

## Remoción de colorante Rojo 40 mediante de perlas de alginato-quitosana y alginato-sulfato de quitosana

VERDUZCO-NAVARRO, Ilse Paulina\*†, RIOS-DONATO, Nely, MENDIZABAL, Eduardo y KATIME, Issa

Recibido Abril 18, 2016; Aceptado Junio 28, 2016

### Resumen

En la actualidad el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la eliminación de contaminantes del agua y su posterior recuperación se orienta al empleo de sustratos orgánicos menos dañinos al medio ambiente y además costeables. En este trabajo se presenta la remoción del colorante Rojo 40 de disoluciones acuosas utilizando hidrogeles de alginato-quitosana y alginato-sulfato de quitosana en forma de perlas, las cuales fueron preparadas en nuestro laboratorio. Para caracterizar estos materiales se determinó la cantidad de adsorbente que contenían las perlas, se midió el tamaño promedio de las perlas y se observó su morfología (microscopio); luego se utilizaron los hidrogeles en un proceso por lotes (Batch) para remover el colorante Rojo 40 de soluciones acuosas de diferente concentración y utilizando 2 pHs. Se encontró que al disminuir el pH la cantidad de colorante que se removía se incrementaba. También se determinó la cinética de adsorción del colorante rojo por los hidrogeles.

**Adsorción, colorante, hidrogel, biomaterial**

### Abstract

The development of new technologies that enable the removal of pollutants from waters and their subsequent recovery is oriented nowadays towards the use of organic substrates less harmful to the environment and more affordable. This work presents the removal of the dye Red 40 from aqueous solutions using alginate-chitosan and alginate-sulphated chitosan hydrogels in the form of pearls, which were obtained in our laboratory. For the characterization of these materials, the quantity of adsorbent in the pearls was determined, the average size of the pearls was measured and its morphology was observed (microscope); then, the hydrogels were used in a Batch process to remove the dye from aqueous solutions of different concentration and using two pH's. It was found that by lowering the pH, the quantity of dye being removed increased. Also, the kinetics of the adsorption of the dye by the hydrogels was determined.

**Adsorption, dye, hydrogel, biomaterial**

**Citación:** VERDUZCO-NAVARRO, Ilse Paulina, RIOS-DONATO, Nely, MENDIZABAL, Eduardo y KATIME, Issa. Remoción de colorante Rojo 40 mediante de perlas de alginato-quitosana y alginato-sulfato de quitosana. Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales 2016, 2-4: 33-43

\* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: cddciq@cucei.udg.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

Los colorantes sintéticos han desplazado a los colorantes naturales debido a su bajo costo de producción, colores más brillantes, mayor resistencia a factores ambientales y a su facilidad de aplicación (Wan Ngah *et al.*, 2011). En los procesos de teñido, los colorantes no son completamente utilizados ni recuperados en los procesos posteriores (Sekar *et al.*, 2012), de manera que los fabricantes y usuarios de colorantes, particularmente las industrias textiles, liberan aguas residuales en cantidades masivas conteniendo colorante en concentraciones de 10 – 7000 mg·L (Vaghela *et al.*, 2005). La materia descargada de estas industrias no sólo es estéticamente desagradable, sino que también inhibe la penetración de la luz solar, afectando así a los sistemas acuáticos y presentando ciertos riesgos y problemas ambientales (Sanghi y Verma, 2013).

Para la eliminación de colorantes en aguas, diferentes tratamientos y combinaciones de los mismos se han utilizado: coagulación química, tratamiento biológico, Fenton, oxidación electroquímica, ozonización, ultrafiltración, fotocátalisis, electrocoagulación y adsorción (Sekar *et al.*, 2012). La adsorción ha sido aceptada como uno de los procesos más efectivos para la remoción de contaminantes, además de ser de bajo costo, fácil operación, requerir bajo consumo de reactivos, al igual que tiene un valor añadido al ser posible la recuperación de los componentes a través de la desorción y regeneración del adsorbente (Dada *et al.*, 2012) (Crini y Badot, 2008).

La quitosana (Q) ha sido estudiada por varios investigadores como biosorbente para la captura de colorantes disueltos de disoluciones acuosas (Crini y Badot, 2008). Sin embargo, una de las restricciones que tiene la quitosana es que presenta solubilidad a pHs menores a 6.

La modificación química de la quitosana, como es la sulfatación, es de gran interés teniendo en consideración que dichos procedimientos no modifiquen la estructura fundamental de la quitosana (Jayakumar *et al.*, 2007) (Ríos-Donato *et al.*, 2012). El sulfato de quitosana parcialmente sulfatado es insoluble en soluciones ácidas; y la presencia de grupos amino permite la remoción de colorantes (Ríos-Donato *et al.*, 2013).

En el presente trabajo se obtuvieron hidrogeles en forma de perlas de alginato, alginato-quitosana y alginato-sulfato de quitosana para remover colorante Rojo 40 de disoluciones acuosas en sistemas por lote. El uso de perlas presenta una mejora en los sistemas de adsorción debido a que permite la dispersión del adsorbente (quitosana o sulfato de quitosana) en otra matriz polimérica (alginato). Debido a que la quitosana contiene grupos amino, y el alginato contiene grupos carboxilato, estos polímeros interaccionan de manera que la movilidad de las cadenas poliméricas se ve restringida, evitando de esta manera que se disuelva la quitosana a pH ácido. Para la eliminación eficiente de colorantes de aguas residuales es deseable que los adsorbentes se puedan utilizar al pH de las aguas residuales.

## Desarrollo experimental

### Materiales

El sulfato de quitosana (SQ) se obtuvo en nuestro laboratorio por el método de síntesis reportado por Ríos-Donato *et al.* (2013).

**Caracterización del sulfato de quitosana**

El SQ obtenido se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis elemental. Para la obtención del espectro FTIR se pulverizó en un mortero de ágata, KBr y SQ, ambos libres de humedad.

Esta mezcla fue puesta en un molde de acero inoxidable y luego prensada para obtener la pastilla y enseguida fue puesta en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FTIR, obteniendo un espectro en la región de  $4000-450\text{ cm}^{-1}$ . El análisis elemental del SQ se realizó en un analizador elemental CHONS (Leco TruSpec Micro), efectuando el análisis por triplicado.

**Obtención de perlas de alginato y perlas de alginato conteniendo Q o SQ**

Se preparó una disolución acuosa de alginato de sodio (Sigma Aldrich, Reino Unido) al 1.5%, y dependiendo del tipo de adsorbente, se añadió quitosana o sulfato de quitosana (con tamaño menor a 75 micrómetros) bajo agitación hasta la obtención de una suspensión, la cual fue puesta en un frasco con agitación y se conectó al equipo encapsulador Büchi model B-390.

Para la obtención de perlas de alginato y de alginato-Q, se seleccionó una boquilla de 750  $\mu\text{m}$  de diámetro y se aplicó una presión de 250 mBar, una frecuencia de 600 Hz y un voltaje de 500 V. Para las perlas de alginato-SQ se seleccionó una boquilla de 1000  $\mu\text{m}$  de diámetro y se aplicaron 250 mBar y 600 Hz. Una vez seleccionadas las condiciones de operación del equipo encapsulador, se hizo fluir la mezcla de alginato y se recolectaron las perlas en una disolución acuosa 0.100 M de  $\text{CaCl}_2$ , dejándolas en esta disolución el tiempo necesario para su endurecimiento. En seguida, las perlas se lavaron y almacenaron en agua destilada, en refrigeración.

**Caracterización de las perlas**

La concentración de adsorbente en los hidrogeles de alginato-Q y alginato-SQ se determinó por gravimetría.

En tubos para centrífuga de propileno graduados (Falcón 352099) de 15 mL se agregó 1 gramo de perlas secadas con papel filtro, y tomando como base el procedimiento de Gåserød *et al.* (1999), se añadieron 10 mL de disolución 0.100 M de citrato de sodio. Los tubos se colocaron en un termoagitador (MRC, AccesoLab) y se agitaron a 125 rpm el tiempo necesario hasta la disolución de las perlas. En seguida los tubos se centrifugaron a 3200 rpm durante 5 minutos, se descartó el líquido y se lavó el precipitado 3 veces con agua bidestilada, entonces se secó en estufa a 50 °C. Una vez seco se registró la masa del adsorbente contenida en las perlas realizando el procedimiento por triplicado.

Para determinar el tamaño promedio de los hidrogeles, se midieron 10 perlas de cada tipo con un Vernier Digital Neiko, midiendo el diámetro de cada perla, obteniendo un diámetro promedio de éstas. Para caracterizar la morfología de las perlas, se retiró el exceso de humedad con un papel filtro y se observaron en un microscopio óptico VWR VistaVision. También se observó la superficie de los hidrogeles utilizando un microscopio electrónico de barrido SEM Hitachi TM 1000, obteniendo imágenes con aumentos de x50 a x2000.

**Pruebas de adsorción en lote**

Se obtuvieron las curvas de calibración de disoluciones de Rojo 40 a pH 3 y a pH 5 utilizando un espectrofotómetro visible UNICO modelo 1000 a una longitud de onda de 500 nm.

En tubos para centrifuga de propileno graduados (Falcón 352099) de 15 mL se agregaron 1.74 g de perlas (de alginato, de alginato-Q o de alginato-SQ) y 10 mL de disolución de Rojo 40 (a diferentes concentraciones y pH 3 ó 5).

El pH de la disolución fue medido por medio de un potenciómetro EcoTest pH 2 (Thomas Scientific), ajustando la disolución al pH deseado agregando una disolución de HCl 0.1 M. Los tubos se colocaron en un termoagitador (MRC, AccesoLab) manteniendo la temperatura a 25 °C y agitación a 125 rpm.

Para las pruebas de cinética de adsorción, se separó la fase líquida a un tiempo determinado, leyendo la concentración residual de colorante en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 500 nm. Estas pruebas se realizaron para los hidrogeles de alginato-Q y alginato-SQ.

Para la determinación de capacidad de adsorción en el equilibrio, las perlas estuvieron en contacto con las disoluciones, en agitación, durante 24 horas para asegurar el sistema alcanzara el equilibrio. La concentración de colorante residual fue determinada de la manera descrita anteriormente. Estas pruebas se realizaron para los tres tipos de hidrogeles y por triplicado.

## Resultados y discusión

### Caracterización del SQ

En los espectros FTIR obtenidos (Figura 1) se muestran las bandas características de la quitosana (Q) una señal ancha alrededor de 3430  $\text{cm}^{-1}$  debido a los grupos OH y amino, el pico del grupo amino a 1656  $\text{cm}^{-1}$  y la señal de estiramiento del enlace C-O del anillo de piranosa a 1070  $\text{cm}^{-1}$ , señales que son consistentes con lo reportado para la quitosana en la literatura (Wan Ngah y Fatinathan, 2008) (Vongchan *et al.*, 2003).

Las vibraciones de estiramiento de enlaces C-H alifáticos se observan en 2900  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los picos en 1420 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la flexión de enlaces C-H (Silva *et al.*, 2012). El espectro del sulfato de quitosana (SQ) muestra, además de estas señales, estiramiento del grupo C-O-S en 800  $\text{cm}^{-1}$  y del S=O en 1250  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando la presencia del grupo sulfato.

Los datos obtenidos del análisis elemental se muestran en la Tabla 1. De acuerdo con ellos se determinó que la relación molar azufre (S) / nitrógeno (N) es de 0.34, lo cual indica que, en promedio, por cada 100 unidades monoméricas, 34 de ellas se encuentran sulfatadas.

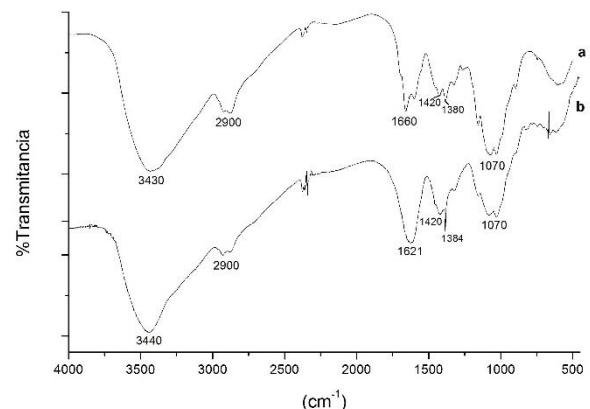


Gráfico 1 Espectro FTIR de (a) Q y (b) SQ.

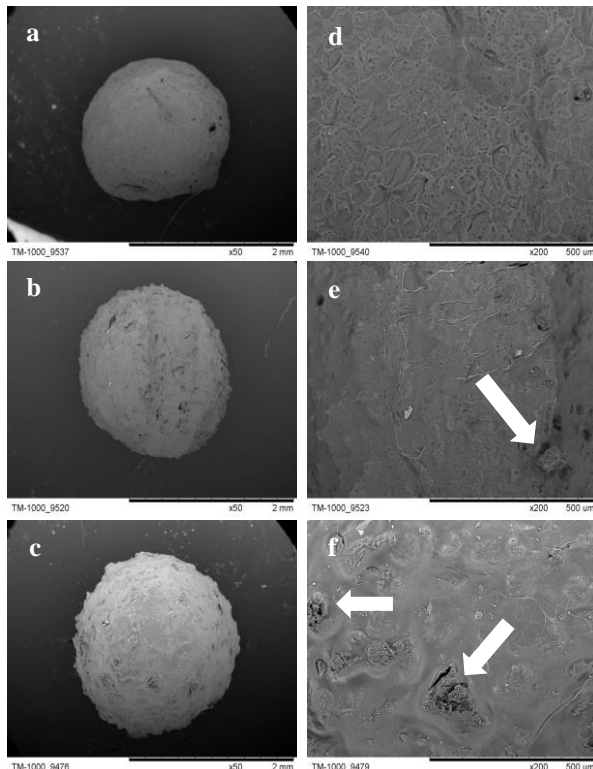
Elemento analizado (%)	Número de análisis			Promedio (%)
	1	2	3	
C	32.070	32.412	32.144	32.209
H	5.664	5.019	4.784	5.156
S	4.434	4.467	4.468	4.456
N	5.955	5.708	5.596	5.753

Tabla 1 Resultados del análisis elemental del SQ.

### Caracterización de las perlas

Se cuantificó la cantidad de adsorbente contenido en las perlas de alginato-Q y alginato-SQ, los resultados fueron los siguientes: las perlas de alginato-Q contenían un 3.45% de quitosana, mientras que las perlas de alginato-SQ contenían un 1.08% de sulfato de quitosana.

Se midió el diámetro de 10 perlas de alginato, de 10 perlas de alginato-Q y de 10 perlas alginato-SQ. Para las perlas de alginato se obtuvo un diámetro promedio de  $2.12 \pm 0.32$  mm, para las perlas de alginato-Q un diámetro promedio de  $2.11 \pm 0.22$  mm y para las perlas de alginato-SQ un diámetro promedio de  $2.44 \pm 0.08$  mm.

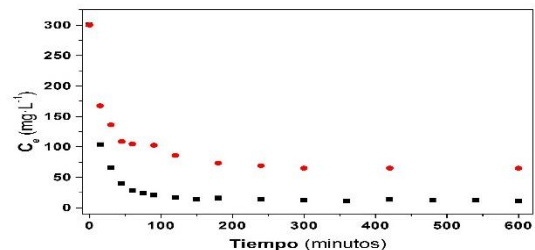


**Figura 1** Imágenes obtenidas en el microscopio SEM con aumento de 50x de una perla de (a) alginato, (b) alginato-Q y (c) alginato-SQ. Se observa la superficie de las perlas con un aumento de x200 de la perla de (d) alginato, (e) alginato-Q y (f) alginato-SQ, pudiéndose observar partículas de adsorbente, señaladas por las flechas blancas.

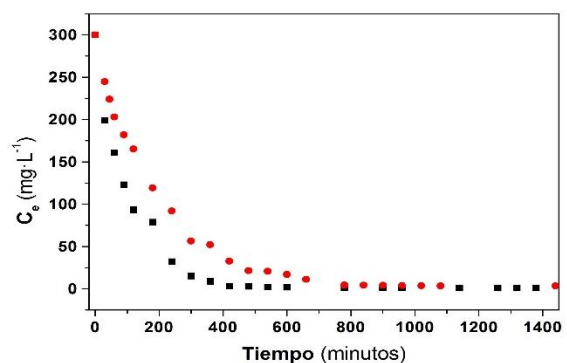
Los tres tipos de perlas obtenidas (alginato, alginato-Q y alginato-SQ) tienen una morfología cuasiesférica. Al observar la superficie de las perlas en el SEM (Figura 2), se muestra que los tres tipos de perlas tienen una superficie irregular con poros. Se observa como dicha porosidad e irregularidad aumentó en los hidrogeles, probablemente debido al adsorbente dispersado en ellas.

### Cinética de adsorción

Se realizaron estudios cinéticos de adsorción por perlas de alginato-Q del colorante Rojo 40 a las concentraciones de 50, 100 y 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y a los dos pHs de estudio. En la Figura 3 se muestra la cinética de adsorción por el hidrogel utilizando una disolución de Rojo 40 de concentración inicial de 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En ella se observa una primera etapa de adsorción rápida, sugiriendo una difusión rápida de las moléculas de colorante hacia el adsorbente. Esto se debe a que se tiene un gran número de sitios activos disponibles para adsorber al colorante. Pasada esta etapa, es notorio que el sistema llega gradualmente al equilibrio, ya que los sitios de adsorción que quedan son pocos y son ocupados con menor facilidad debido a la repulsión entre las moléculas de colorante en la fase sólida y las moléculas de colorante en la fase líquida. Las cinéticas de adsorción mostraron un comportamiento similar a las otras concentraciones estudiadas.



**Gráfico 2** Cinética de adsorción por el hidrogel de alginato-Q a 25 °C utilizando una disolución de Rojo 40 de concentración inicial de 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ : ● pH 5 y ■ pH 3.



**Gráfico 3** Cinética de adsorción por el hidrogel de alginato-SQ a 25 °C utilizando una disolución de Rojo 40 de concentración inicial de 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ : ● pH 5 y ■ pH 3.

Para el estudio cinético de las perlas de alginato-SQ, se utilizaron concentraciones de 100 y 300 mg·L<sup>-1</sup>. Los resultados de los experimentos realizados a 300 mg·L<sup>-1</sup> y a ambos pHs se muestran en la Figura 4. En ella también se observa una etapa de adsorción rápida que se efectúa en un mayor lapso de tiempo que cuando se utilizan perlas de alginato-Q. El equilibrio se alcanza a alrededor de los 500 minutos, tiempo mayor que cuando se utilizan perlas de alginato-Q. Lo anterior se explica porque la concentración de SQ en las perlas es aproximadamente un tercio de la concentración de Q en las perlas, originando que el número de sitios de adsorción disponibles en la superficie sea menor.

Si se comparan las curvas obtenidas en las pruebas realizadas a ambos pHs, se observa que se adsorbe mayor cantidad de colorante a pH 3 y que la fase de adsorción rápida tiene un lapso de tiempo mucho menor a pH 3 que a pH 5: esto se puede explicar debido a que a menor pH hay un mayor número de grupos amino e hidroxilo protonados, esto es un mayor número de sitios de adsorción que pueden interactuar con las moléculas de colorante.

Para la determinación del orden de reacción de la adsorción del colorante en los hidrogeles, se analizaron los datos utilizando los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

El ajuste de los datos a la ecuación de Lagergren de pseudo-primer orden (Ecuación 1) se realizó al graficar  $\log(q_e - q_t)$  contra el tiempo (t),

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

donde donde  $q_e$  es la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio (mg·g<sup>-1</sup>),  $q_t$  es la cantidad de colorante adsorbido a un tiempo t (mg·g<sup>-1</sup>), y  $k_1$  es la constante de velocidad de la cinética de pseudo-primer orden (min<sup>-1</sup>).

Para ajustar los datos a la ecuación de Ho (pseudo-segundo orden) (Ecuación 2), se graficó  $t/q_t$  contra t,

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

donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>).

pH	C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ) teórica	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ) experimental
5	50	0.9186	0.2738	0.2693
	100	0.3016	0.5438	0.5314
	300	0.0603	1.3891	1.3513
3	50	2.2213	0.2831	0.2818
	100	0.2958	0.5605	0.5514
	300	0.1540	1.6683	1.6639

**Tabla 2** Parámetros obtenidos de las gráficas de pseudo-segundo orden para las cinéticas a pH 3 y 5 utilizando las perlas de alginato-Q.

pH	C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ) teórica	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ) experimental
5	100	0.0170	0.6622	0.5699
	300	0.0043	1.9069	1.7037
3	100	0.1250	0.5893	0.5732
	300	0.0133	1.7892	1.7202

**Tabla 3** Parámetros obtenidos de las gráficas de pseudo-segundo orden para las cinéticas a pH 3 y 5 utilizando las perlas de alginato-SQ.

En el caso del ajuste de los datos a la cinética de pseudo-primer orden se obtuvieron valores más bajos de correlación ( $R^2 < 0.95$ ), que los obtenidos cuando se utilizó el modelo cinético de pseudo-segundo orden ( $R^2 > 0.99$ ); por lo que se determinaron las constantes de velocidad y las  $q_e$  utilizando la Ecuación 2 para compararlas con las  $q_e$  obtenidas experimentalmente (Tablas 5 y 6). En estas tablas se observa que la constante de velocidad disminuye en todos los sistemas con el aumento de la concentración inicial de colorante. Esto indica que la velocidad del proceso de adsorción se ve limitada por la disponibilidad de los grupos funcionales del adsorbente.

Al comparar los valores teóricos de las  $q_e$  y los valores obtenidos experimentalmente, se obtienen valores semejantes, indicando que el modelo de pseudo-primer orden describe de manera adecuada el proceso de adsorción en

### Adsorción en el equilibrio

Se realizaron las pruebas de adsorción en el equilibrio a pH de 3 y pH de 5 para cada uno de los materiales (perlas de alginato, alginato-Q y alginato-SQ). En las Tablas 7 a 12 se muestran los porcentajes de remoción y las capacidades de adsorción de colorante por los tres tipos perlas a pH 5 y pH 3. Estas Tablas muestran que al aumentar la concentración de colorante la cantidad que se remueve en el equilibrio se incrementa debido a un creciente gradiente de concentración. Los porcentajes y cantidades de remoción por las perlas de alginato son bajos. La capacidad de remoción de colorante aumenta notablemente cuando se incorpora Q o SQ en las perlas de alginato. Cuando se utilizan perlas de alginato-Q a concentraciones de hasta  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y pH de 3 se alcanzan porcentajes de remoción de alrededor del 96% y al utilizar las perlas de alginato-SQ a concentraciones de hasta  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  se alcanzan porcentajes de remoción mayores (~98%).

Aunque la cantidad de colorante que se elimina ( $q_e$ ) se incrementa al aumentar su concentración inicial, el porcentaje eliminado disminuye (Tablas 7-12). Esto se explica debido a que a bajas concentraciones de colorante existe un número mucho mayor de sitios de adsorción que moléculas de colorante, por lo que el porcentaje de colorante que se adsorbe en el equilibrio es alto. Al aumentar la concentración de colorante, esta relación disminuye. Aunque la cantidad de SQ fue una tercera parte de la cantidad de Q en las perlas, en la mayoría de los experimentos las perlas conteniendo SQ removieron una mayor cantidad de colorante lo cual indica que el SQ tiene una mayor capacidad de remoción.

C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	%Remoción	q <sub>e</sub> (mg R40·g <sup>-1</sup> )
10	9.00	10.02	0.0058
20	17.58	12.11	0.0139
50	42.69	14.62	0.0420
100	89.98	10.02	0.0575
300	259.49	13.50	0.2328
2000	1799.69	10.02	1.1507
4000	3578.45	10.54	2.38930.

**Tabla 4** Datos del porcentaje de remoción de colorante Rojo 40 en el equilibrio y  $q_e$  por las perlas de alginato a temperatura de 25 °C y pH de 5.

C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	%Remoción	q <sub>e</sub> (mg R40·g <sup>-1</sup> )
10	0.84	91.63	0.0527
20	1.46	92.68	0.1065
50	3.98	92.05	0.2646
100	7.53	92.47	0.5309
300	59.85	80.05	1.3803
600	194.62	67.56	2.3292
1000	470.85	52.92	3.0419
2000	1318.38	34.08	3.9174
3000	2207.76	26.41	4.5514
4000	3013.43	24.66	5.6722

**Tabla 5** Datos del porcentaje de remoción de colorante Rojo 40 en el equilibrio y  $q_e$  por las perlas de alginato-Q a temperatura de 25 °C y pH de 5.

C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	%Remoción	q <sub>e</sub> (mg R40·g <sup>-1</sup> )
10	0.21	97.91	0.0562
20	0.31	98.95	0.1137
50	0.31	99.58	0.2861
100	0.63	99.37	0.5710
300	3.56	98.81	1.7026
600	123.47	79.42	2.7381
1000	393.42	60.66	3.4870
2000	1297.45	35.13	4.0353
3000	2165.91	27.80	4.7922
4000	3034.36	24.14	5.5450

**Tabla 6** Datos del porcentaje de remoción de colorante Rojo 40 en el equilibrio y  $q_e$  por las perlas de alginato-SQ a temperatura de 25 °C y pH de 5

C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	%Remoción	q <sub>e</sub> (mg R40·g <sup>-1</sup> )
10	8.91	10.92	0.0063
20	17.34	13.29	0.0153
50	41.17	17.67	0.0507
100	88.77	11.23	0.0645
300	268.30	10.57	0.1821
2000	1755.27	12.24	1.4055
4000	3494.73	12.63	2.9047

**Tabla 7** Datos del porcentaje de remoción de colorante Rojo 40 en el equilibrio y  $q_e$  por las perlas de alginato a temperatura de 25 °C y pH de 3.

C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	%Remoción	q <sub>e</sub> (mg R40·g <sup>-1</sup> )
10	0.26	97.36	0.0560
20	0.47	97.63	0.1123
50	0.90	98.21	0.2821
100	4.06	95.94	0.55717
300	10.49	96.50	1.6626
600	15.13	97.48	3.3587
1000	160.77	83.92	4.8181
2000	992.28	50.39	5.7919
3000	1818.52	39.38	6.7876
4000	2767.32	30.82	7.0866

**Tabla 8** Datos del porcentaje de remoción de colorante Rojo 40 en el equilibrio y q<sub>e</sub> por las perlas de alginato-Q a temperatura de 25 °C y pH de 3.

C <sub>inicial</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	%Remoción	q <sub>e</sub> (mg R40·g <sup>-1</sup> )
10	0.26	97.36	0.0559
20	0.26	98.68	0.1134
50	0.26	99.47	0.2856
100	0.26	99.74	0.5730
300	0.69	99.77	1.7184
600	3.32	99.45	3.4277
1000	279.89	72.01	4.1377
2000	1091.11	45.44	5.2214
3000	2039.91	32.00	5.5133
4000	2830.57	29.24	6.7218

**Tabla 9** Porcentaje de remoción de colorante Rojo 40 y en el equilibrio y q<sub>e</sub> por las perlas de alginato-SQ a temperatura de 25 °C y pH de 3.0.

También se observa que al disminuir el pH se obtiene un mayor porcentaje y cantidad de remoción de colorante; lo que se debe a una mayor cantidad de grupos amino e hidróxilo protonados.

Los datos de adsorción en el equilibrio se ajustaron a los modelos de Langmuir y de Freundlich. El modelo de la isoterma de Langmuir supone que la adsorción solamente puede ocurrir en un número finito de sitios que son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral y sin impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, aún en sitios adyacentes (Foo y Hameed, 2010). Este modelo sugiere energías de adsorción uniformes en la superficie (Dada *et al.*, 2012). La isoterma está dada por la Ecuación 3:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (3)$$

donde q<sub>e</sub> es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg·g<sup>-1</sup>), q<sub>m</sub> es la capacidad máxima de adsorción (mg·g<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> es la concentración de la disolución en el estado de equilibrio del sistema (mg·L<sup>-1</sup>) y K<sub>L</sub> es la constante de Langmuir (L·mg<sup>-1</sup>). Al graficar C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> en función de C<sub>e</sub> se obtiene una línea recta con pendiente 1/q<sub>m</sub> e intercepto con el eje y de 1/(K<sub>L</sub>·q<sub>m</sub>), de donde se obtienen K<sub>L</sub> y q<sub>m</sub>.

El modelo de Freundlich toma como base la suposición que la adsorción ocurre en superficies heterogéneas con interacción entre moléculas adsorbidas y sugiere que la energía de adsorción tiene una distribución no-uniforme sobre la superficie del adsorbente (Zhang *et al.*, 2012). La isoterma está dada por la Ecuación 4:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

donde K<sub>F</sub> es la constante de Freundlich (mg·g<sup>-1</sup>) y n es la intensidad de adsorción. Las isotermas de Freundlich se construyeron al graficar log q<sub>e</sub> contra log c<sub>e</sub>.

La Figura 5 y 6 muestran los ajustes de los datos experimentales a los dos modelos a pH 5 y pH 3 respectivamente. Estas Figuras muestran claramente que el modelo de Langmuir concuerda mejor con los datos experimentales, y los coeficientes de correlación (Tabla 12) indican que el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir.



		Perlas alginato-Q		Perlas alginato-SQ	
		pH 3	pH 5	pH 3	pH 5
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.3519	0.1439	1.4418	0.6665
	n	2.3133	2.0951	5.1929	3.6973
	$R^2$	0.8593	0.9603	0.7550	0.9283
Langmuir	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0.0435	0.0215	0.4153	0.4574
	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	5.8565	3.4777	6.0281	3.1685
	$R^2$	0.9749	0.9984	0.9805	0.9823

**Tabla 10** Parámetros de las isothermas de Freundlich y de Langmuir para la adsorción de colorante Rojo 40 a temperatura de 25 °C y pH 3 y 5 en perlas de alginato-Q y alginato-SQ.

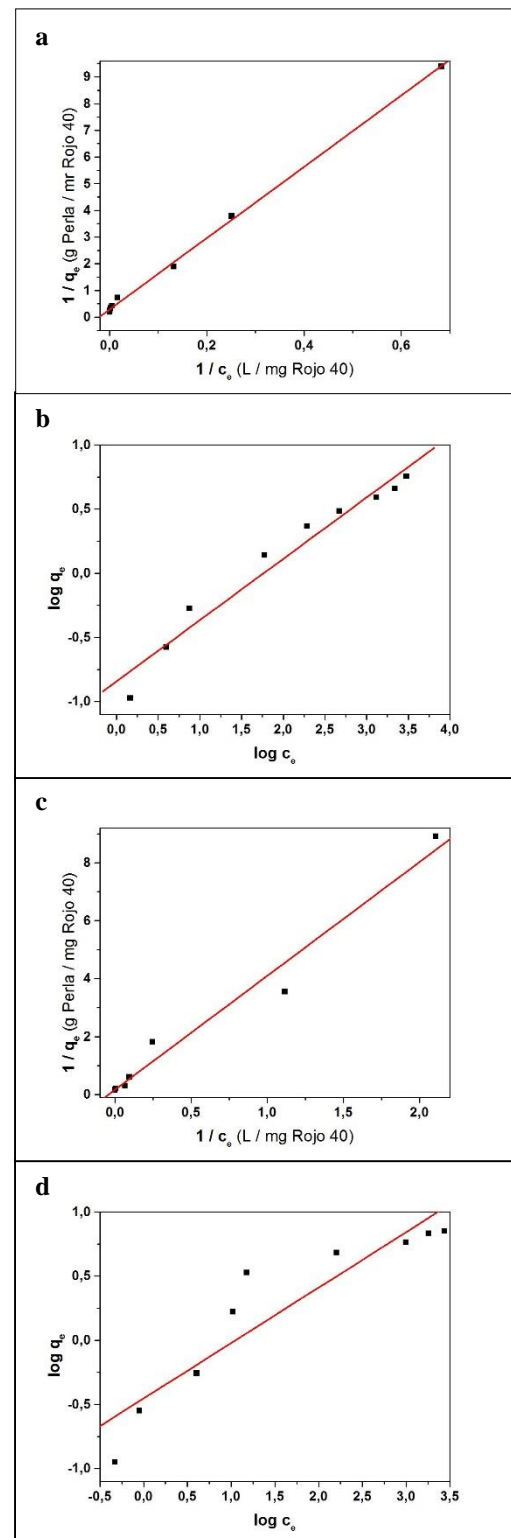
### Conclusiones

Los resultados de adsorción indican que este proceso se ve favorecido a pH bajos atribuyendo este fenómeno al mayor número de grupos funcionales protonados, los cuales interactúan con los grupos sulfónicos de las moléculas de colorante.

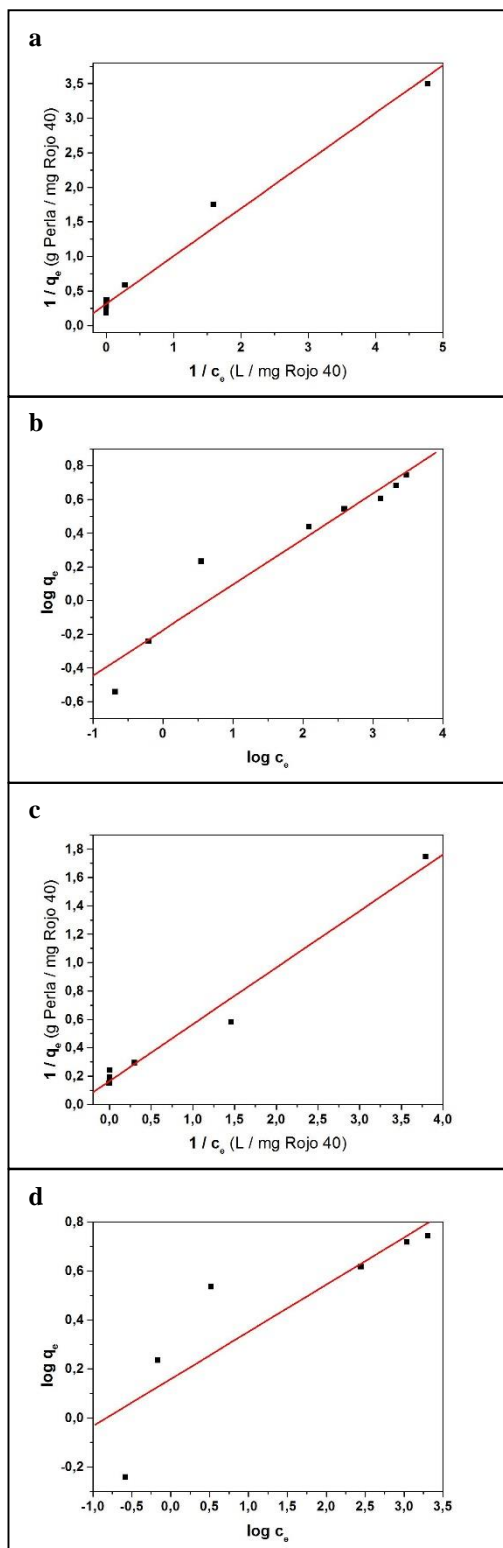
El modelo de Langmuir describe con mayor precisión la isoterma de adsorción. Se encontró que el modelo de pseudo-segundo orden describe de mejor manera la cinética de adsorción para ambos hidrogeles estudiados.

Cuando se tratan disoluciones conteniendo hasta 300 ppm de colorante las perlas con SQ son capaces de eliminar, prácticamente todo el colorante (remoción > 98% ) a los dos pHs estudiados.

La quitosana, al estar inmovilizada en la matriz polimérica de alginato, no se disolvió a pHs ácidos.



**Gráfico 4** Ajuste de datos de adsorción en perlas de alginato-Q a modelos de Langmuir y Freundlich: (a) isoterma de Langmuir a pH 5, (b) isoterma de Freundlich a pH 5, (c) isoterma de Langmuir a pH 3, y (d) isoterma de Freundlich a pH 3.



**Gráfico 5** Ajuste de datos de adsorción en perlas de alginato-SQ a modelos de Langmuir y Freundlich: (a) isoterma de Langmuir a pH 5, (b) isoterma de Freundlich a pH 5, (c) isoterma de Langmuir a pH 3, y (d) isoterma de Freundlich a pH 3.

## Agradecimientos

Agradecemos al CONACYT (CB-2014-1-241108) por el apoyo económico otorgado y una beca a IPVN.

Se agradece al M en C. Saúl Gallegos Castillo, por los análisis de FTIR, a Daniela Reséndiz por las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico, y a la M.A.S.I. Leticia Zárate Montaña por el análisis elemental.

## Referencias

Crini, G., y Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(4), 399–447.

Dada, A. ., Olalekan, A. ., Olatunya, A. ., y Dada, O. (2012). Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2 + Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.

Gåserød, O., Sannes, A., y Skjåk-Bræk, G. (1999). Microcapsules of alginate-chitosan. II. A study of capsule stability and permeability. *Biomaterials*, 20(8), 773–783.

Jayakumar, R., Nwe, N., Tokura, S., y Tamura, H. (2007). Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40, 175–181.

- Ríos Donato, N., Carranza Marmolejo, R. de J., García Lemus, R. C., Blanco Aquino, A., García Gaytán, B., & Mendizabal Mijares, E. (2013). Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(5), 257–263.
- Ríos Donato, N., Navarro, R., Avila Rodríguez, M., y Mendizábal, E. (2012). Coagulation–flocculation of colloidal suspensions of kaolinite, bentonite, and alumina by chitosan sulfate. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 2003–2010.
- Sekar, S., Surianarayanan, M., Ranganathan, V., MacFarlane, D. R., y Mandal, A. B. (2012). Choline-based ionic liquids-enhanced biodegradation of azo dyes. *Environmental Science and Technology*, 46(9), 4902–4908.
- Silva, S. M. L., Braga, C. R. C., Fook, M. V. L., Raposo, C. M. O., Carvalho, L. H., y Canedo, E. L. (2012). Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites. In T. Teophanides (Ed.), *Infrared Spectroscopy- Materials Science, Engineering and Technology* (1st ed., pp. 953–978). eBook: InTech.
- Vaghela, S. S., Jethva, A. D., Mehta, B. B., Dave, S. P., Adimurthy, S., y Ramachandraiah, G. (2005). Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent. *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2848–2855.
- Vongchan, P., Sajomsang, W., Kasinrerak, W., y Subyen, D. (2003). Anticoagulant Activities of the Chitosan Polysulfate Synthesized from Marine Crab Shell by Semi-heterogeneous Conditions. *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, 29, 115–120.
- Wan Ngah, W. S., y Fatinathan, S. (2008). Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 62–72.
- Zhang, J., Zhou, Q., & Ou, L. (2012). Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57, 412-419.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., y Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446–1456.