por barreras físicas o personal de vigilancia; se consideran los siguientes reusos: riego de jardines y camellones en autopistas, camellones en avenidas, fuentes de ornato, campos de golf, abastecimiento de hidrantes de sistemas contra incendio, lagos artificiales no recreativos, barreras hidráulicas de seguridad y panteones.

Dicha norma establece el límite máximo permisible para cinco categorías: coliformes fecales, huevos de Helminto, grasas y aceites, demanda bioquímica de oxígeno y sólidos suspendidos totales (SST); apartado en el cual se consideran a los metales pesados. Para servicios al público con contacto directo el límite es de 20 mg/l y de 30 mg/l para servicios al público con contacto indirecto u ocasional (SEMARNAT, 1997).

II.3.- Procesos Para la Eliminación de Metales Pesados

Por ser potencialmente tóxicos, es de interés común eliminar, reducir o controlar la presencia de metales pesados en efluentes y aguas residuales; para lo cual existen procesos químicos y físicos de uso convencional, como precipitación química, oxidación, reducción, electrodeposición o tratamiento electroquímico, filtración, ósmosis, centrifugación, resinas de intercambio iónico, tecnologías de membrana y adsorción con carbón activado (Altamirano Pavón, 2015; Cuizano & Navarro, 2008; Sala et al., 2010; Tejada Tovar et al., 2015; Vera et al., 2016). Sin

embargo, los resultados del tratamiento de aguas residuales con estos procesos son satisfactorios en efluentes cuya concentración de metales pesados sea alta, pues de lo contrario resultan ser costosos e ineficientes; adicionalmente, algunos de estos procesos involucran la formación, disposición y almacenamiento de lodos de desecho que son aún más complicados de tratar, dando origen a un problema mayor (Cuizano & Navarro, 2008; Sala et al., 2010; Tejada Tovar et al., 2015; Vera et al., 2016). En la Tabla I se muestra una breve descripción de algunos procesos de uso convencional para el tratamiento de aguas residuales, así como ciertas ventajas y desventajas.

Tabla I: Procesos de uso convencional para el tratamiento de aguas residuales.

Proceso	Descripción, ventajas y desventajas
Precipitación Química	Consiste en hacer reaccionar, con reactivos característicos, los metales pesados de interés especial para que se vuelvan insolubles en la solución acuosa; es necesario un manejo adecuado del pH. Se tiene que hacer una cuidadosa selección de las condiciones del proceso con el fin de prevenir la solubilización de algunos de los metales precipitados (Altamirano Pavón, 2015; Caviedes Rubio, Muñoz Calderón, Perdomo Gualtero, Rodríguez Acosta, & Sandoval Rojas, 2015), además de que puede volverse ineficiente con soluciones de metales a muy bajas concentraciones (Cuizano & Navarro, 2008). Ésta se combina con otras metodologías de remoción de metales pesados, con procesos físicos como sedimentación y filtración para mejorar las eficiencias de ambas metodologías (Altamirano Pavón, 2015).
Coagulación y Floculación	Es un método fisicoquímico, que permite la eliminación de los contaminantes mediante su sedimentación. El proceso está basado en la coagulación de las partículas por la adición de un producto químico, lo cual provoca la

desestabilización de las partículas coloidales. Una de las principales desventajas que presenta este proceso es que, no siempre es suficiente para reducir la concentración de contaminantes a niveles aceptables; adicionalmente, el costo de los aditivos es relativamente alto y dejan subproductos que pueden ser perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente (Altamirano Pavón, 2015).

Electrocoagulación Es un proceso que aplica los principios de la coagulación-floculación en un reactor electrolítico. Este es un recipiente dotado de una fuente de corriente y varios electrodos encargados de aportar los iones desestabilizadores de partículas coloidales que reemplazan las funciones de los compuestos químicos que se utilizan en el tratamiento convencional, induciendo la corriente eléctrica en el agua a través de placas metálicas paralelas de hierro o aluminio (Caviedes Rubio et al., 2015).

Electrofloculación Es un proceso químico con adición electrolítica de iones metálicos. Su eficiencia en la remoción de los contaminantes se debe a que son arrastrados por las burbujas de gas (H_2 y O_2) que se producen en el sistema por lo que salen a flote en la superficie (Caviedes Rubio et al., 2015).

Resinas de Intercambio Iónico Las resinas de intercambio iónico son capaces de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, para esto mantiene los iones temporalmente unidos a la superficie, y después los cede frente a una disolución con un regenerante. Es un proceso con alta eficiencia de remoción y bajo costo de operación, es posible recuperar el metal y se producen bajos volúmenes de lodos (Altamirano Pavón, 2015); sin embargo, es un proceso de inversión

	<p>económica alta y su eficiencia puede disminuir cuando se tratan grandes volúmenes y aguas de desecho conteniendo metales pesados en bajas concentraciones, por lo que no es muy recomendable para aplicarlo a gran escala (Cuizano & Navarro, 2008).</p>
Filtración	<p>Esta tecnología presenta altas eficiencias, requiere poco espacio, no es selectiva y es de fácil operación, pero genera una gran cantidad de lodos que contienen metales; además requiere de un considerable consumo de energía para alcanzar las presiones de funcionamiento, que son desde 10 a más de 50 bares (Caviedes Rubio et al., 2015). Dentro de esta categoría se presentan los procesos de nanofiltración y ultrafiltración, los cuales se diferencian por el tamaño de partículas que separan y el rango de presiones de funcionamiento.</p>
Tecnologías de Membrana	<p>Las tecnologías de membrana combinan el funcionamiento de una membrana semipermeable con un método físico como es la filtración. Las membranas separan dos fases, permitiendo selectivamente el movimiento de ciertas moléculas a través de ellas; lo que permite la eliminación de contaminantes, como lo son los metales pesados, del agua. Es un proceso sencillo, útil para el tratamiento de aguas con contaminantes a baja concentración, por lo general no requiere de manejo especial de temperatura para llevarse a cabo, permite diseños compactos, simplicidad de operación, alta eficiencia de remoción, ahorro de materiales químicos con respecto a otras tecnologías de remoción de metales y consumo relativamente bajo de energía; sin embargo, pueden ocurrir incompatibilidades entre la membrana y ciertos contaminantes y problemas de ensuciamiento o bloqueo de</p>

	los poros de la membrana (Altamirano Pavón, 2015),
Adsorción	La técnica presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo de adsorbente. El carbón activado ha demostrado ser un adsorbente eficiente para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente acuático (Caviedes Rubio et al., 2015). Sin embargo, existe una gran variedad de adsorbentes químicos y biológicos como el uso de biomasa residual y biopolímeros, los cuales son una alternativa prometedora para el tratamiento de efluentes.

II.4- Adsorción

II.4.1.- Definición

La adsorción es el fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido. Las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido o sólido se encuentran en un estado de instauración o sin balancear, es decir, las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión, por lo que tienen la capacidad de atraer otras partículas a su superficie. La sustancia que atrae a las partículas se llama adsorbente, mientras que las partículas atraídas se llaman fase adsorbida o adsorbato (Altamirano Pavón, 2015).

II.4.2.- Tipos de Adsorción

La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, conllevan una fisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre la superficie sólida y el fluido, por lo que la retención se da en una monocapa únicamente.

La adsorción química o quimisorción ocurre cuando la interacción es similar a un enlace químico entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente. Normalmente, la quimisorción puede provocar la adsorción en multicapa sobre la superficie del adsorbente, esto debido a la existencia de interacción entre las moléculas adsorbidas y a la cantidad de energía involucrada; la energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la que se implica en una quimisorción (Romero Hermida, 2012).

II.4.3.- Adsorción para el Tratamiento de Aguas Residuales

Este método como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, se ha postulado como un método eficaz, eficiente y económico, ya que ofrece flexibilidad en el diseño y operación, puede eliminar contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, y da como resultado efluentes de alta calidad. Además, el proceso es reversible, ya que los adsorbentes pueden regenerarse mediante desorción (Altamirano Pavón, 2015).

II.4.4.- Adsorción en la Eliminación de Metales Pesados

La adsorción para la eliminación de metales pesados presenta ventajas como su efectividad a bajas concentraciones de metal y su facilidad para regenerar el adsorbente y recuperar los metales; no obstante, se requiere un manejo adecuado del pH de la solución para obtener buenos resultados de capacidad de adsorción y es necesario eliminar la materia en suspensión antes del tratamiento (Sala et al., 2010).

Se ha analizado la capacidad de una gran variedad de adsorbentes para eliminar diversos tipos de metales pesados presentes en el agua y aguas residuales; aunque la mayoría de los polímeros comerciales y resinas de intercambio iónico que se utilizan en los procesos de descontaminación, se derivan de materiales elaborados a partir de petróleo, utilizando procesos químicos que son dañinos para el medio ambiente. Actualmente se han utilizado polisacáridos naturales, o también llamados biopolímeros, como adsorbentes, los cuales han demostrado ser una alternativa eficiente en la remoción de iones de metales, además de estar

disponibles en grandes cantidades en la naturaleza y durante el proceso no dejan residuos que dañen el medio ambiente, tal es el caso del quitosano (Altamirano Pavón, 2015).

II.5.- Quitosano

II.5.1.- Procedencia y Obtención

La quitina es una poli (β -N-acetil-glucosamina), cuyo monómero es 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucosa, donde el grupo acetamido se encuentra en el carbono 2 (C-2) de la cadena; es el biopolímero más abundante después de la celulosa. La quitina se encuentra presente de forma natural en el exoesqueleto (caparazón) de muchos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos, algas, etc. (Altamirano Pavón, 2015; Lárez Velásquez, 2006; Villalobos Morún, 2011).

El quitosano es un copolímero de N-acetil glucosamina (unidad acetilada, $C_8H_{13}O_5N$, 203.1925 g/mol) y glucosamina (unidad desacetilada, $C_6H_{11}O_4N$, 161.1558 g/mol). Tanto la quitina como el quitosano están formados por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas, la diferencia radica en el C-2, donde la quitina posee un grupo acetamido (- COCH₃), mientras que en el quitosano ese grupo es desacetilado para dejar libre el grupo amino (- NH₂) (Altamirano Pavón, 2015).

Si la quitina es desacetilada en más de un 50% se produce el quitosano y cuando el grado de desacetilación alcanza el 100% el polímero se conoce como quitano (Altamirano Pavón, 2015; Colina et al., 2015; Lárez Velásquez, 2006; Villalobos Morún, 2011). Con un solo tratamiento alcalino, el máximo grado de desacetilación alcanzado no suele sobrepasar del 75 al 85% (Colina et al., 2015).

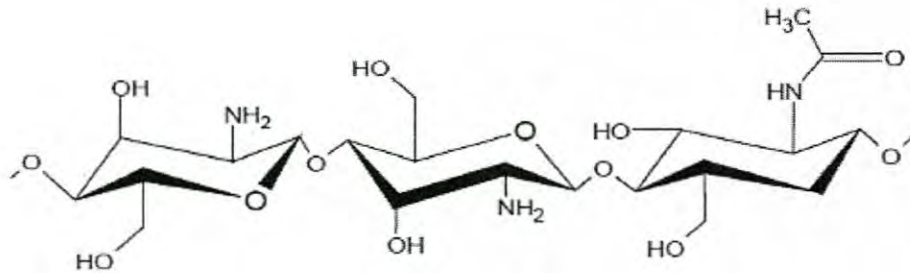


Figura 1: Estructura del quitosano (Altamirano Pavón, 2015).

La producción industrial del quitosano se basa principalmente en el tratamiento de conchas de diversos tipos de crustáceos (camarones, cangrejos, langostas), el cual desde un punto de vista ambiental estaría aprovechando un desecho de la acuicultura, proveniente de las plantas procesadoras de estas especies (Lárez Velásquez, 2006; Villalobos Morún, 2011).

II.5.2.- Reacción de Desacetilación

El proceso de desacetilación implica la eliminación de los grupos acetilo de la molécula de quitina para dejar libres los grupos $-NH_2$, lo cual se lleva a cabo en medio alcalino a alta concentración y alta temperatura, por lo tanto, el quitosano obtenido es un conjunto de polisacáridos que varían entre sí en su composición (número y distribución de los grupos $-NH_2$). La reacción de desacetilación corresponde a una hidrólisis en la que el ion hidróxido es fuertemente nucleófilo, y ataca a los grupos acetamida presentes en el C-2, mediante un mecanismo de sustitución nucleófila (Altamirano Pavón, 2015).

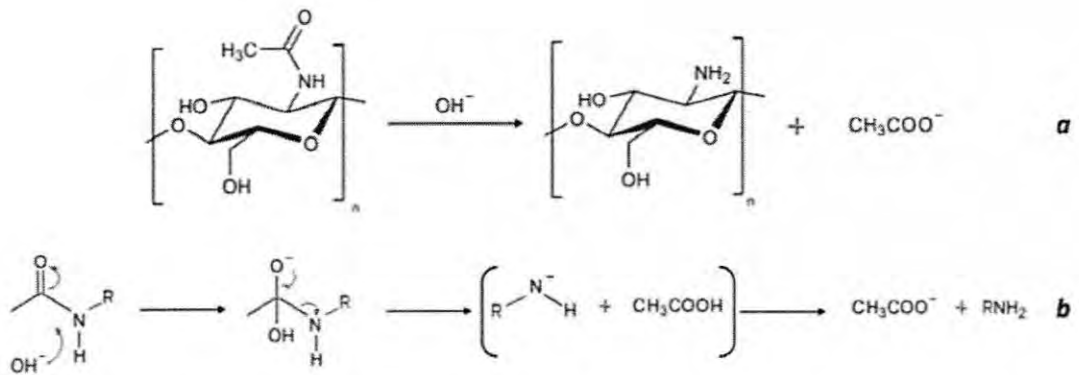


Figura 2: Mecanismo de reacción de desacetilación de la quitina para obtener quitosano: a) reacción generalizada; b) detalles del mecanismo (Colina et al., 2015).

Generalmente la reacción se realiza en fase heterogénea empleando soluciones concentradas de NaOH o KOH (30–50%) a temperaturas superiores a 100°C, preferiblemente en atmósfera inerte o en presencia de sustancias reductoras como el NaBH₄ o el Na₂SO₃ para evitar la despolimerización del polímero. Como la reacción es llevada a cabo en fase heterogénea, la reacción tiene lugar fundamentalmente en las regiones amorfas; si se desea una modificación más homogénea del polímero, la reacción debe realizar en fase homogénea, la cual se obtiene sometiendo una suspensión alcalina de quitina a tratamientos de congelación–descongelación hasta producir una solución acuosa de quitina en hidróxido de sodio. La desacetilación homogénea se lleva a cabo a concentraciones más moderadas (alrededor del 30%), a 25–40°C por tiempos de 12 a 24 horas (Colina et al., 2015), dependiendo del grado de desacetilación deseado.

II.5.3.- Características

El quitosano se ha utilizado como adsorbente, debido a que presenta una excelente selectividad hacia metales, colorantes, compuestos aromáticos y fenólicos. La adsorción con quitosano es un procedimiento de bajo costo ya que

existe mucha disponibilidad de materia prima para su obtención, y presenta excelentes capacidades de adsorción (Altamirano Pavón, 2015).

La propiedad de adsorción se les atribuye a características como la alta hidrofiliidad debido a los grupos OH^- constituyentes de las unidades de glucosa (D- glucosamina); reactividad química de los grupos funcionales ($-\text{COCH}_3$, $-\text{NH}_2$ y OH); y poseer una estructura flexible de la cadena polimérica. Otras características fisicoquímicas, como el peso molecular y el grado de desacetilación afectan la funcionalidad del quitosano, además de estar relacionadas entre sí. El peso molecular del quitosano se encuentra entre 1×10^5 a 5×10^5 y si éste presenta un bajo peso molecular, se ve afectado el grado de desacetilación (Altamirano Pavón, 2015).

El grado de desacetilación determinará la fracción de grupos $-\text{NH}_2$ que estarán disponibles para interactuar con los iones metálicos. Este grupo reactivo se une selectivamente a prácticamente todos los iones metálicos de transición del grupo III, formando complejos estables de coordinación (Villalobos Morún, 2011); pero no se une a los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos de los grupos I y II. A su vez, el DD depende de la fuente de obtención de la quitina y del procedimiento experimental para su síntesis (Altamirano Pavón, 2015).

II.5.4.- Aplicaciones

Tanto la quitina como el quitosano han sido utilizados en una gran variedad de áreas de interés incluyendo la agricultura, la medicina, cosmiatría, minería, entre otras, incluyendo el tratamiento de aguas.

El quitosano y sus derivados han tenido un gran auge en aplicaciones médicas, debido a su actividad como antitumoral, antiulcérico, anticoagulante y antimicrobial (Villalobos Morún, 2011); pero inclusive nuestros antepasados lo usaban para sanar heridas y acelerar la cicatrización. En la actualidad, entre los usos médicos de estos materiales podemos mencionar la producción de suturas quirúrgicas a partir de quitina; producción de gasas y vendajes tratados con quitosano y cremas bactericidas para el tratamiento de quemaduras; al igual que como liberados

inteligente de fármacos en órganos preestablecidos y en implantes ortopédicos (Lárez Velásquez, 2006).

En la agricultura se utiliza como recubrimiento de semillas para una mejor conservación durante el almacenamiento; como un sistema liberador de fertilizante y como agente bactericida y fungicida para la protección de plántulas. Entre las aplicaciones dentro de la cosmiatría se encuentran la fabricación de cápsulas para adelgazar o “atrapa grasas”; como bactericida en jabones, champús, cremas de afeitar y para la piel, pasta dental, etc., y como agente hidratante para la piel debido a que sus geles pueden suministrar agua y evitar la resequedad (Lárez Velásquez, 2006).

Para el tratamiento de aguas, el quitosano se aplica como coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alcalinidad, así como floculante para remover partículas sólidas y aceites de pescado, además de tener la capacidad de capturar pesticidas (Lárez Velásquez, 2006; Villalobos Morún, 2011) y es un excelente adsorbente de cationes metálicos en soluciones acuosas (Altamirano Pavón, 2015); cualidad que es de interés especial para esta investigación.

II.5.5.- Entrecruzamiento

Las modificaciones químicas que se le practican al quitosano se encaminan principalmente a mejorar las propiedades de adsorción y cambiar la solubilidad del quitosano en agua o en medio ácido. Las reacciones de entrecruzamiento mejoran la resistencia mecánica y química. Algunos agentes entrecruzantes comunes como el glutaraldehído, la epíclorhidrina y el etilen glicol diglicidil éter (EGDE) han sido utilizados para entrecruzar perlas de quitosano. Además, estas reacciones incrementan la estabilidad química y térmica del material (Flores Alamo, 2016).

La presencia de grupos $-NH_2$ en la estructura de la molécula de quitosano, convierte a este polímero en un polielectrolito catiónico natural (Altamirano Pavón, 2015), por lo que puede interaccionar con cargas negativas para formar una red de entrecruzamiento que le brinda mayor resistencia a la estructura del quitosano; tal es el caso de tripolifosfato de sodio (STPP).

II.5.5.1.- Tripolifosfato de Sodio

El tripolifosfato de sodio (STPP) es un ion polivalente de pequeño tamaño que interactúa con las cadenas de quitosano para formar un hidrogel entrecruzado o reforzado, logrando aumentar la fuerza de atracción de iones metálicos y remover una cantidad mayor del metal en cuestión (Rodríguez Hamamura, Valderrama Negrón, Alarcón Cavero, & López Milla, 2010; Salazar & Valderrama Negrón, 2013).

Se han preparado partículas de quitosano a escala nanométrica para posteriormente realizar estudios de cargado y liberación de fármacos. Estas partículas fueron entrecruzadas con aniones de tripolifosfato de sodio (STPP) y modificadas con polietilenglicol; se caracterizaron dichas partículas para ver los efectos del reactivo entrecruzante y del modificador. El quitosano, al ser un polication, interactúa mediante fuerzas electroestáticas con aniones o moléculas aniónicas para formar una red tridimensional con uniones que no son completamente estables, pero que le dan resistencia (Rodríguez Hamamura et al., 2010); para esto fue utilizado el tripolifosfato de sodio en el trabajo anterior y es ésta la información aplicada para la presente investigación. Una mejor unión entre cadenas de quitosano pudiera incrementar la fuerza de atracción de los iones metálicos, efecto que se evaluará posteriormente.

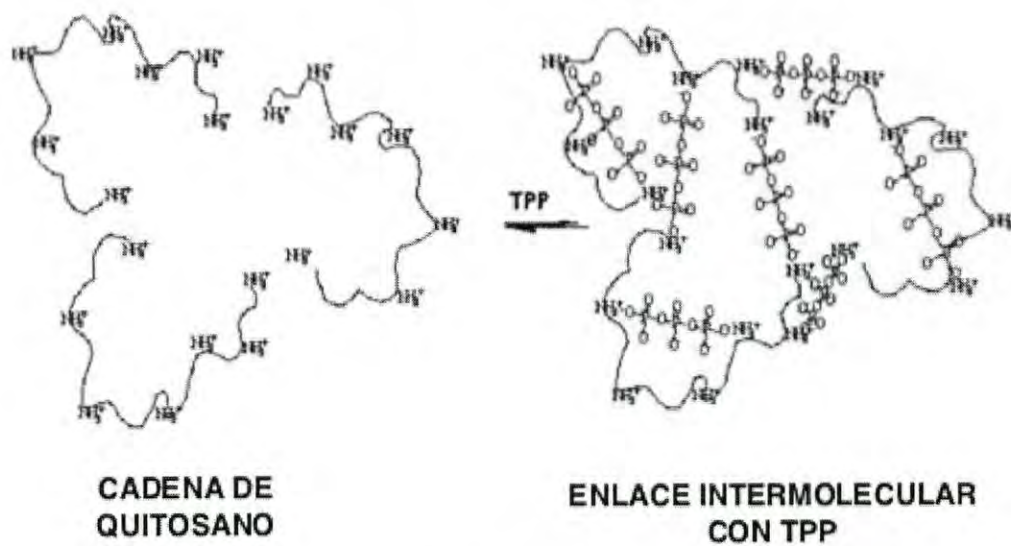


Figura 3: Representación del efecto del STPP en los hidrogeles de quitosano (Castro, 2014)

II.6.- Quitosano para la Remoción de Metales Pesados

Montero-Álvarez. J. A. *et al.* (2010) utilizaron el quitosano en forma de perlas para la remoción de arsénico de agua preparada previamente con una concentración de 0.128 mg/L, concentración que es ligeramente superior a la establecida por la NOM-001-SEMARNAT-1996. El estudio se evaluó a diferentes potenciales de Hidrógeno: 7, 5 y 3; se obtuvieron eficiencias de remoción del 87.6%, 87% y 68% respectivamente, lo que muestra que las perlas de quitosano tienen una mejor capacidad de adsorción bajo pH entre 5 y 7 (Montero Álvarez, Paredes Bautista, & River Morales, 2010).

Navarro *et al.* (2010) modificaron químicamente al quitosano combinando dos reacciones: la cuaternarización mediante reacción con glicidiltrimetilamonio (QC1) y la cuaternarización acoplada a la reticulación con glutaraldehído (QC2) y evaluaron estos adsorbentes con la adsorción de iones de oro y cromo en un sistema discontinuos a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH iniciales de las soluciones. Se mezcló 50 mL de soluciones de oro (10 ppm) y cromo (50 ppm) con 50 mg de cada adsorbente bajo agitación orbital durante 18 horas. Los

resultados muestran claramente que el adsorbente QC2 es el más efectivo en la eliminación de ambos metales en casi la totalidad del rango de pH estudiado. La organización adecuada de las cadenas de quitosano cuaternario permite la maximización del uso de la superficie del adsorbente. La introducción de grupos amino cuaternario, previno al adsorbente de experimentar cambios en su química acuosa, a causa del pH. Por otro lado, la reticulación con glutaraldehído brindó estabilidad térmica y mecánica al quitosano (Navarro et al., 2010).

Villalobos Morún W. (2011) utilizó membranas de quitosano para remover metales pesados con una técnica de bajo consumo energético como lo es la filtración. Trabajó con diferentes relaciones de masa para la formación de las membranas de quitosano y utilizó un agente entrecruzante (glutaraldehído), variando su concentración, hasta conocer el punto óptimo; esto con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de las membranas. La capacidad de las membranas para remover metales se puso a prueba con soluciones de cadmio, cobre y cromo preparadas en el laboratorio; las soluciones se analizaron por absorción atómica para conocer la eficiencia de adsorción de las membranas. Para las membranas entrecruzadas se obtuvieron eficiencias de 23.05% para cromo, 14.10% para cadmio y 16.09% para cobre; las eficiencias de las membranas producidas sin agente entrecruzante fueron de 20.52% para cromo, 15.37% para cadmio y 13.63% para cobre. Se buscaba obtener una efectividad superior al 50% mas no se logró; sin embargo, sí se comprobó la utilidad de membranas de quitosano reforzadas con glutaraldehído en la remoción de metales potencialmente tóxicos (Villalobos Morún, 2011).

Morales Futralan C. *et al.* (2011) comparó la capacidad de adsorción de cobre, plomo y níquel en sistema simple y binario, utilizando quitosano inmovilizado en bentonita. Prepararon soluciones de 25 y 200 ppm para cada metal y se ajustó el pH de la solución a 4, puesto que es un pH común en aguas residuales provenientes del sector minero. El adsorbente preparado tenía un tamaño de partícula entre 0.50 y 0.21 mm, el cual se puso en contacto con las soluciones en un sistema batch; se filtró a diferentes tiempos predeterminados y se analizó el agua para conocer el remanente del metal. Para las soluciones a concentración de

25 ppm, se obtuvieron capacidades máximas de adsorción muy similares para los tres metales, lo que indicó que la concentración no fue suficiente para saturar todos los grupos funcionales. Para las soluciones de 200 ppm, sí se tenía una concentración suficiente, obteniendo eficiencias de adsorción de 95.9%, 69.6 % y 41.2% para plomo, cobre y níquel respectivamente. La adsorción de cobre y plomo fue mejor descrita por la isoterma de Freundlich, mientras que la de níquel con Langmuir. Los estudios cinéticos indicaron una adsorción de pseudo-segundo orden para las pruebas de los tres metales, con altos valores de correlación (Morales Futalan et al., 2011).

Laus y de Fávere (2011) evaluaron la selectividad entre iones de cobre y cadmio en un proceso de adsorción con quitosano entrecruzado con epiclorhidrina y tripolifosfato de sodio. Se realizaron pruebas de adsorción a soluciones sencillas de cobre con concentraciones entre 10 y 400 ppm, al igual que a soluciones de cadmio; también se evaluaron soluciones binarias con 10 o 100 ppm de un metal y la concentración del otro metal se varió entre 20 y 400 ppm y viceversa; las pruebas se llevaron a cabo durante 48 horas y las muestras se analizaron por espectroscopia de absorción atómica. Los datos se analizaron realizando un ajuste a las isotermas de Langmuir y Freundlich y se obtuvo que el modelo de Langmuir era el que mejor describía al proceso para todas las concentraciones y combinación de metales estudiadas. Con respecto a la selectividad, se obtuvo que la presencia de iones de cobre tenía una influencia mayor en la adsorción de cadmio que la presencia de iones de cadmio en la adsorción de cobre; esto significa que el adsorbente tenía mayor afinidad por los iones de cobre que de cadmio, lo que coincide con las pruebas hechas a las soluciones con presencia de un metal únicamente, las cuales presentaron una mayor adsorción de cobre, comparadas con los iones de cadmio (Laus & de Fávere, 2011).

Flores Alamo (2016) sintetizó perlas de quitosano con poli vinil alcohol (PVA) a distintas proporciones en peso (35/65, 50/50 y 65/35) y fueron entrecruzadas con etilen glicol diglicidil éter (EDGE) para evaluar la capacidad de adsorción de Cu (II) y Zn (II). Se obtuvo que la mejor relación en peso fue de 35/65; de igual manera se evaluó el efecto del pH tanto para el Cu (II) como para el Zn (I.I); se observó que la

adsorción aumentó a medida que lo hizo el pH de la solución, sin embargo, el incremento fue mayor en el caso del Cu (II), con el cual la capacidad máxima se alcanzó en un intervalo de pH de 4.5 a 6.8. Por otra parte, con el Zn (II) no hubo una mejora significativa con el aumento del pH. El incremento en la capacidad a medida que aumenta el pH de las soluciones se puede explicar por el hecho de que a un pH bajo, más protones están disponibles para protonar a los grupos amino y formar -NH_3^+ , reduciendo el número de sitios de enlace para el catión metálico. El análisis de los modelos cinéticos dio un ajuste de pseudo segundo orden para el cobre y pseudo primer orden para el zinc, cuando se utilizaron concentraciones iniciales de 20 mg/L y a 25°C (Flores Alamo, 2016).

III.- Metodología Experimental

La experimentación del presente trabajo de investigación consistió en la formación de hidrogeles de quitosano reforzados con tripolifosfato de sodio para su aplicación en pruebas de adsorción de níquel a escala laboratorio, simulando un sistema Batch o por lotes y a diferentes condiciones de potencial de hidrógeno.

III.1.- Formación de Hidrogeles

La elaboración de los hidrogeles comenzó con la formación del gel de quitosano, para lo cual se utilizaron 2 gramos de quitosano de carácter comercial, de la marca Sigma-Aldrich, con un grado de desacetilación de 75-85%, los cuales se disolvieron en 100 ml de solución de ácido acético al 4%, preparada con ácido acético glacial de la marca REPROQUIFIN; se agitó suavemente hasta obtener una solución con consistencia gelatinosa, la cual se dejó reposar 24 horas para garantizar una disolución completa.

Una vez transcurridas las 24 horas, se procedió a la formación de los hidrogeles; para lo cual se prepararon 250 ml de una solución de tripolifosfato de sodio (STPP) al 0.05 M, preparada con reactivo marca Meyer, donde se goteó el gel de quitosano con el uso de una jeringa para formar las perlas o hidrogeles de quitosano y a la vez reforzarlos con el tripolifosfato de sodio. Los hidrogeles se dejaron reposar en la solución de STPP durante 24 horas más para que el tripolifosfato lograra reforzar de manera adecuada los hidrogeles de quitosano.

Como los hidrogeles se prepararon en un medio ácido, éstos debieron lavarse con abundante agua hasta lograr un potencial de hidrógeno neutro. Se hizo uso de un matraz Erlenmeyer, embudo y papel filtro para la realización del lavado. Se colocó el papel filtro en el embudo y los hidrogeles en el papel filtro y se añadió agua destilada repetidamente hasta que la solución filtrada igualó su pH al del agua añadida. Para el monitoreo del pH, se utilizó un potenciómetro Thermo Scientific Orion Star A111.

De esta manera quedaron listos los hidrogeles de quitosano para su utilización en las pruebas de adsorción. Debido a que no se llevó a cabo el experimento

inmediatamente, los hidrogeles de quitosano se guardaron en medio húmedo y se filtraron para ser utilizados para las pruebas de adsorción.

III.2.- Preparación de las Soluciones

Para evaluar la capacidad de adsorción de los hidrogeles de quitosano reforzados con tripolifosfato de sodio, se utilizaron soluciones sintéticas de níquel a distintas concentraciones. Estas soluciones fueron preparadas a partir de cristales de sulfato níqueloso hexahidrato marca J.T. Baker y usando agua desionizada. Primeramente, se preparó una solución con 100 ppm de níquel y a partir de ella se realizaron diluciones para lograr las concentraciones a estudiarse, de 0, 15, 25, 50, 75 y 100 ppm de níquel.

III.3.- Experimentación de Adsorción

Las pruebas de adsorción consistieron en poner en contacto 5 gramos de hidrogel con 50 ml de una solución de níquel de concentración específica en un matraz Erlenmeyer para simular un sistema Batch, por lo que se utilizaron seis matraces (uno para cada concentración). Se buscaba que el sistema Batch tuviera agitación constante, por consiguiente, se hizo uso de un equipo de agitación de múltiples matraces, Burrell Wrist Action Shaker, modelo 75 a 200 revoluciones por minuto (rpm) para garantizar una agitación equitativa para todos los matraces.

El muestreo consistió en tomar 10 ml de cada matraz y colocarlos en un tubo de ensayo diferente para su posterior análisis y se adicionaban 10 ml de una solución de relleno de concentración específica para cada matraz para mantener el mismo volumen. Se repitió el muestreo cada hora durante un tiempo de residencia de ocho horas.

El análisis de las muestras fue hecho disponiendo de un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo Analyst 400. La muestra de solución con trazas de níquel es atomizada al equipo, donde por medio de un nebulizador se produce una niebla de la muestra, la cual es expuesta a una radiación con 232.0 nm de longitud de onda, característica del níquel, y por medio

de un detector, se mide la absorbancia de la radiación por la muestra, la cual se traduce a concentración remanente del metal en la solución a cada tiempo de muestreo tomado. De este análisis se obtuvieron las concentraciones remanentes de níquel en la solución como función del tiempo, hasta que se alcanzó la concentración en el equilibrio

Uno de los objetivos específicos es evaluar el efecto del pH en el proceso de adsorción, por lo que se ajustó el pH de las soluciones de níquel, las cuales tenían un potencial de hidrógeno entre 5.88 y 6.33 inicialmente, a las condiciones a las que se llevaría a cabo el experimento (una experimentación en medio ácido, otra en neutro y básico). Para conocer la acidez y/o basicidad de las soluciones, se utilizó el mismo potenciómetro mencionado anteriormente.

Para lograr el ambiente ácido se adicionaron dos gotas de una solución de ácido sulfúrico de Productos Químicos Monterrey S.A. de C.V., al 2% a cada una de las soluciones de níquel que se estudiarían, obteniendo soluciones con pH entre 2.4 y 5, y se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente. Dos gotas de hidróxido de sodio de Productos Químicos Monterrey S.A. de C.V. al 2% se añadieron a las soluciones de níquel para lograr el ambiente básico, con soluciones con valores entre 8.27 y 10.35 de pH, e igualmente se siguió la misma metodología.

III.4.- Análisis de Datos de Adsorción

El tratamiento de los datos obtenidos de la experimentación es importante para el desarrollo de ecuaciones de equilibrio y cinética que modelen el comportamiento del proceso para conocer el tipo de adsorción que se lleva a cabo bajo las condiciones ambientales estudiadas. Estas ecuaciones implican la caracterización del estado de equilibrio, y pueden ser utilizadas para propósitos de diseño (Altamirano Pavón, 2015; Figueroa, Hormaza, & Moreno, 2015).

De los resultados del uso del espectrofotómetro de absorción atómica, se obtienen las concentraciones en el equilibrio; datos a los que se les da cierto tratamiento matemático para obtener las eficiencias, isoterms de adsorción y modelos

cinéticos. Igualmente, se analizarán los efectos del pH en las eficiencias de remoción y en los ajustes a los modelos de equilibrio y cinéticos.

III.4.1.- Eficiencia de Adsorción

Una manera de evaluar la eficiencia del proceso de adsorción es con el porcentaje de remoción (Villaescusa et al., 2004), el cual nos brinda una idea de la efectividad que tiene la utilización de hidrogeles de quitosano para la remoción de iones de níquel en soluciones acuosas. El porcentaje de remoción se obtiene mediante:

$$\% R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

donde,

C_i = concentración inicial de soluto en solución [=] mg /L ó ppm

C_t = concentración de soluto en solución a cierto tiempo [=] mg/L ó ppm

Una vez logrado el equilibrio, la C_t se vuelve la C_e , concentración en el equilibrio.

Para cumplir con el objetivo, se hace una comparación de las eficiencias de remoción entre los experimentos llevados a cabo bajo condiciones ácidas, neutras y básicas.

III.4.2.- Equilibrio de Adsorción

Al considerarse soluciones diluidas del metal en cuestión, se supone que el volumen de solución permanece constante durante el proceso o las pérdidas por evaporación son despreciables (Figuroa et al., 2015), por lo que la relación entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente y la concentración de soluto en el equilibrio es determinada usando la ecuación siguiente (Figuroa et al., 2015; Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017; Sala et al., 2010):

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) V_d}{M_h} \quad \text{Ec. (2)}$$

donde,

q_t = concentración de soluto adherido al adsorbente a cierto tiempo [=] mg/g

C_t = concentración de soluto en solución a cierto tiempo [=] mg/L

V_d = volumen de disolución [=] L

M_h = cantidad de adsorbente (hidrogel) adicionado [=] g

Si la duración del proceso es lo suficientemente prolongada para alcanzar el equilibrio, tendremos que q_t será constante y podemos denominarla q_e , carga en el equilibrio correspondiente a la concentración en el equilibrio C_e , formando la respectiva pareja de datos de equilibrio (Altamirano Pavón, 2015; Figueroa et al., 2015).

III.4.2.1.- Determinación de la Capacidad de Adsorción: Isotermas

Generalmente, la adsorción de metales pesados ha sido evaluada mediante modelos ideales describiendo el equilibrio del proceso de adsorción. Los modelos ideales engloban los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso de adsorción en la constante de equilibrio que, por lo tanto, es una constante aparente. Algunos de los modelos ideales más utilizados son los modelos de Langmuir y Freundlich, que debido a su simplicidad han sido los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción y serán los utilizados para la presente investigación (Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017); serán evaluados para cada condición ambiental de pH a la que se realizaron las pruebas de adsorción.

III.4.2.1.1.- Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló para evaluar el proceso de adsorción de fases gas-sólido, con carbón activado, considerando que en la unión a la superficie operan fuerzas electrostáticas o de London-van der Waals y suponiendo que todos los sitios de adsorción poseen igual afinidad por el adsorbato. Empíricamente se extiende para describir relaciones de equilibrio entre fase líquida y fase sólida (Sala et al., 2010).

El modelo de Langmuir permite obtener las constantes necesarias para definir los equilibrios químicos entre el metal y el adsorbente. Este modelo asume que las moléculas se adhieren sobre una superficie completamente homogénea, en un número finito de sitios bien definidos, cada uno de los cuales es capaz de contener sólo una molécula sobre la superficie libre del adsorbente, es decir, adsorción

restringida a una monocapa; además, no considera interacción entre las moléculas y se considera que todos los sitios superficiales tienen la misma energía o presentan igual afinidad por el adsorbato (Altamirano Pavón, 2015; Figueroa et al., 2015; Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017); es representado por la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde,

q_{max} = capacidad máxima de adsorción del adsorbente [=] mg Ni /g hidrogel

K_L = constante de adsorción de Langmuir [=] L/mg

La isoterma de Langmuir puede ser representada también de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad \text{Ec. (4)}$$

El valor de K_L equivale a la concentración de metal a la cual el valor de q_e es exactamente la mitad que el de la q_{max} . Mide, por tanto, la afinidad entre el metal y el adsorbente, de forma inversamente proporcional, de manera que un elevado valor de b es indicativo de una mayor afinidad (Altamirano Pavón, 2015; Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017; Sala et al., 2010). Los adsorbentes más buscados son aquellos que presentan q_{max} y el parámetro b de la recta altos (Sala et al., 2010).

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser descritas por el factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), que indica la forma isotérmica y si la adsorción es favorable o no según los criterios presentados en la Tabla II; R_L se representa con la ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad \text{Ec. (5)}$$

Tabla II: Criterios para evaluar la adsorción (Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017).

Valor de R_L	Adsorción
$R_L > 1$	No Favorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

III.4.2.1.2.- Isoterma de Freundlich

El modelo de la isoterma de Freundlich es un modelo empírico que propone una primera distribución de adsorción en monocapa, pero con heterogeneidad energética de los sitios activos, además de interacciones entre las moléculas adsorbidas, lo que puede generar distintas afinidades de adsorción, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto (Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017; Sala et al., 2010); no hay límite en la carga máxima de adsorción y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea (Figuroa et al., 2015), por lo que matemáticamente, este modelo se representa con la ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. (6)}$$

donde,

K_F = constante de equilibrio de Freundlich [=] mg/g (mg/L)^{-1/n}

n = constante de afinidad entre adsorbato y adsorbente

Las constantes K_F y n son constantes empíricas, relacionándose el valor de K_F con la máxima capacidad de enlace y n con la afinidad o fuerza del enlace al material (Sala et al., 2010). La isoterma de Freundlich también puede ser representada de la siguiente manera:

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Ec. (7)}$$

Los parámetros K_F y n caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente; hipotéticamente K_F alcanza el valor de q_e cuando la C_e se aproxima a la unidad y así puede ser considerado como un indicador de la intensidad de adsorción (Figuroa et al., 2015). Si $n > 1$, la tendencia a la adsorción es elevada a concentraciones bajas de soluto en la disolución (Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017).

III.4.2.2.- Cinética de Adsorción

En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes. Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución y

la carga en el adsorbente. Generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y Ho de pseudo segundo orden han sido comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción (Figuroa et al., 2015).

III.4.2.2.1.- Modelo de Lagergren

El modelo de Lagergren de pseudo primer orden asume que la tasa de la adsorción es proporcional al número de sitios no ocupados (Lagergren, 1898); está descrito matemáticamente por la ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec. (8)}$$

donde,

q_t = concentración de soluto adherido al adsorbente a cierto tiempo [=] mg/g

k_1 = constante cinética de adsorción de primer orden [=] h⁻¹

q_e = carga de níquel en el equilibrio [=] mg Ni/g hidrogel

La carga de níquel en el equilibrio es obtenida previamente utilizando la ecuación de equilibrio de adsorción, para después realizar el ajuste al modelo. Integrando el modelo de Lagergren considerando que el adsorbente esta libre de soluto inicialmente ($t = 0, q_t = 0$) y conforme transcurre el tiempo, el adsorbente adquiere cierta carga de soluto ($t = t, q_t = q_t$), el modelo resulta:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. (9)}$$

La constante cinética de adsorción puede obtenerse linealizando y graficando la ecuación del modelo (Figuroa et al., 2015; Murillo, Giraldo, & Moreno, 2011; Okewale, Babayemi, & Olalekan, 3013), la cual resulta:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad \text{Ec. (10)}$$

III.4.2.2.2.- Modelo de Ho

Para el modelo de Ho de pseudo segundo orden, usualmente se atribuye este modelo al proceso que envuelve un mecanismo de quimisorción (Ho & McKay, 1999); matemáticamente, se muestra en la ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec. (11)}$$

donde,

k_2 = constante cinética de adsorción de segundo orden [=] g/(mg-h)

Realizando la integración bajo las mismas condiciones de contorno previamente descritas, con carga de soluto igual a cero inicialmente e igual a q_t después de cierto tiempo, el modelo se representa mediante (Figuroa et al., 2015; Ho & McKay, 1999; Murillo et al., 2011; Okewale et al., 2013):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. (12)}$$

cuya linealización para obtener la constante, resulta:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \text{Ec. (13)}$$

III.4.2.3- Análisis del Error

Para seleccionar el modelo de equilibrio de adsorción y el modelo cinético que se ajuste de mejor manera a los datos experimentales, se consideró el coeficiente de determinación R^2 y el porcentaje de error promedio estándar ε (%) que se obtiene mediante la ecuación:

$$\varepsilon (\%) = \frac{1}{x} \sum \left| \frac{y_c - y_e}{y_e} \right| \quad \text{Ec. (14)}$$

donde,

x = número de datos experimentales

y_e = valor obtenido experimentalmente

y_c = valor calculado mediante la aplicación del modelo

IV.- Resultados y Discusión

IV.1.- Efecto del Entrecruzamiento

La disolución del quitosano en ácido acético formó una mezcla muy viscosa, la cual, inmediatamente después de gotear el gel en la solución de STPP, se notan los efectos de este sobre el gel de quitosano, puesto que el gel es incoloro inicialmente y se torna un poco blanquecino (la Figura 4 muestra este efecto); de igual forma, la gota tiene apariencia suave y frágil y se nota el cambio de consistencia inmediatamente. Una vez transcurridas las 24 horas, los hidrogeles son más resistentes e incluso pueden manejarse con el tacto sin perder su forma; resistieron toda la duración del experimento de adsorción.

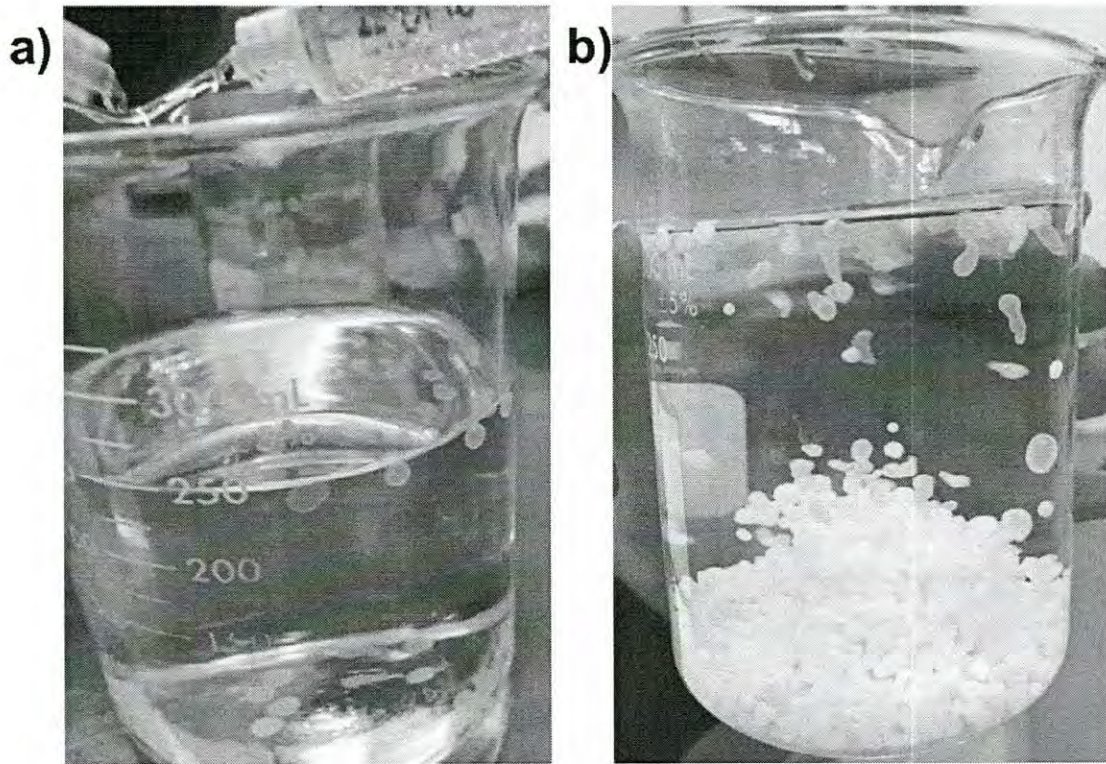


Figura 4: Efecto del entrecruzamiento: a) antes; b) después.

IV.2.- Análisis de Datos de Adsorción

IV.2.1.- Eficiencia de Adsorción y Efecto del pH

Con el uso de la *Ec. (1)* se calcularon los porcentajes de remoción para todas las pruebas de adsorción realizadas a diferentes concentraciones iniciales del metal y bajo distintas condiciones ambientales de pH, como se muestra en la Figura 5; de la cual notamos que el porcentaje de remoción permanece constante desde la sexta hora, lo que significa que el proceso alcanza su estado de equilibrio en ese período de tiempo para todas las concentraciones evaluadas y bajo las tres condiciones ambientales estudiadas.

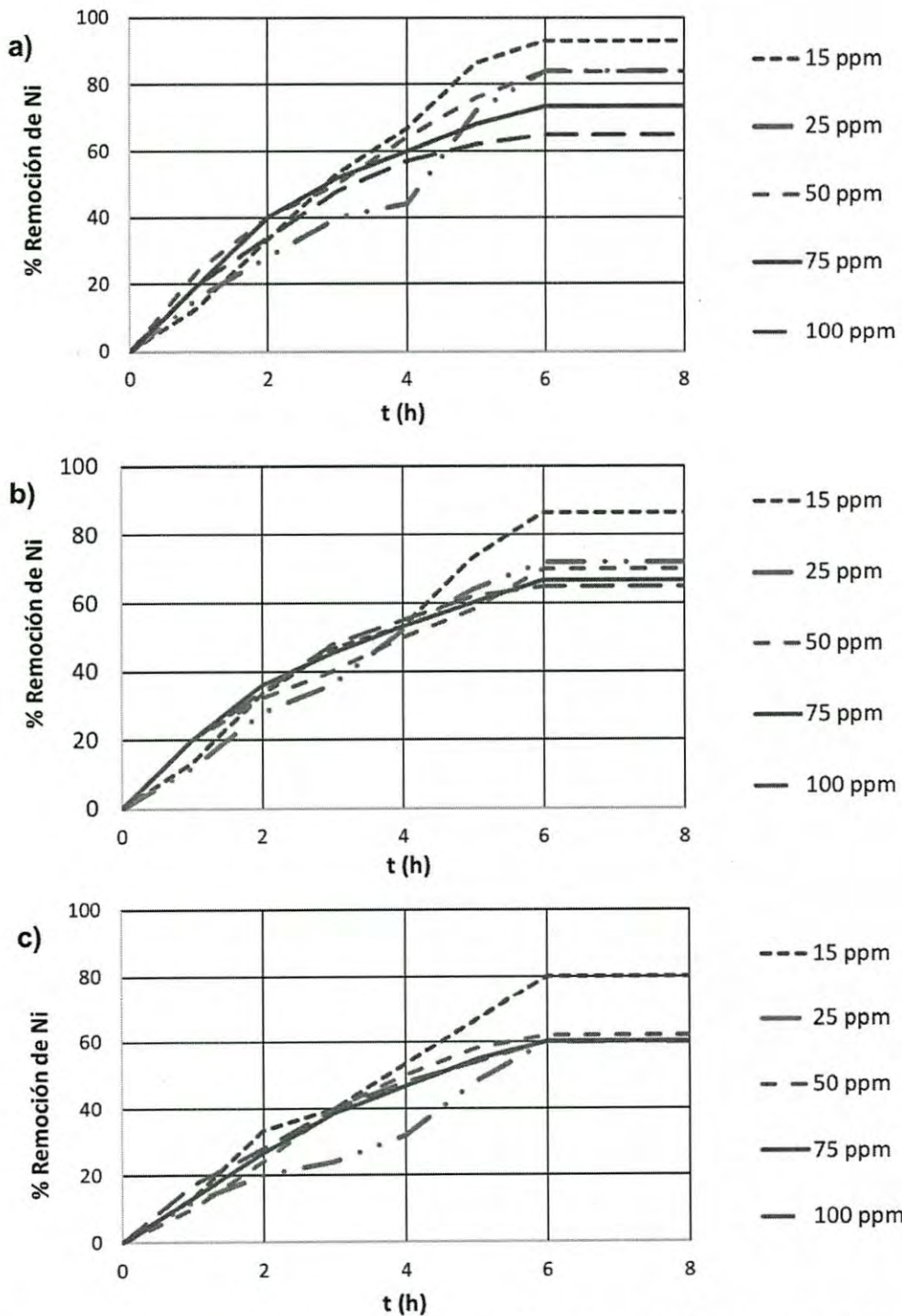


Figura 5: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones y condiciones de pH estudiadas a 25°C y 200 rpm; a) pH ácido; b) pH neutro; c) pH básico.

En general, se obtuvo una buena remoción de iones de níquel de la solución acuosa, puesto que la mínima eficiencia obtenida fue de un 60% y la máxima de 93%. La mejor eficiencia de adsorción obtenida fue para la concentración de 15 ppm; puesto que la cantidad de sitios activos disponibles para retener los iones de níquel es la misma para todas las concentraciones estudiadas ya que se utilizó la misma cantidad de hidrogel en todos los experimentos; la cantidad de níquel adsorbido es la misma en todos los casos debido a la saturación del adsorbente. Como se puede observar en la Figura 6, este proceso de adsorción tiene una mejor eficiencia bajo condiciones ácidas para todas las concentraciones de níquel en solución estudiadas, lo que coincide con los estudios de Montero-Álvarez. J. A. *et al.* (2010), quienes obtuvieron mejores eficiencias de adsorción bajo condiciones ligeramente ácidas.

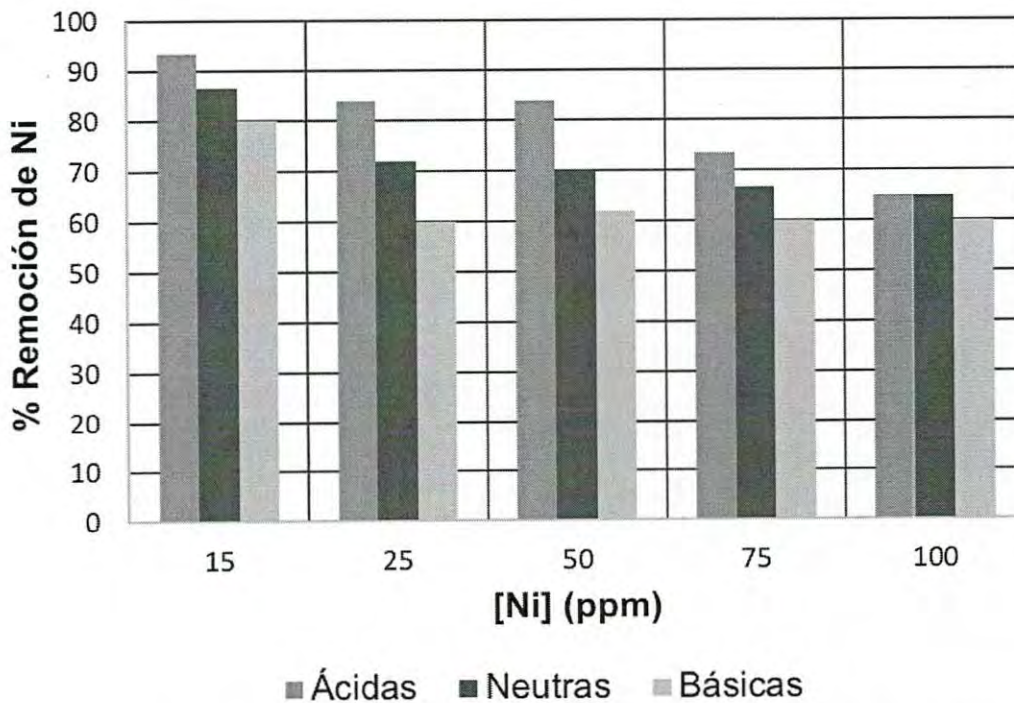


Figura 6: Porcentajes de remoción de níquel en el equilibrio para las concentraciones y condiciones ambientales estudiadas.

IV.2.2.- Equilibrio de Adsorción

Primeramente, se obtiene la carga de níquel en el equilibrio, q_e , haciendo uso de la Ec. (2), formando, junto con la C_e , los datos de equilibrio correspondientes a cada concentración inicial y para cada condición de pH estudiado, mostrados en la Tabla III.

Tabla III: Datos de equilibrio calculados para todos los potenciales de hidrógeno.

[Ni]	Ácido		Neutro		Básico	
	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e
15	1	0.14	2	0.13	3	0.12
25	4	0.21	7	0.18	10	0.15
50	8	0.42	15	0.35	19	0.31
75	20	0.55	25	0.50	30	0.45
100	35	0.65	35	0.65	40	0.60

IV.2.2.1.- Capacidad de Adsorción

Los datos de equilibrio fueron utilizados para evaluar las isothermas de adsorción, utilizando la forma lineal de ambas, es decir, Ec. (4) para la de Langmuir y Ec. (7) para la de Freundlich; se generaron estas curvas con su debido ajuste lineal para encontrar los parámetros que cada una proporciona; asimismo, se calculó el parámetro R_L de Langmuir aplicando la Ec. (5) para ver si la adsorción es favorable o no (Anexo B.5).

Una vez encontrados los parámetros faltantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich, se calculó la carga teórica en el equilibrio para cada modelo de isoterma, aplicando las Ec. (3) y Ec. (6) para Langmuir y Freundlich, respectivamente. Se seleccionó la isoterma que tuviera un menor porcentaje de error promedio estándar, calculado mediante la Ec. (14), para la descripción del proceso de adsorción.

IV.2.2.1.1.- pH Ácido

Mediante el ajuste a la isoterma de Langmuir (Figura 7.a) se encontró que la capacidad máxima de adsorción, q_{max} es de 0.7769 mg/g y K_L es de 0.1343 L/mg con un coeficiente de determinación de 0.9737. El factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , dio valores entre 0 y 1 para todas las concentraciones iniciales, por lo que, según la Tabla II, la adsorción es favorable. Con la isoterma de Freundlich, mostrada en la Figura 7.b, se obtuvo que el parámetro n es igual a 2.1805, y dado que este valor es mayor a 1, indica que la tendencia a la adsorción es elevada. La constante de Freundlich tiene un valor de 0.1349 mg/g (mg/L)^{-1/n} y el R^2 es de 0.9556.

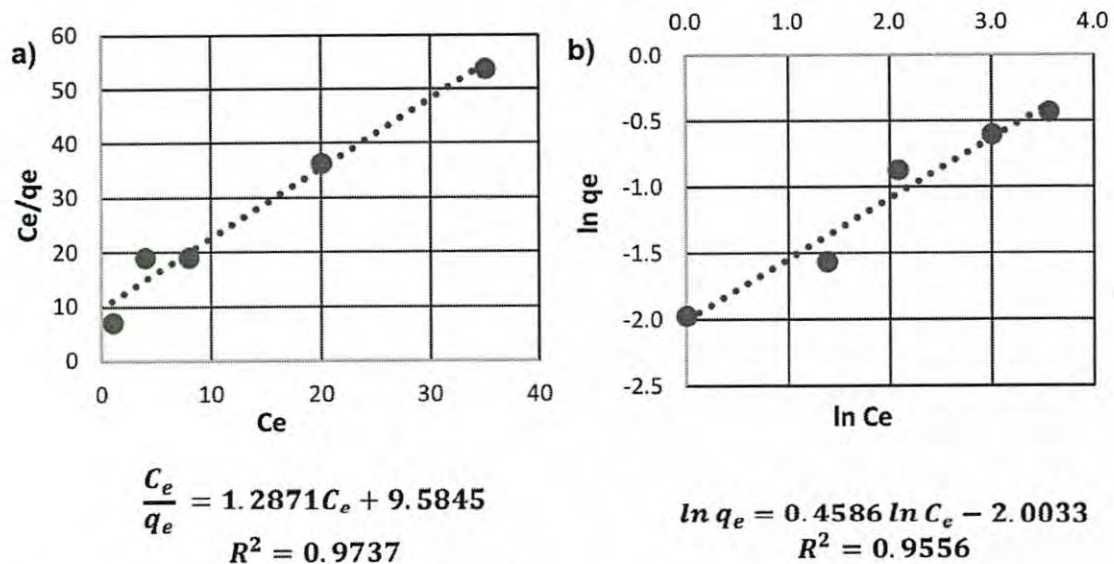


Figura 7: Ajuste de isothermas para experimentación realizada a pH ácido; a) Langmuir; b) Freundlich

Al calcular la carga teórica en el equilibrio para cada modelo de isoterma, se obtuvo que la isoterma de Freundlich tiene un menor porcentaje de error promedio estándar, el cual fue de 10.14%, mientras que la evaluación del modelo de Langmuir resulta en 14.43% de error (en el Anexo B.6 se encuentran estos cálculos). En la Figura 8 se muestra el comportamiento de los datos experimentales comparados con ambos modelos de isothermas.

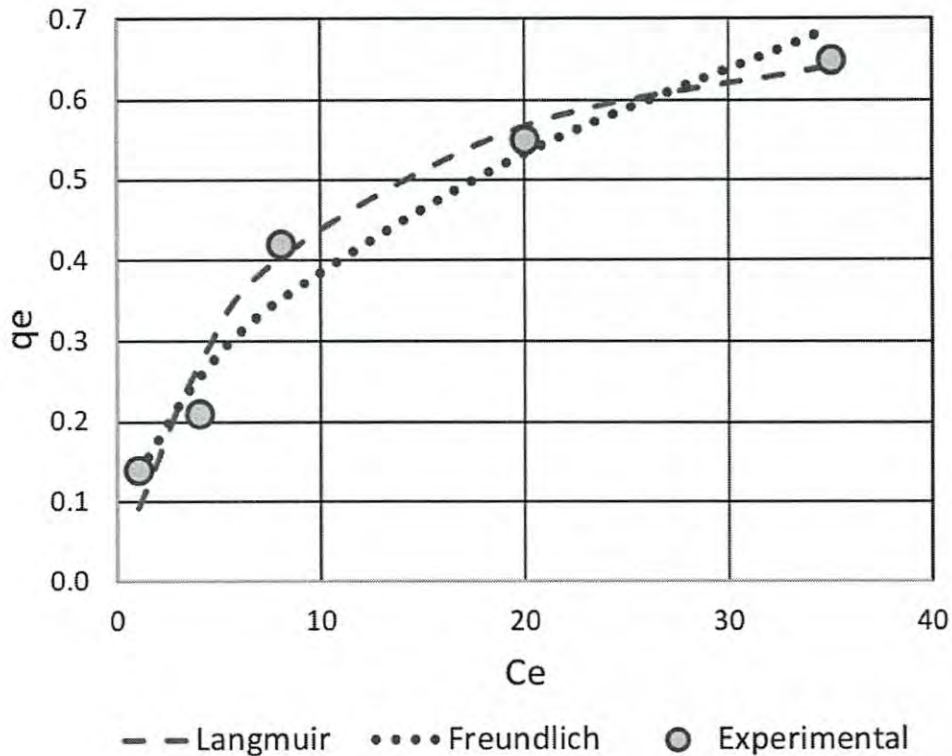


Figura 8: Comparación de modelos de isotermas con datos experimentales para experimento a 25°C, 200 rpm y pH ácido.

Si bien, los datos experimentales parecen ser mejor descritos por el modelo de Langmuir, se obtiene un menor error con el de Freundlich, por lo que se concluye que el proceso es una combinación de los dos tipos de adsorción, química y física; sin embargo, es recomendable realizar experimentación a concentraciones más altas de metal, para ver si se define mejor el comportamiento del proceso.

IV.2.2.1.2.- pH Neutro

La capacidad máxima de adsorción bajo un potencial de hidrógeno neutro fue de 1.0182 mg/g y se obtuvo una constante de 0.0415 L/mg al evaluar la isoterma de Langmuir, mostrada en la Figura 9.a; el coeficiente de determinación resultante es de 0.7626 y el factor de separación o parámetro de equilibrio mostró que la adsorción es favorable para todas las concentraciones estudiadas (Anexo B.5). Del ajuste del modelo de Freundlich (Figura 9.b), se encontró que n tiene un valor

de 1.7295 y su constante correspondiente es igual a 0.0752 mg/g (mg/L)^{-1/n}, con un R² de 0.9472; debido al valor de *n*, hay afinidad entre adsorbato y adsorbente.

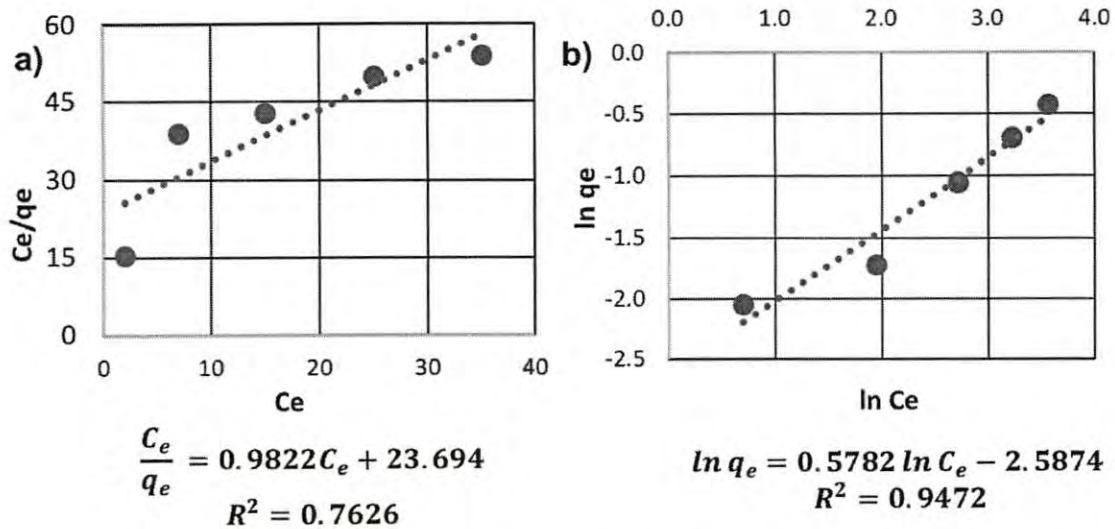


Figura 9: Ajuste de isothermas para experimentación realizada a pH neutro; a) Langmuir; b) Freundlich

Al comparar los coeficientes de determinación del ajuste de ambas isothermas (0.7626 de Langmuir y 0.9472 de Freundlich), y el porcentaje de error promedio estándar (17.94% para Langmuir y 11.61% para Freundlich; Anexo B.6 se muestran estos cálculos), se encontró que el modelo de Freundlich es el más adecuado para describir el proceso de adsorción bajo condiciones de pH neutro. En la Figura 10 se muestra la tendencia de los datos experimentales hacia un comportamiento descrito por el modelo de Freundlich.

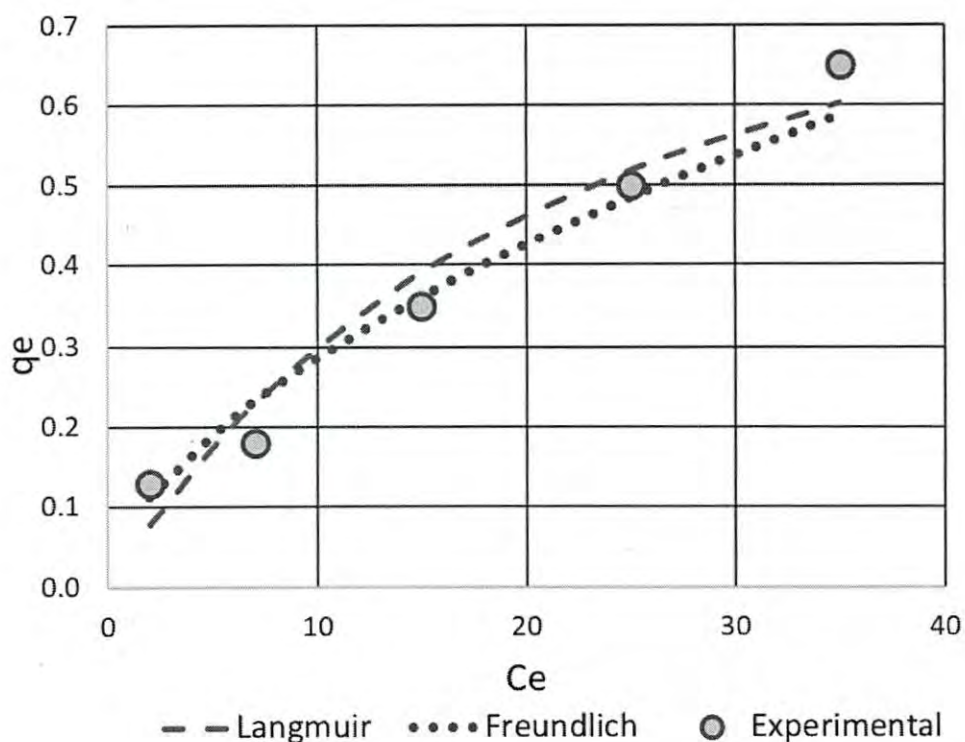


Figura 10: Comparación de modelos de isothermas con datos experimentales para experimento a 25°C, 200 rpm y pH neutro.

IV.2.2.1.3.- pH Básico

Las isothermas de Langmuir y Freundlich con su respectivo ajuste de regresión lineal y coeficiente de determinación se encuentran en la Figura 11.a y 11.b, respectivamente. El modelo de Langmuir nos muestra que la q_{max} es de 1.2139 mg/g cuando el experimento se lleva a cabo en condiciones ambientales básicas, obteniendo una constante de Langmuir de 0.0204 L/mg; también se obtuvo que el parámetro R_L tiene valores que indican una adsorción favorable para todas las concentraciones iniciales evaluadas. Este modelo tuvo un coeficiente de determinación de 0.4563. El parámetro n calculado a partir del ajuste del modelo de Freundlich es de 1.5659; el cual, al ser mayor a 1, demuestra una tendencia a la adsorción elevada. La constante de Freundlich tiene un valor de 0.049, y el coeficiente de determinación es 0.9026.

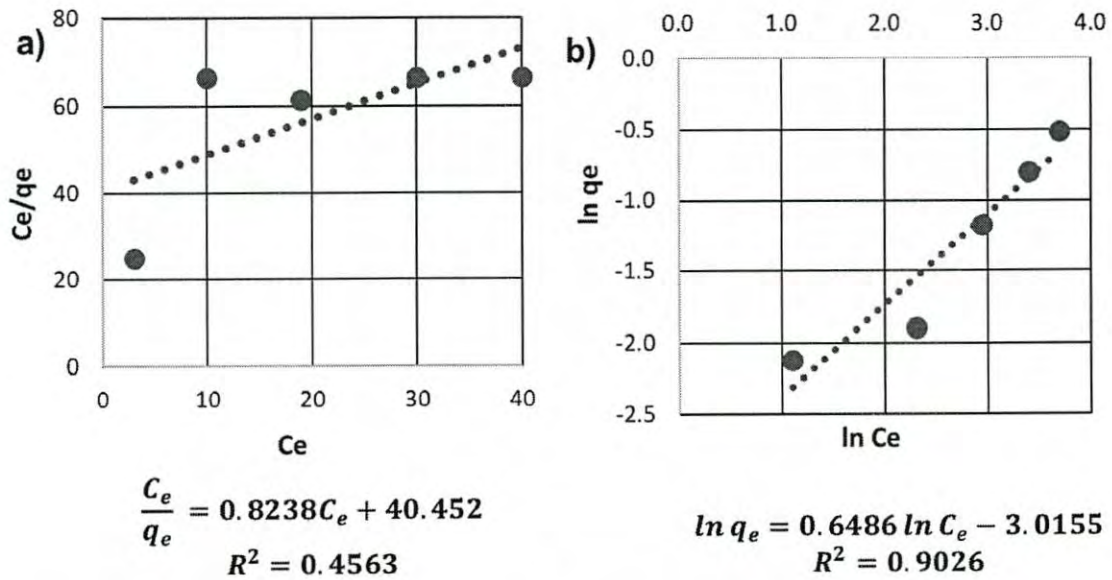


Figura 11: Ajuste de isothermas para experimentación realizada a pH básico; a) Langmuir; b) Freundlich

A potenciales de hidrógeno altos, el proceso de adsorción es mejor descrito por la isoterma de Freundlich, modelo que se seleccionó por tener un ε (%) de 16.34, que es menor comparado con el de Langmuir de 19.88%; el Anexo B.6 muestra este cálculo, y la Figura 12 muestra la correlación entre los datos experimentales y teóricos de manera visual.

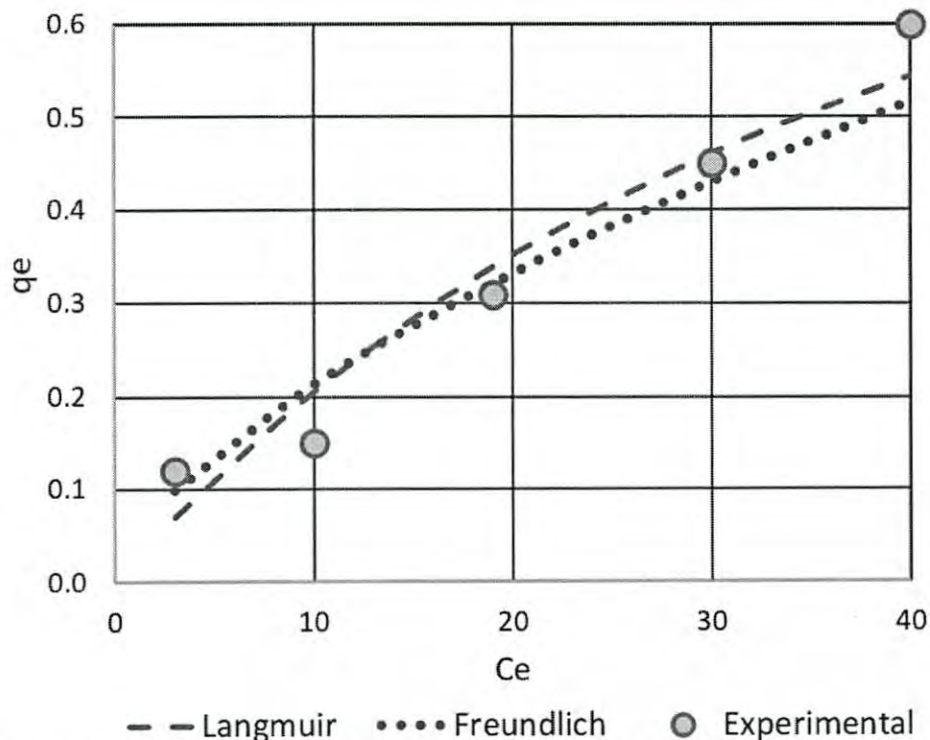


Figura 12: Comparación de modelos de isotermas con datos experimentales para experimento a 25°C, 200 rpm y pH básico.

IV.2.2.1.4.- Resumen de Resultados

En la Tabla IV se muestra un resumen de los parámetros encontrados mediante las isotermas de adsorción; así como el correspondiente error porcentual obtenido. Las capacidades máximas de adsorción obtenidas son 0.7769, 1.0181, y 1.2139 mg/g para condiciones ácidas, neutras y básicas, respectivamente. La capacidad de adsorción aumentó conforme aumentó el pH, puesto que, los iones de hidrógeno tomaban los sitios activos disponibles para el níquel.

De acuerdo con el porcentaje de error promedio estándar, el modelo de Freundlich es el preferible para describir el proceso de adsorción para todas las condiciones de potencial de hidrógeno analizadas en la presente investigación. Esto quiere decir que, debido a la heterogeneidad energética de los sitios activos, el níquel se distribuye primeramente en los sitios de mayor afinidad (Pastrana Muñoz & Mora Álvarez, 2017; Sala et al., 2010), que por la literatura podemos conocer que el

grupo funcional $-NH_2$ es el mayor responsable de interactuar con los iones metálicos (Altamirano Pavón, 2015), y posteriormente en el resto de los sitios. La adsorción es de carácter químico, que es característico de superficies heterogéneas y tiende a formar multicapas de adsorbato. La adsorción bajo condiciones ácidas es una combinación de retención de iones simulando un enlace químico y de atracción de estos por fuerzas de van der Waals, ya que también se ajusta de manera adecuada al modelo de Langmuir.

Tabla IV: Parámetros de isotermas de adsorción.

	Parámetros de Langmuir				Parámetros de Freundlich			
	q_{max}	K_L	R^2	$\varepsilon(\%)$	n	K_F	R^2	$\varepsilon(\%)$
Ácido	0.7769	0.1343	0.9737	14.43	2.1805	0.1349	0.9556	10.14
Neutro	1.0181	0.0415	0.7626	17.94	1.7295	0.0752	0.9472	11.61
Básico	1.2139	0.0204	0.4563	19.88	1.5659	0.0490	0.9026	16.34

En el estudio realizado por Morales Futalan C. *et al.* (2011), se obtuvo que la adsorción de níquel con quitosano inmovilizado en bentonita tuvo un comportamiento que se ajusta más a la isoterma de Langmuir, describiendo una adsorción en monocapa (Morales Futalan *et al.*, 2011). Las diferencias de ajuste entre ese estudio y el presente se deben al tratamiento que recibieron los hidrogeles de quitosano con tripolifosfato de sodio. Este ion polivalente promueve la atracción de las cadenas de quitosano, logrando aumentar la fuerza de atracción de iones metálicos (Rodríguez Hamamura *et al.*, 2010; Salazar & Valderrama Negrón, 2013); es por ello que la adsorción no se dio únicamente en una monocapa, sino se extendió a un modelo de multicapa donde existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

De la comparación de los datos experimentales con los modelos (Figuras 8, 10 y 12) se concluye que a mayor concentración de níquel en la solución, existe mayor tendencia al ajuste de Freundlich, es decir a la formación de multicapas, en vista de que existe mayor cantidad de iones de níquel y por lo tanto mayor interacción entre ellos.

Asimismo, de los gráficos se puede observar que la concentración inicial de 25 ppm, tiene un comportamiento especial con respecto a las otras concentraciones iniciales, por lo que se recomienda un análisis más profundo del comportamiento del proceso de adsorción bajo esa condición.

IV.2.2.2.- Cinética

Para generar los modelos de Lagergren y Ho se utilizan las concentraciones mostradas en el Anexo A y la capacidad de carga como función del tiempo, la cual se calcula mediante la *Ec. (2)* y cuyos cálculos se muestran en el Anexo B.3.

Los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y Ho de pseudo segundo orden fueron utilizados en su forma lineal, *Ec.(10)* y *Ec.(13)*, respectivamente, para encontrar las constantes cinéticas y parámetros que describan la dinámica del proceso. Se compararon los valores de la carga en el equilibrio obtenida experimentalmente y aquellas obtenidas mediante los modelos de Lagergren y Ho, al igual que el porcentaje de error promedio estándar, *Ec. (14)*, y se eligió el de menor error.

IV.2.2.2.1.- pH Ácido

En la Figura 13 se muestra el ajuste de los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y de Ho de pseudo segundo orden (cálculos mostrados en los Anexos B.7 y B.8, respectivamente) para cada concentración inicial estudiada y en la Tabla V, las ecuaciones de ajuste de cada modelo con su respectivo coeficiente de determinación.

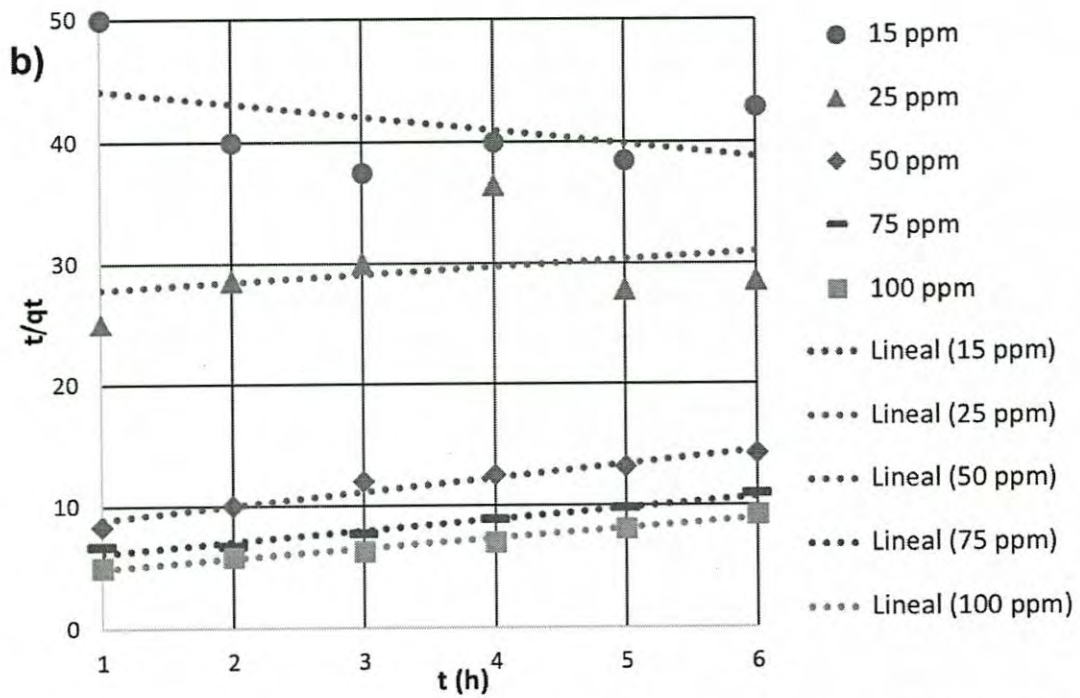
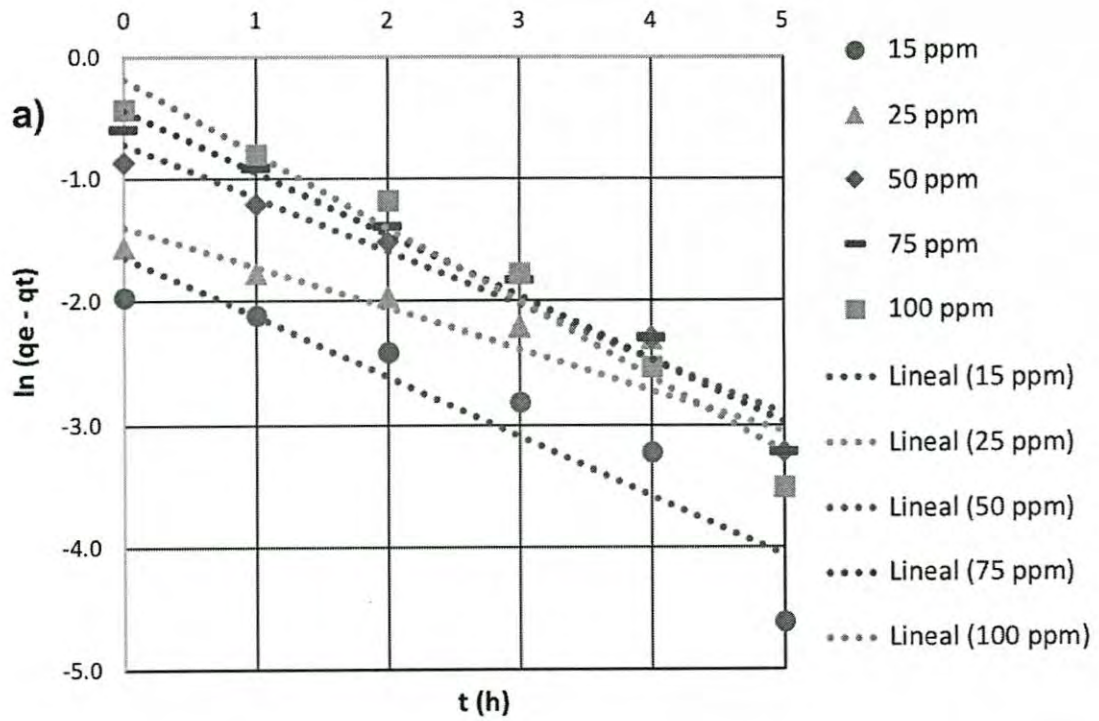


Figura 13: Ajuste de modelos cinéticos para experimentación realizada bajo condiciones ácidas; a) Lagergren; b) Ho.

Podemos observar que el modelo de Ho linealizado no tiene un buen ajuste a los datos experimentales a bajas concentraciones, sin embargo, es utilizando los parámetros obtenidos del ajuste lineal y evaluando el modelo, la manera en la que se compara el acercamiento de nuestros datos experimentales a los que deberían ser los reales.

Tabla V: Ecuaciones de ajuste de modelos cinéticos linealizados para proceso de adsorción a condiciones ácidas.

[Ni]	Ajuste de Lagergren	R^2	Ajuste de Ho	R^2
15	$\ln(q_e - q_t) = -0.4828 t - 1.6484$	0.8628	$t/q_t = -1.0808 t + 45.253$	0.1969
25	$\ln(q_e - q_t) = -0.3304 t - 1.3933$	0.8085	$t/q_t = 0.6240 t + 27.197$	0.0944
50	$\ln(q_e - q_t) = -0.4374 t - 0.7196$	0.9375	$t/q_t = 1.1353 t + 7.7393$	0.9491
75	$\ln(q_e - q_t) = -0.5060 t - 0.4441$	0.9710	$t/q_t = 0.9092 t + 5.2559$	0.9639
100	$\ln(q_e - q_t) = -0.6046 t - 0.1893$	0.9614	$t/q_t = 0.8134 t + 4.0607$	0.9753

En la Tabla VI se muestran los parámetros obtenidos, al igual que los resultados del cálculo de la carga en función del tiempo aplicando ambos modelos y su comparación con los datos experimentales en la Figura 14. Observando el porcentaje de error promedio estándar, concluimos que el modelo de Ho de pseudo segundo orden es el que mejor describe el comportamiento de proceso de adsorción llevado a cabo en la presente investigación para las concentraciones iniciales de 15, 50, 75 y 100 ppm; el experimento realizado con 25 ppm de níquel iniciales, se comporta de manera descrita por el modelo de Lagergren.

Tabla VI: Parámetros encontrados de la aplicación de los modelos cinéticos y comparación con datos experimentales obtenidos a pH ácido.

Lagergren: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$					Ho: $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$			
[Ni]	$q_{e,L}$	k_1	$q_{t,L}$	$\varepsilon(\%)$	$q_{e,H}$	k_2	$q_{t,H}$	$\varepsilon(\%)$
15	0.19	0.4828	0.182	29.81	-0.93	0.0258	0.155	10.55
25	0.25	0.3304	0.214	1.93	1.60	0.0143	0.194	7.66
50	0.49	0.4374	0.452	7.54	0.88	0.1665	0.412	1.82
75	0.64	0.5060	0.611	11.02	1.10	0.1573	0.560	1.85
100	0.83	0.6046	0.806	23.93	1.23	0.1629	0.671	3.24

La carga en el equilibrio aumenta conforme aumenta la concentración puesto que hay más disponibilidad de iones de níquel; lo mismo ocurre con la constante cinética, a mayor cantidad de iones, el proceso se vuelve más rápido.

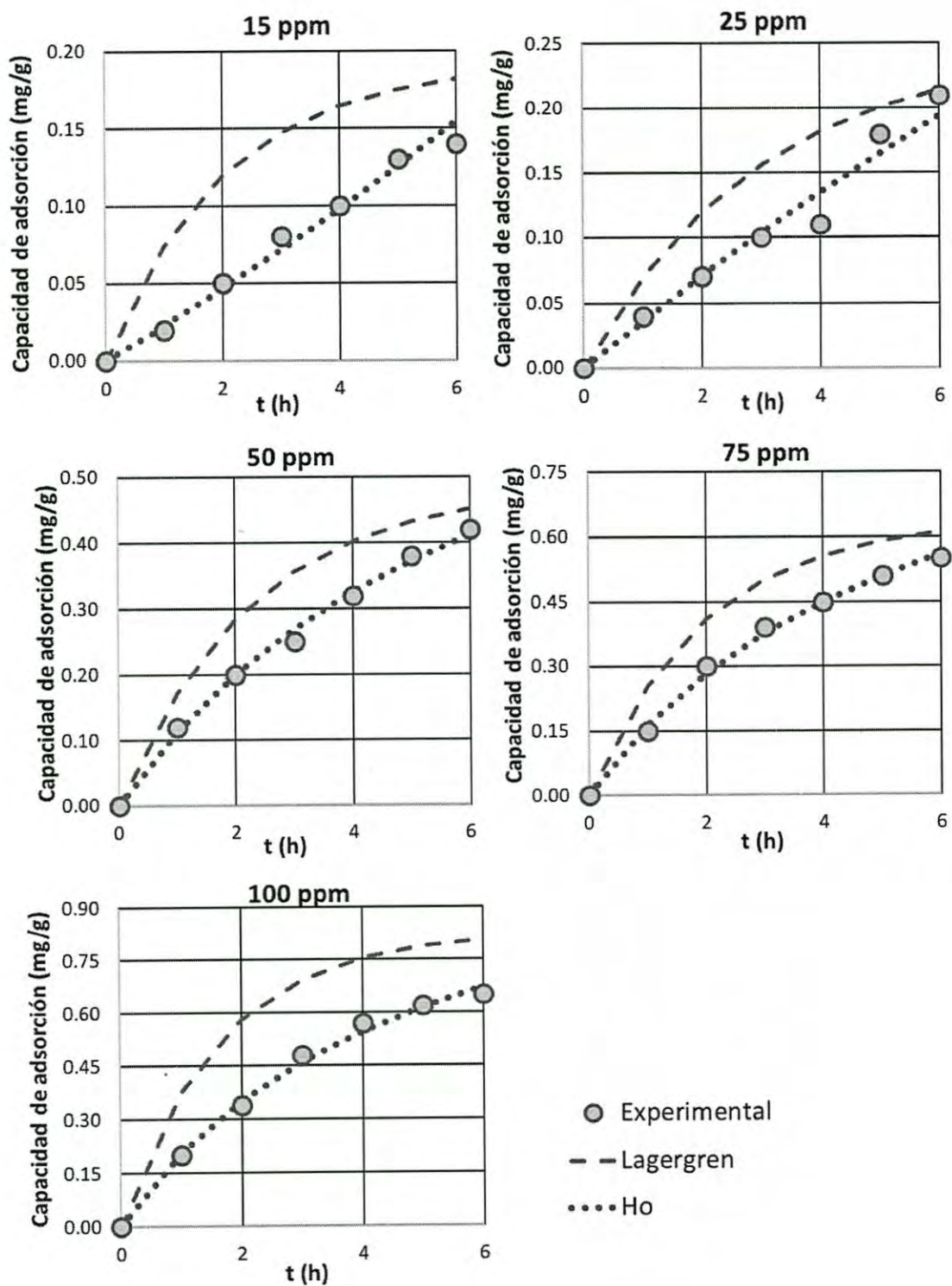


Figura 14: Comparación de datos experimentales con modelos cinéticos de proceso de adsorción bajo condiciones ácidas.

Según la Tabla VI, la prueba de adsorción de concentración inicial de 25 ppm es descrita por el modelo de pseudo primer orden de Lagergren, sin embargo, de la Figura 14 se puede observar que los datos experimentales se ajustan también al modelo de pseudo segundo orden de Ho, lo que corrobora los resultados obtenidos con las isotermas de adsorción, con las cuales se concluyó que a pH ácido la adsorción llevada a cabo es de ambos tipos, química y física, ya que el modelo de Lagergren, por lo general, es ajustado a procesos de fisisorción, mientras que el de Ho a aquellos de quimisorción.

IV.2.2.2.2.- pH Neutro

La Figura 15 muestra los ajustes de los modelos linealizados de Lagergren y Ho y la Tabla VII sus respectivas ecuaciones de ajuste con el coeficiente de determinación correspondiente. De igual manera que la experimentación realizada a pH ácido, el modelo de Ho linealizado no se ajusta de manera adecuada a concentraciones bajas, sin embargo, al aplicar el modelo y compararlo con los datos experimentales (Figura 16), se puede observar que el comportamiento sí tiene una tendencia a ser descrito por este, el modelo de Ho, para todas las concentraciones iniciales evaluadas; lo que coincide con el análisis del error, presentado en la Tabla VIII.

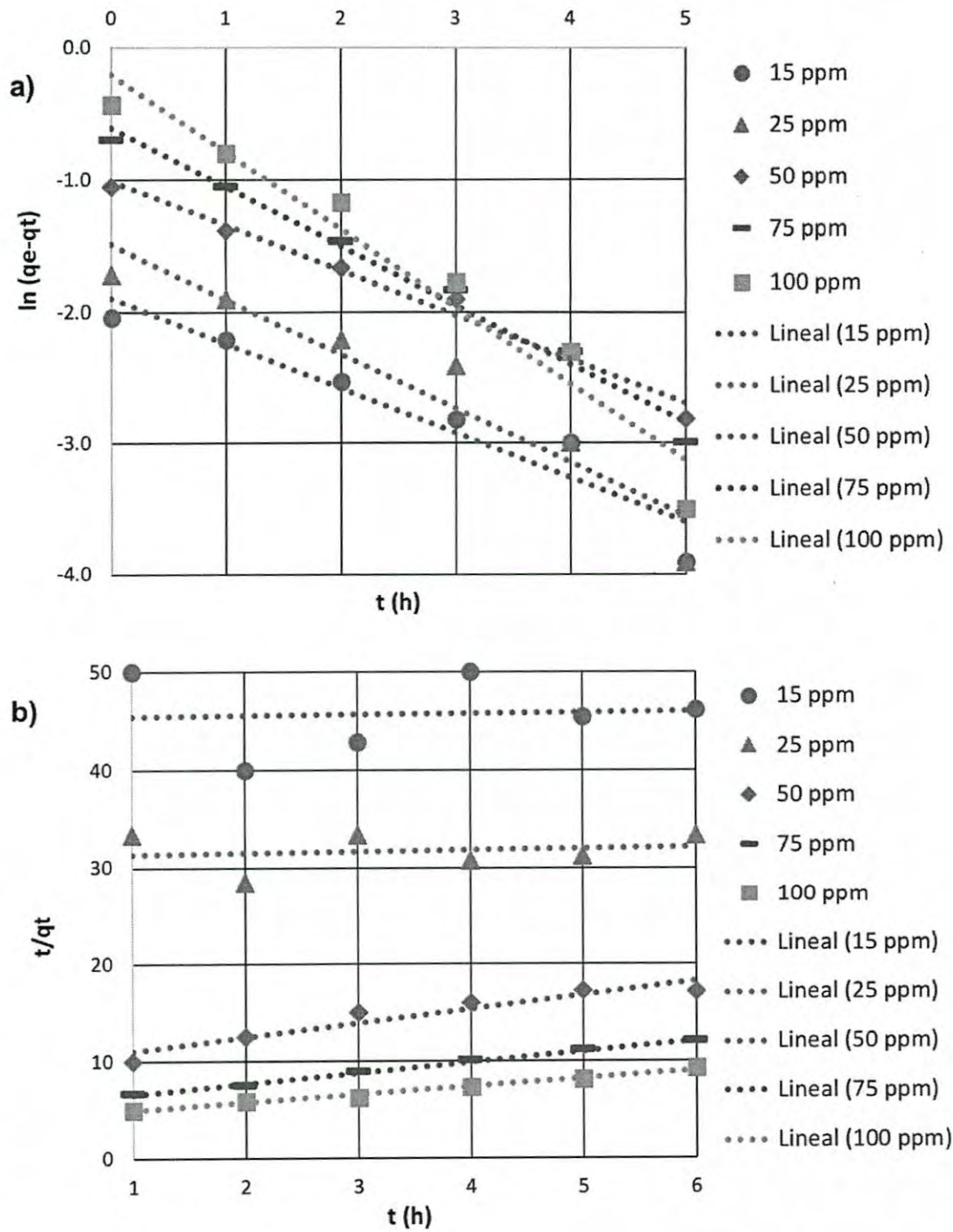


Figura 15: Ajuste de modelos cinéticos para experimentación realizada bajo condiciones neutras; a) Lagergren; b) Ho.

Tabla VII: Ecuaciones de ajuste de modelos cinéticos linealizados para proceso de adsorción a condiciones neutras.

[Ni]	Ajuste de Lagergren	R^2	Ajuste de Ho	R^2
15	$\ln(q_e - q_t) = -0.3432 t - 1.8911$	0.9107	$t/q_t = 0.1222 t + 45.3170$	0.0034
25	$\ln(q_e - q_t) = -0.4138 t - 1.4880$	0.9051	$t/q_t = 0.1563 t + 31.2180$	0.0227
50	$\ln(q_e - q_t) = -0.3372 t - 1.0086$	0.9822	$t/q_t = 1.4554 t + 9.5535$	0.9015
75	$\ln(q_e - q_t) = -0.4467 t - 0.6072$	0.9848	$t/q_t = 1.1130 t + 5.4394$	0.9946
100	$\ln(q_e - q_t) = -0.5855 t - 0.1999$	0.9481	$t/q_t = 0.8207 t + 4.0778$	0.9838

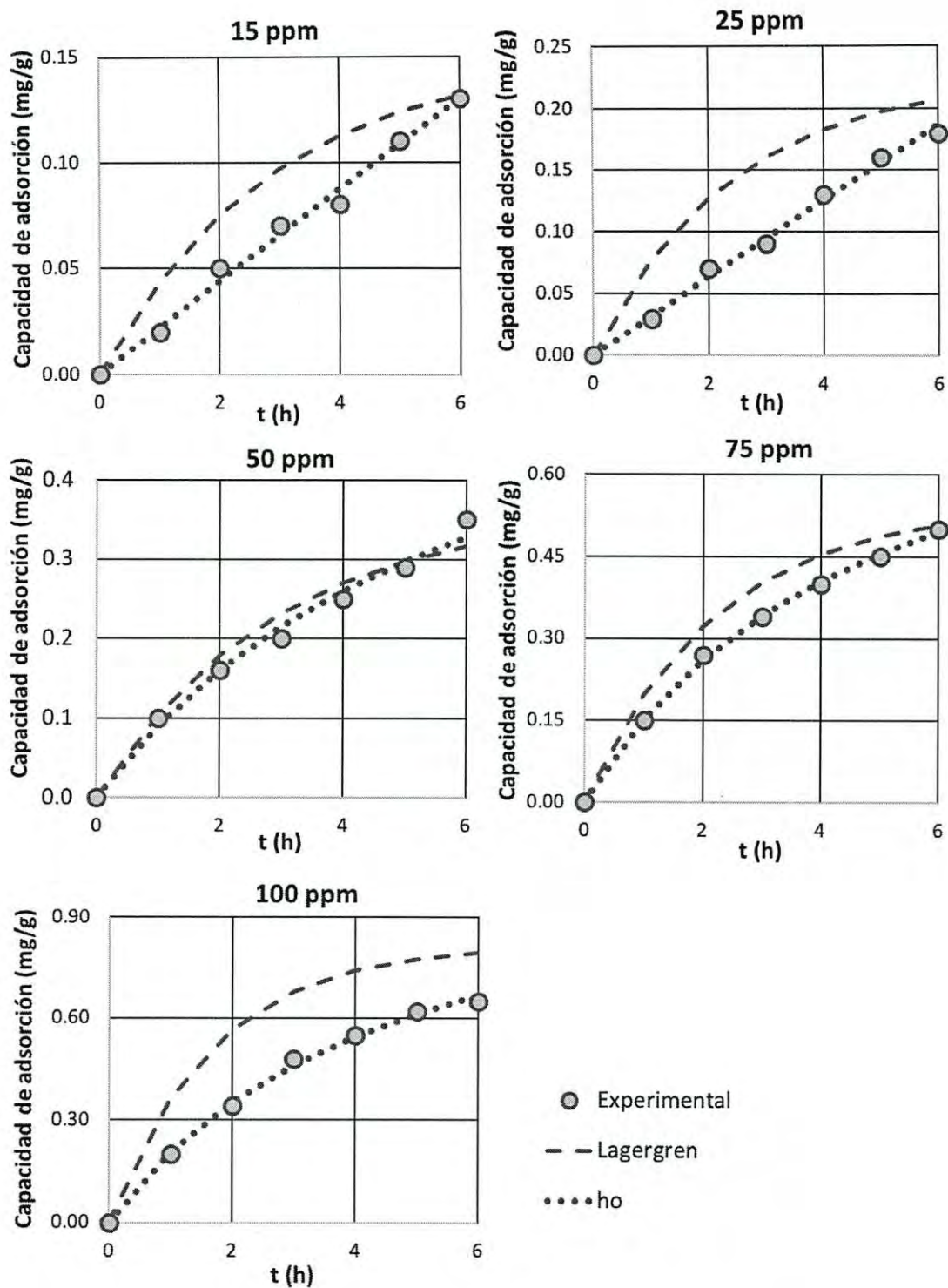


Figura 16: Comparación de datos experimentales con modelos cinéticos de proceso de adsorción bajo condiciones neutras.

Tabla VIII: Parámetros encontrados de la aplicación de los modelos cinéticos y comparación con datos experimentales obtenidos a pH neutro.

[Ni]	Lagergren: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$				Ho: $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$			
	$q_{e,L}$	k_1	$q_{t,L}$	$\varepsilon(\%)$	$q_{e,H}$	k_2	$q_{t,H}$	$\varepsilon(\%)$
15	0.15	0.3432	0.132	1.27	8.18	0.0003	0.130	0.23
25	0.23	0.4138	0.207	14.98	6.40	0.0008	0.187	3.66
50	0.36	0.3372	0.317	9.57	0.69	0.2217	0.328	6.25
75	0.54	0.4467	0.508	1.50	0.90	0.2277	0.495	0.97
100	0.82	0.5855	0.794	22.22	1.22	0.1652	0.667	2.54

De la aplicación de las isothermas de adsorción a potencial de hidrógeno neutro se concluyó que el proceso de adsorción es de carácter químico; conclusión que se corrobora al evaluar los modelos cinéticos, puesto que, para todas las concentraciones estudiadas, el modelo de Ho característico de una adsorción química fue el más apropiado.

IV.2.2.2.3.- pH Básico

Los resultados de la evaluación de los modelos cinéticos dio resultados similares a pH básico que con los otros potenciales de hidrógeno, puesto que, como se muestra en la Figura 17 y la Tabla IX, a concentraciones iniciales bajas, el modelo lineal de Lagergren es el que tiene mejor coeficiente de determinación; no obstante, al evaluar los modelos con los parámetros obtenidos del ajuste lineal, el modelo de Ho es el que se asemeja más al comportamiento de los datos experimentales para las concentraciones iniciales de 15, 50, 75 y 100 partes por millón, como se plasma en la Tabla X y la Figura 18.

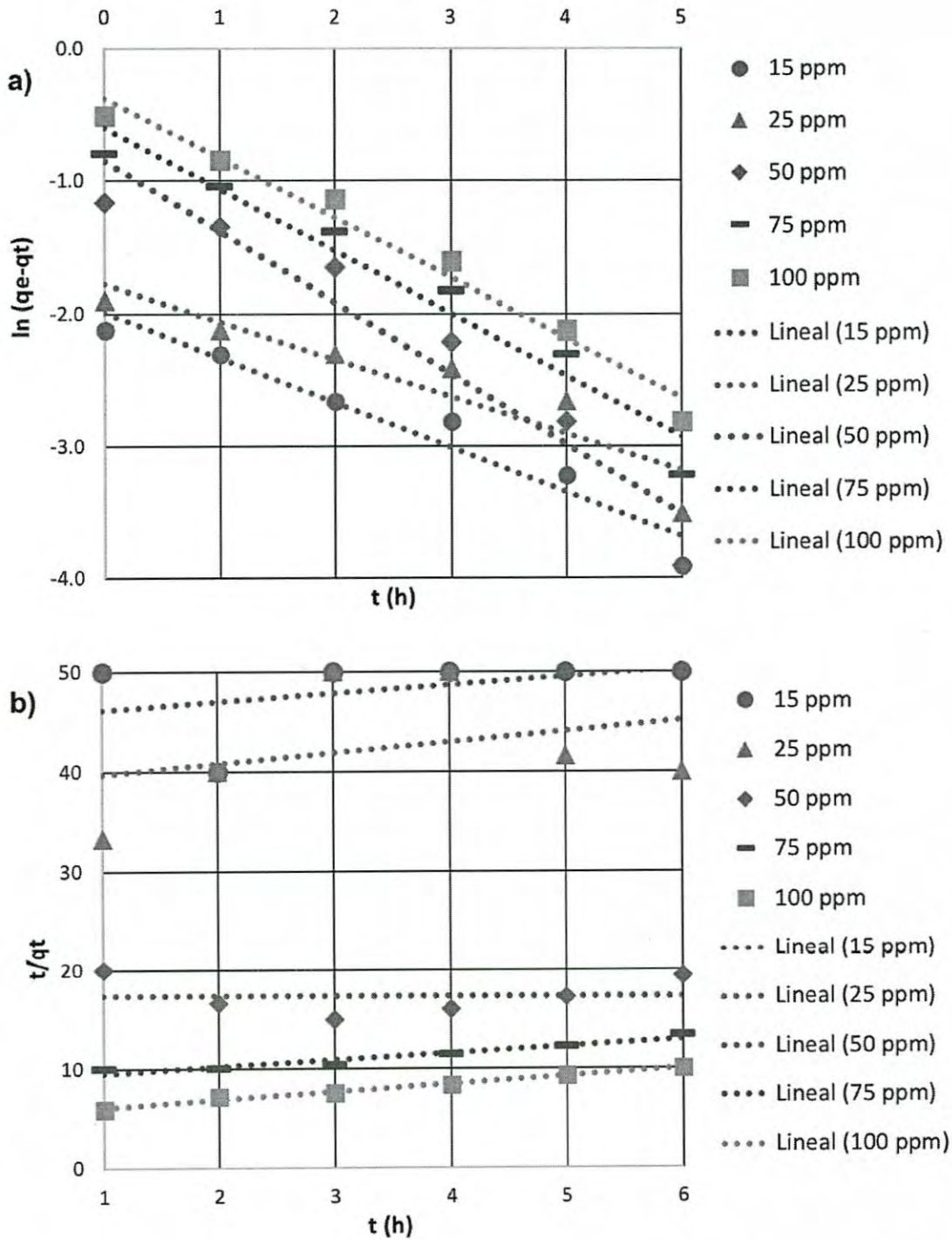


Figura 17: Ajuste de modelos cinéticos para experimentación realizada bajo condiciones básicas; a) Lagergren; b) Ho.

Tabla IX: Ecuaciones de ajuste de modelos cinéticos linealizados para proceso de adsorción a condiciones básicas.

[Ni]	Ajuste de Lagergren	R ²	Ajuste de Ho	R ²
15	$\ln(q_e - q_t) = -0.3389 t - 1.9905$	0.9424	$t/q_t = 0.8571 t + 45.333$	0.1543
25	$\ln(q_e - q_t) = -0.2791 t - 1.7845$	0.8566	$t/q_t = 1.0952 t + 38.667$	0.1001
50	$\ln(q_e - q_t) = -0.5329 t - 0.8532$	0.9231	$t/q_t = -0.0143 t + 17.427$	0.0002
75	$\ln(q_e - q_t) = -0.4659 t - 0.6000$	0.9505	$t/q_t = 0.6953 t + 8.7834$	0.9193
100	$\ln(q_e - q_t) = -0.4518 t - 0.3768$	0.9758	$t/q_t = 0.7935 t + 5.2426$	0.9869

El proceso de adsorción a concentración inicial de 25 ppm se describe mejor con el modelo de Lagergren de pseudo primer orden, por lo que se concluye que la experimentación bajo condiciones iniciales de 25 ppm y pH básico es un proceso que combina la adsorción física y química, ya que con los modelos de isothermas se obtuvieron resultados adecuados para una adsorción química y con los modelos cinéticos resulta ser descrito por una adsorción física.

Tabla X: Parámetros encontrados de la aplicación de los modelos cinéticos y comparación con datos experimentales obtenidos a pH básico.

[Ni]	Lagergren: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$				Ho: $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$			
	$q_{e,L}$	k_1	$q_{t,L}$	$\varepsilon(\%)$	$q_{e,H}$	k_2	$q_{t,H}$	$\varepsilon(\%)$
15	0.14	0.3389	0.119	1.05	1.17	0.0162	0.119	0.94
25	0.17	0.2791	0.136	9.05	0.91	0.0310	0.133	11.58
50	0.43	0.5329	0.409	31.82	-69.93	0.0000	0.346	11.61
75	0.55	0.4559	0.513	14.05	1.44	0.0550	0.463	2.92
100	0.69	0.4518	0.640	6.74	1.26	0.1201	0.600	0.04

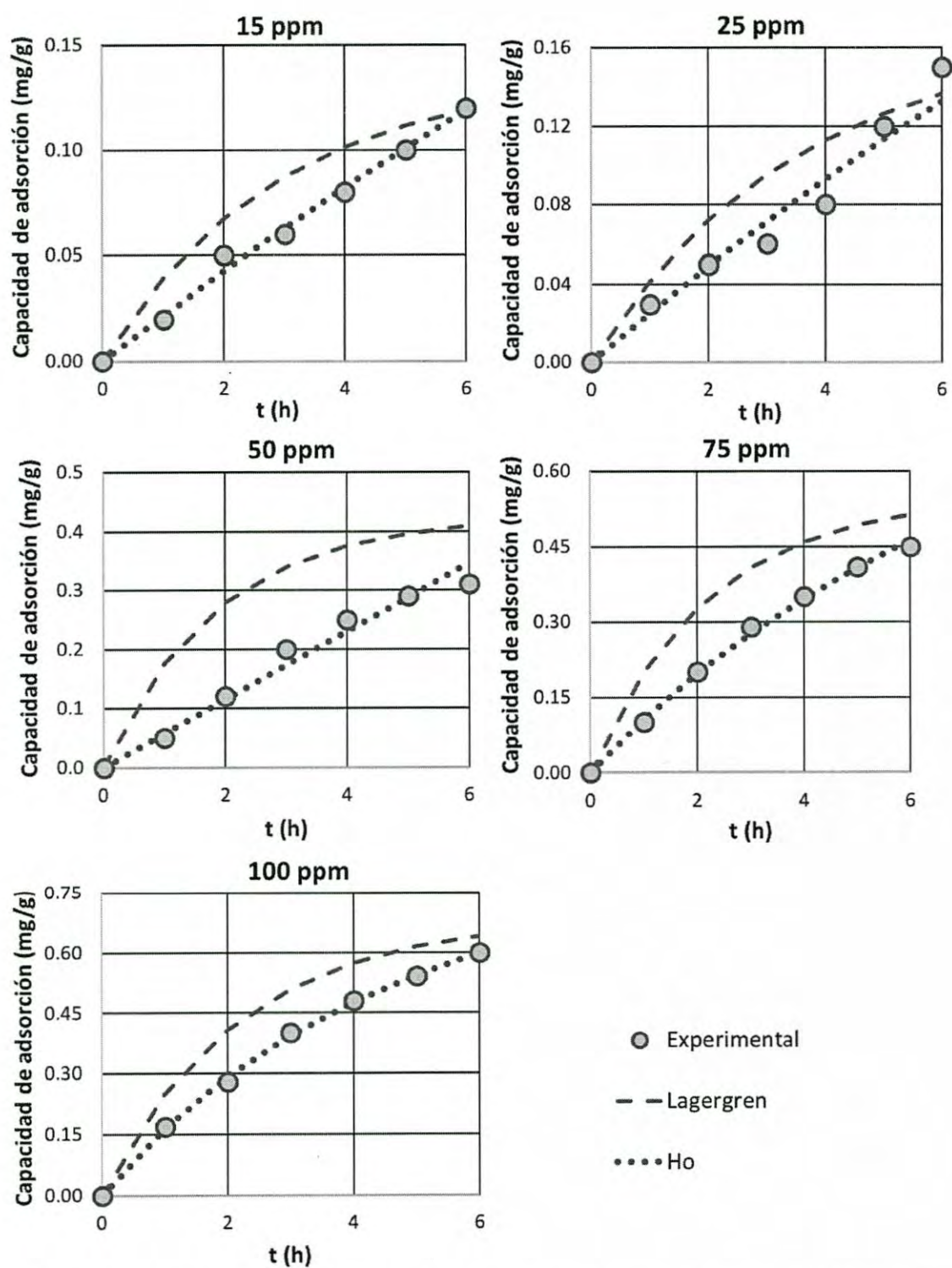


Figura 18: Comparación de datos experimentales con modelos cinéticos de proceso de adsorción bajo condiciones básicas.

V.- Conclusiones y Recomendaciones

V.1.- Conclusiones

Un proceso de adsorción con hidrogeles de quitosano reforzados con tripolifosfato de sodio es una buena alternativa para la remoción de níquel de efluentes contaminados con hasta 100 ppm de este, siendo la concentración inicial de 15 ppm con la que se obtuvo mejores resultados para todas las condiciones de pH, por lo que el proceso es más eficiente a concentraciones iniciales bajas del metal en cuestión.

El adsorbente estudiado tiene una mejor eficiencia bajo condiciones de pH ácido, siendo entre 65 y 93.3 por ciento el total removido; sin embargo, para los potenciales de hidrógeno neutro y básico se obtuvieron resultados satisfactorios igualmente, con porcentajes de remoción de entre 65% y 86.7% para el neutro y 60-80% para el básico.

A partir de la isoterma de Langmuir se obtuvieron las capacidades máximas de adsorción: 0.7769, 1.0181, y 1.2139 mg/g para condiciones ácidas, neutras y básicas, respectivamente. La capacidad de adsorción aumentó conforme aumentó el pH, ya que, a menor potencial de hidrógeno, existe una mayor cantidad de iones H^+ , los cuales son competencia para los iones de níquel, protonando a la amina y formando $-NH_3^+$, e impidiéndola de adsorber el metal deseado.

Según el análisis del error, el proceso de adsorción, para las condiciones de pH neutras y básicas, es mejor descrito por la isoterma de Freundlich, lo que involucra una adsorción de carácter químico, con energía similar a un enlace químico, se pueden formar múltiples capas de adsorbato y esta adsorción es característica de superficies heterogénea, con sitios energéticos variantes. En el quitosano, los sitios activos más energéticos son donde se encuentre el grupo amino, el cual es el responsable de atraer los iones de níquel. Por otra parte, el proceso de adsorción llevado a cabo a condiciones ácidas presenta una adsorción combinada, química y física, simulando enlaces químicos y a la vez atrayendo iones por interacción de fuerzas de tipo van der Waals.

De acuerdo con resultados presentados por otros investigadores, se puede concluir que el reforzamiento del quitosano con tripolifosfato de sodio es una gran opción para aumentar la resistencia mecánica de los hidrogeles, puesto que el quitosano se descompone en soluciones muy ácidas y este reforzamiento impide su descomposición.

V.2.- Recomendaciones

Una vez estudiado el proceso de adsorción, es recomendable evaluar el proceso de desorción para ver el grado de recuperación del metal y el porcentaje de regeneración del adsorbente, así como pruebas de resistencia y durabilidad a los hidrogeles una vez realizados varios procesos de adsorción-desorción.

La caracterización de los hidrogeles es importante para conocer el efecto del tripolifosfato de sodio en la estructura del quitosano; observar su superficie para ver su heterogeneidad y tamaño de los poros; pruebas de humedad para conocer la disminución de su volumen si se desea almacenar a los hidrogeles cargados de metal; así como pruebas de resistencia mecánica frente a soluciones ácidas y agitación.

El presente trabajo de investigación se realizó con soluciones sintéticas de níquel, por lo que es recomendable probar los hidrogeles de quitosano con soluciones reales provenientes de alguna industria, ya que estas contienen una combinación de otros metales, además de otros contaminantes, los cuales pueden bloquear o disminuir la adsorción de níquel.

Se utilizó un agente entrecruzante únicamente, y a una sola concentración de 0.05 molar, por lo que la variación de la concentración de tripolifosfato o pruebas con otros agentes entrecruzantes es recomendable para comparar resultados y conocer el óptimo.

Una experimentación más detallada, con tiempos de muestreo más cortos y a condiciones más ácidas y más básicas a las utilizadas en este trabajo, es recomendable para la concentración inicial de 25 ppm, para corroborar que el proceso es una combinación de ambos tipos de adsorción o si existe algún error de experimentación.

ANEXOS

A. Concentraciones obtenidas por espectroscopia de absorción atómica

Tabla XI: Concentraciones remanentes de níquel en solución a 25°C, 200 rpm y pH ácido.

Tiempo (h)	Concentraciones de Níquel (ppm)				
0	15	25	50	75	100
1	13	21	38	60	80
2	10	18	30	45	66
3	7	15	25	36	52
4	5	14	18	30	43
5	2	7	12	24	38
6	1	4	8	20	35
7	1	4	8	20	35
8	1	4	8	20	35

Tabla XII: Concentraciones remanentes de níquel en solución a 25°C, 200 rpm y pH neutro.

Tiempo (h)	Concentraciones de Níquel (ppm)				
0	15	25	50	75	100
1	13	22	40	60	80
2	10	18	34	48	66
3	8	16	30	41	52
4	7	12	25	35	45
5	4	9	21	30	38
6	2	7	15	25	35
7	2	7	15	25	35
8	2	7	15	25	35

Tabla XIII: Concentraciones remanentes de níquel en solución a 25°C, 200 rpm y pH básico.

Tiempo (h)	Concentraciones de Níquel (ppm)				
0	15	25	50	75	100
1	13	22	45	65	83
2	10	20	38	55	72
3	9	19	30	46	60
4	7	17	25	40	52
5	5	13	21	34	46
6	3	10	19	30	40
7	3	10	19	30	40
8	3	10	19	30	40

B. Cálculos

B.1.- Porcentajes de Remoción

Tabla XIV: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones estudiadas a 25°C, 200 rpm y pH ácido.

Tiempo (h)	% Remoción de Níquel				
	15 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	13.3	16.0	24.0	20.0	20.0
2	33.3	28.0	40.0	40.0	34.0
3	53.3	40.0	50.0	52.0	48.0
4	66.7	44.0	64.0	60.0	57.0
5	86.7	72.0	76.0	68.0	62.0
6	93.3	84.0	84.0	73.3	65.0
7	93.3	84.0	84.0	73.3	65.0
8	93.3	84.0	84.0	73.3	65.0

Tabla XV: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones estudiadas a 25°C, 200 rpm y pH neutro.

Tiempo (h)	% Remoción de Níquel				
	15 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	13.33	12.00	20.00	20.00	20.00
2	33.33	28.00	32.00	36.00	34.00
3	46.67	36.00	40.00	45.33	48.00
4	53.33	52.00	50.00	53.33	55.00
5	73.33	64.00	58.00	60.00	62.00
6	86.67	72.00	70.00	66.67	65.00
7	86.67	72.00	70.00	66.67	65.00
8	86.67	72.00	70.00	66.67	65.00

Tabla XVI: Porcentajes de remoción de níquel para todas concentraciones estudiadas a 25°C, 200 rpm y pH básico.

Tiempo (h)	% Remoción de Níquel				
	15 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	13.33	12.00	20.00	20.00	20.00
2	33.33	28.00	32.00	36.00	34.00
3	46.67	36.00	40.00	45.33	48.00
4	53.33	52.00	50.00	53.33	55.00
5	73.33	64.00	58.00	60.00	62.00
6	86.67	72.00	70.00	66.67	65.00
7	86.67	72.00	70.00	66.67	65.00
8	86.67	72.00	70.00	66.67	65.00

B.2.- Efecto del pH en los porcentajes de remoción en el equilibrio

Tabla XVII: Porcentajes de remoción de níquel en el equilibrio para las concentraciones y condiciones ambientales estudiadas.

[Ni] (ppm)	% Remoción		
	Ácido	Neutro	Básico
15	93.3	86.7	80.0
25	84.0	72.0	60.0
50	84.0	70.0	62.0
75	73.3	66.7	60.0
100	65.0	65.0	60.0

B.3 Capacidad de adsorción (q_t)

Tabla XVIII: Capacidad de adsorción a 25°C, 200 rpm y pH ácido.

Tiempo (h)	q_t (mg Ni/g hidrogel)				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.02	0.04	0.12	0.15	0.20
2	0.05	0.07	0.20	0.30	0.34
3	0.08	0.10	0.25	0.39	0.48
4	0.10	0.11	0.32	0.45	0.57
5	0.13	0.18	0.38	0.51	0.62
6	0.14	0.21	0.42	0.55	0.65

Tabla XIX: Capacidad de adsorción a 25°C, 200 rpm y pH neutro.

Tiempo (h)	q_t (mg Ni/g hidrogel)				
	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.02	0.03	0.10	0.15	0.20
2	0.05	0.07	0.16	0.27	0.34
3	0.07	0.09	0.20	0.34	0.48
4	0.08	0.13	0.25	0.40	0.55
5	0.11	0.16	0.29	0.45	0.62
6	0.13	0.18	0.35	0.50	0.65

Tabla XX: Capacidad de adsorción a 25°C, 200 rpm y pH básico.

Tiempo (h)	q_t (mg Ni/g hidrogel)				
	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.02	0.03	0.05	0.10	0.17
2	0.05	0.05	0.12	0.20	0.28
3	0.06	0.06	0.20	0.29	0.40
4	0.08	0.08	0.25	0.35	0.48
5	0.10	0.12	0.29	0.41	0.54
6	0.12	0.15	0.31	0.45	0.60

B.4 Parámetros requeridos para generar las isotermas de Langmuir y Freundlich

Tabla XXI: Parámetros requeridos para graficar isotermas de Langmuir y Freundlich de experimento a pH ácido.

[Ni]	C_e	q_e	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
15	1	0.14	7.143	0.000	-1.966
25	4	0.21	19.048	1.386	-1.561
50	8	0.42	19.048	2.079	-0.868
75	20	0.55	36.364	2.996	-0.598
100	35	0.65	53.846	3.555	-0.431

Tabla XXII: Parámetros requeridos para graficar isotermas de Langmuir y Freundlich de experimento a pH neutro.

[Ni]	C_e	q_e	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
15	0.13	2	15.385	0.693	-2.040
25	0.18	7	38.889	1.946	-1.715
50	0.35	15	42.857	2.708	-1.050
75	0.50	25	50.000	3.219	-0.693
100	0.65	35	53.846	3.555	-0.431

Tabla XXIII: Parámetros requeridos para graficar isotermas de Langmuir y Freundlich de experimento a pH básico.

[Ni]	C_e	q_e	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
15	0.12	3	25.000	1.099	-2.120
25	0.15	10	66.667	2.303	-1.897
50	0.31	19	61.290	2.944	-1.171
75	0.45	30	66.667	3.401	-0.799
100	0.60	40	66.667	3.689	-0.511

B.5 Parámetro de equilibrio de Langmuir

Tabla XXIV: Valores del parámetro de equilibrio de la isoterma de Langmuir para todos los pH.

[Ni] inicial (ppm)	R_L			Adsorción
	ácido	Neutro	Básico	
15	0.3317	0.6166	0.7660	favorable para cualquier pH
25	0.2295	0.4911	0.6626	favorable para cualquier pH
50	0.1296	0.3254	0.4955	favorable para cualquier pH
75	0.0903	0.2434	0.3957	favorable para cualquier pH
100	0.0693	0.1944	0.3293	favorable para cualquier pH

B.6 Análisis del error de las isothermas de adsorción

Tabla XXV: Comparativa entre datos experimentales y datos teóricos obtenidos con modelos de Langmuir y Freundlich del proceso de adsorción a pH ácido.

[Ni]	C_e	$q_e \text{ exp}$	Langmuir		Freundlich	
			$q_e \text{ teórica}$	error %	$q_e \text{ teórica}$	error %
15	1	0.14	0.092	34.30	0.1349	3.65
25	4	0.21	0.272	29.29	0.2547	21.30
50	8	0.42	0.402	4.19	0.3501	16.65
75	20	0.55	0.566	2.94	0.5329	3.11
100	35	0.65	0.641	1.44	0.6888	5.97
				$\varepsilon(\%)$ 14.43	$\varepsilon(\%)$ 10.14	

Tabla XXVI: Comparativa entre datos experimentales y datos teóricos obtenidos con modelos de Langmuir y Freundlich del proceso de adsorción a pH neutro.

[Ni]	C_e	$q_e \text{ exp}$	Langmuir		Freundlich	
			$q_e \text{ teórica}$	error %	$q_e \text{ teórica}$	error %
15	2	0.13	0.078	40.04	0.1123	13.62
25	7	0.18	0.229	27.22	0.2317	28.73
50	15	0.35	0.390	11.53	0.3600	2.86
75	25	0.50	0.518	3.63	0.4837	3.26
100	35	0.65	0.603	7.28	0.5876	9.60
				$\varepsilon(\%)$ 17.94	$\varepsilon(\%)$ 11.61	

Tabla XXVII: Comparativa entre datos experimentales del proceso de adsorción a pH básico y datos teóricos obtenidos con modelos de Langmuir y Freundlich

[Ni]	C_e	$q_e \text{ exp}$	Langmuir		Freundlich	
			$q_e \text{ teórica}$	error %	$q_e \text{ teórica}$	error %
15	3	0.12	0.070	41.76	0.0989	17.61
25	10	0.15	0.205	36.92	0.2133	42.20
50	19	0.31	0.339	9.24	0.3214	3.67
75	30	0.45	0.460	2.30	0.4302	4.40
100	40	0.60	0.545	9.18	0.5170	13.84
				$\varepsilon(\%)$ 19.88	$\varepsilon(\%)$ 16.34	

B.7 Generación de modelo de Lagergren.

Tabla XXVIII: Cálculos realizados para generar el modelo de Lagergren para prueba de adsorción a pH ácido.

Tiempo (h)	$\ln(q_e - q_t)$				
0	-1.9661	-1.5606	-0.8675	-0.5978	-0.4308
1	-2.1203	-1.7720	-1.2040	-0.9163	-0.7985
2	-2.4079	-1.9661	-1.5141	-1.3863	-1.1712
3	-2.8134	-2.2073	-1.7720	-1.8326	-1.7720
4	-3.2189	-2.3026	-2.3026	-2.3026	-2.5257
5	-4.6052	-3.5066	-3.2189	-3.2189	-3.5066

Tabla XXIX: Cálculos realizados para generar el modelo de Lagergren para prueba de adsorción a pH neutro.

Tiempo (h)	$\ln(q_e - q_t)$				
0	-2.0402	-1.7148	-1.0498	-0.6931	-0.4308
1	-2.2073	-1.8971	-1.3863	-1.0498	-0.7985
2	-2.5257	-2.2073	-1.6607	-1.4697	-1.1712
3	-2.8134	-2.4079	-1.8971	-1.8326	-1.7720
4	-2.9957	-2.9957	-2.3026	-2.3026	-2.3026
5	-3.9120	-3.9120	-2.8134	-2.9957	-3.5066

Tabla XXX: Cálculos realizados para generar el modelo de Lagergren para prueba de adsorción a pH básico

Tiempo (h)	$\ln(q_e - q_t)$				
0	-2.1203	-1.8971	-1.1712	-0.7985	-0.5108
1	-2.3026	-2.1203	-1.3471	-1.0498	-0.8440
2	-2.6593	-2.3026	-1.6607	-1.3863	-1.1394
3	-2.8134	-2.4079	-2.2073	-1.8326	-1.6094
4	-3.2189	-2.6593	-2.8134	-2.3026	-2.1203
5	-3.9120	-3.5066	-3.9120	-3.2189	-2.8134

B.8 Generación de modelo de Ho

Tabla XXXI: Cálculos realizados para generar el modelo de Ho para prueba de adsorción a pH ácido

Tiempo (h)		t/q_t			
1	50.00	25.00	8.33	6.67	5.00
2	40.00	28.57	10.00	6.67	5.88
3	37.50	30.00	12.00	7.69	6.25
4	40.00	36.36	12.50	8.89	7.02
5	38.46	27.78	13.16	9.80	8.06
6	42.86	28.57	14.29	10.91	9.23

Tabla XXXII: Cálculos realizados para generar el modelo de Ho para prueba de adsorción a pH neutro

Tiempo (h)		t/q_t			
1	50.00	33.33	10.00	6.67	5.00
2	40.00	28.57	12.50	7.41	5.88
3	42.86	33.33	15.00	8.82	6.25
4	50.00	30.77	16.00	10.00	7.27
5	45.45	31.25	17.24	11.11	8.06
6	46.15	33.33	17.14	12.00	9.23

Tabla XXXIII: Cálculos realizados para generar el modelo de Ho para prueba de adsorción a pH básico

Tiempo (h)		t/q_t			
1	50.00	33.33	20.00	10.00	5.88
2	40.00	40.00	16.67	10.00	7.14
3	50.00	50.00	15.00	10.34	7.50
4	50.00	50.00	16.00	11.43	8.33
5	50.00	41.67	17.24	12.20	9.26
6	50.00	40.00	19.35	13.33	10.00

Referencias bibliográficas

- (ATSDR). (2005). *Resumen De Salud Pública: Níquel. Resumen de Salud Publica*. Retrieved from https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.pdf
- (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo). (2005). *Fichas internacionales de Seguridad Química. International Programme on Chemical Safety*. Retrieved from <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD&do=Terminos&letraSel=A>
- Aeroespacial. (2015). Retrieved December 3, 2018, from <http://economiasonora.gob.mx/portal/aeronautico-aeroespacial>
- Altamirano Pavón, M. (Universidad V. (2015). *Remoción de Pb+2 por medio de adsorción en quitosano*. Universidad Veracruzana.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry). (2005). *Toxicological Profile for Nickel. U.S. Department of Health and Human Services*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2013/286524>
- Cañizares Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42(3), 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.02.024>
- Castro, A. (2014). *Formulación, síntesis, optimización y caracterización de dos tipos de nanosistemas de encapsulamiento basados en quitosano*. Universidad de la República de Uruguay.
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90.
- Centro de Información Toxicológica de Veracruz. (2016). *Guía de manejo intoxicación por metales pesados*. Retrieved from <https://www.ssaver.gob.mx/citver/files/2016/08/Manejo-de-Intoxicación-por-Metales-Pesados.pdf>
- Colina, M., Ayala, A., Rincón, D., Molina, J., Medina, J., Ynciarte, R., ... Montilla,

- B. (2015). Evaluación de los procesos para la obtención de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejo. Escala piloto e industrial. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15(January 2014), 21–43. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/281290687>
- Cuizano, N. A., & Navarro, A. E. (2008). Biosorción de metales pesados por algas marinas : posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. *Real Sociedad Española de Química. Química y Medio Ambiente*, 104(2), 120–125. Retrieved from <http://analesde-cp22.webjoomla.es/index.php/AnalesQuimica/article/viewFile/416/405>
- Ferré-Huguet, N., Schuhmacher, M., Llobet, J. M., & Domingo, J. L. (2007). Metales pesados y salud. *Mapfreseguridad*, (108), 50–58.
- Figueroa, D., Hormaza, A., & Moreno, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105–120.
- Flores Alamo, N. (2016). *Estudio de adsorción de Zn(II) y Cu(II) mediante esferas del hidrogel quitosano-pva en sistemas por lote y continuo*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- Lagergren, S. (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Lárez Velásquez, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances En Química, Venezuela*, 1(2), 15–21. Retrieved from <http://www.saber.ula.ve/handle/123456789/18309>
- Laus, R., & de Fávere, V. T. (2011). Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. *Bioresource Technology*, 102(19), 8769–8776. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411010078>
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145–153.

[https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)

- Montero Álvarez, J. A., Paredes Bautista, M. J., & River Morales, M. C. (2010). Utilización de quitosana para la remoción de arsénico (As) del agua. *Superficies y Vacío*, 23, 136–139.
- Morales Futralan, C., Kan, C.-C., Dalida, M. L., Hsien, K.-J., Pascua, C., & Wan, M.-W. (2011). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*, 83, 528–536. <https://doi.org/10.1016>
- Murillo, Y. S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91–103.
- Navarro, A. E., Manrique, Á., Iparraguirre, E., Díaz, C., Jacinto, C., Cuizano, N., & Llanos, B. P. (2010). Síntesis y caracterización de quitosano cuaternario nativo y reticulado en polvo para su aplicación en la adsorción de aniones metálicos. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 76(4).
- Okewale, A. O., Babayemi, K. A., & Olalekan, A. P. (2013). Adsorption Isotherms and Kinetics Models of Starchy Adsorbents on Uptake of Water from Ethanol – Water Systems. *International Journal of Applied Science and Technology*, 3(1). Retrieved from https://www.ijastnet.com/journals/Vol_3_No_1_January_2013/5.pdf
- Pastrana Muñoz, J. M., & Mora Álvarez, N. M. (2017). Evaluación de la capacidad de adsorción del residuo de café molido en la remoción de mercurio (II) en matrices acuosas. *Journal of Personality and Social Psychology*, 1(1), 1188–1197. <https://doi.org/10.1111/j.1469-7610.2010.02280.x>
- Rodríguez Hamamura, N., Valderrama Negrón, A., Alarcón Cavero, H., & López Milla, A. (2010). Preparación de partículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato y modificadas con polietilenglicol. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 76(4), 336–354. Retrieved from http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810-634X2010000400005&script=sci_arttext
- Romero Hermida, M. I. (2012). *Efecto de la composición de los gases de*

- combustión EB, la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: un estudio de simulación.* Universidad de Sevilla. Retrieved from <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf>
- Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F., ... Salas Peregrin, J. M. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Real Sociedad Española de Química. Química y Medio Ambiente*, 106(2), 114–120.
- Salazar, M. C., & Valderrama Negrón, A. (2013). Preparación y caracterización de películas de quitosano despolimerizado y reticulado con tripolifosfato de sodio. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 79(3), 195–208. Retrieved from http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2013000300002&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- SEMARNAT. (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. *Diario Oficial de La Federación*.
- SEMARNAT. (1998a). Norma Oficial Mexicana Nom-002-Ecol-1996, Que Establece Los Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales a Los Sistemas De Alcantarillado Urbano O Municipal. *Diario Oficial de La Federación*.
- SEMARNAT, S. de M. A. y R. N. (1998b). NOM-001-SEMARNAT-1996 Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales. *Norma Oficial Mexicana*.
- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, Á., & Garcés Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123. <https://doi.org/ISSN:0123-7799>
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., & Vázquez, V. (2016). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad*, 73(573), 43–49.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks

wastes. *Water Research*, 38(4), 992–1002.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.040>

Villalobos Morún, W. (Instituto T. de C. R. (2011). *Eliminación de metales pesados de aguas residuales con membranas de quitosano*. Instituto Tecnológico de Costa Rica.