

## ADSORCIÓN DE CU(II) POR QUITOSANO EN POLVO Y PERLAS DE GEL

<sup>1</sup>Jaime A. Flores, <sup>2</sup>Abel E. Navarro, <sup>3</sup>Karim P. Ramos, <sup>3</sup>Lily Chang, <sup>1</sup>Neptali Ale, <sup>3</sup>Martha Ly, <sup>1,3</sup>Holger J. Maldonado.

### RESUMEN

El biopolímero quitosano, modificado químicamente, se usó para pruebas de adsorción de Cu(II) en soluciones acuosas mediante estudios de equilibrio y cinética. Mientras el equilibrio se ajusta al modelo de Langmuir, la cinética a los mecanismos de difusión. Las velocidades de adsorción se evaluaron por ecuaciones de pseudo orden. Así mismo, se propone un modelo cinético con el aporte de las variables de modelo de equilibrio.

**Palabras clave:** Adsorción, equilibrio, cinética, mecanismo, quitosano, perlas de gel.

### ABSTRACT

Chemically modified chitosan biopolymer was used to evaluate the adsorption for Cu(II) from diluted solutions by means of equilibrium and kinetic studies. The equilibrium fits the Langmuir model, while the kinetics the diffusion mechanisms. The adsorption rates were evaluated through the pseudo-order equations. In addition, a kinetic model is proposed by using the parameters of the equilibrium adsorption.

**Keywords:** Adsorption, equilibrium, kinetics, mechanism, chitosan, gel beads.

## I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se observa un mayor énfasis en el estudio de los procesos de adsorción de metales pesados de las aguas de deshecho utilizando adsorbentes de origen biológico <sup>1-4</sup>.

El quitosano, poli(2-glucosamina), extraído de la quitina es considerado un buen adsorbente de metales <sup>5,6</sup>. Modificaciones físicas y químicas se han desarrollado para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente <sup>7-10</sup>. Estudios previos indican que el quitosano, en forma de perlas de gel, de 2.5mm de diámetro tienen una área BET de 250–800m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> en comparación con 1–2m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> que tiene el quitosano en forma de escamas de 2mm <sup>11</sup>. Con una mayor área superficial se asegura la disponibilidad de más sitios de adsorción; se espera lograr mayores capacidades con las perlas que con partículas de quitosano nativo. Sin embargo, la posibilidad de alcanzar la misma capacidad mediante la reducción en el diámetro de partícula no ha sido considerado en trabajos previos.

<sup>1</sup>Unidad de Postgrado, Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n, Lima 1, Perú

<sup>2</sup>Department of Chemistry, The City College of New York, New York, NY, US 10031

<sup>3</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú

En la presente investigación se describe cómo las modificaciones físicas producen variaciones en las capacidades de adsorción y sus mecanismos estableciendo condiciones óptimas para la adsorción de Cu(II) con quitosano.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Quitosano en escamas, Aber Technologies, Plouvien, France, grado de acetilación 87% y peso molecular  $125000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El material fue molido y tamizado, obteniéndose las siguientes partículas de diámetro:  $d_i$ ,  $i=1-5$ :  $0 < d_1 < 75\ \mu\text{m}$ ,  $75\ \mu\text{m} < d_2 < 125\ \mu\text{m}$ ,  $125\ \mu\text{m} < d_3 < 212\ \mu\text{m}$ ,  $212\ \mu\text{m} < d_4 < 2000\ \mu\text{m}$  y  $0 < d_5 < 212\ \mu\text{m}$ . Se utilizó  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$  cc,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  cc, grado reactivo, J.T. Baker y agua desionizada obtenida por ósmosis reversa, Tipo I.

La *preparación* de las perlas de gel (GB) consiste en precipitar el biopolímero desde una solución diluida de ácido orgánico mediante el goteo a flujo lento y constante sobre una solución alcalina<sup>5</sup>. 4g de quitosano- $d_5$  se disuelven en 100ml de sol. ácido acético 4%. La solución filtrada se transfiere por goteo sobre 500ml de NaOH 2.5N con agitación moderada. La solución alcalina se agita 12 horas y finalmente las perlas se enjuagan varias veces con agua desionizada hasta pH neutro y se almacenan en agua. El contenido de agua en el quitosano en forma de polvo y perla se pesa 0,5g y se coloca en una estufa a  $105\ ^\circ\text{C}$  por 2 horas hasta peso constante<sup>7</sup>.

El peso del adsorbente se calculó en base seca y el pH, medido con un pHmetro Chem Cadet 5986-25 Cole Parmer, se mantuvo constante en todas las pruebas de equilibrio y cinética ajustando el pH con NaOH ó  $\text{HNO}_3$  0.5, 1.0 ó 5.0N. Las muestras filtradas en papel Whatman N°42 se diluyeron con  $\text{HNO}_3$  1% y la concentración se midió con el espectrómetro de absorción atómica a la llama, de modelo Analyst 100 Perkin Elmer a 365nm en el rango lineal 0-5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Las pruebas de *equilibrio* se realizaron por duplicado, a temperatura ambiente ( $25\ ^\circ\text{C}$ ) y el volumen final fue de 200ml de sol. Cu(II) en botellas plásticas de 500ml con tapa colocadas en un agitador orbital Big Bill Digital Thermolyne a 250 rpm por 72 horas.

El *estudio del efecto del pH* se realizó con una sol. Cu(II)  $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  conteniendo  $\text{NaNO}_3$  0.05N y 40mg de quitosano,  $d_1$  y  $d_2$ . El pH se ajustó en el rango de 2-5.5 con HCl 1M y NaOH 2M.

En el *estudio del efecto del tamaño de partícula y las modificaciones físicas* se utilizaron pesos de adsorbente de 10-200mg, en tamaños  $d_1$ - $d_4$ , con sol. Cu(II)  $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

El *efecto de la concentración de metal* se estudió con 10mg de quitosano en polvo  $d_1$ ,  $d_4$  y quitosano en forma de perlas de gel utilizándose soluciones de Cu(II) de concentraciones 5-100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a pH 5.30.

Las pruebas de *cinética* se realizaron utilizando volúmenes de 300ml de sol. Cu(II)  $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a pH 5.30 y 15mg de adsorbente  $d_1$  y perlas de gel.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de agua del quitosano en polvo es 10.1 % y de las perlas de 95.3%. El mayor contenido de agua en las perlas confirma un carácter hidrofílico de éstas <sup>11</sup>. Así, la superficie adsorbente fue extendida y se dispone de más centros de adsorción.

#### 3.1 Efecto del pH:

De acuerdo al equilibrio (1) el comportamiento del adsorbente en solución es una función del pK<sub>a</sub> (~6.20).



Similarmente, la solubilidad teórica del Cu(II) se calcula usando el pK<sub>w</sub> y pK<sub>ps</sub> del Cu(OH)<sub>2</sub> (~20) que para usos prácticos se resume en la ecuación (2) como la concentración de saturación de Cu(II) (SCC) en función del pH:

$$SCC = 63550 \times 10^{8-2 \times pH} \text{ mg.l}^{-1} \quad (2)$$

La correspondencia entre los valores experimentales y aquéllos de la ecuación (2) y confirmados por las pruebas del blanco, indican que el pH óptimo de adsorción es de 5.30.

#### 3.2 Efecto del tamaño de partícula y las modificaciones químicas del quitosano:

La Figura 1 muestra cómo a menor tamaño de partícula mayor es la adsorción; lo cual está en conformidad con las características de los adsorbentes de menor porosidad. A pesos mayores a 200mg, tanto el quitosano-d<sub>1</sub> como las perlas, eliminan casi el 100% del cobre. Esta es una primera condición útil (0,2g de quitosano son necesarios para eliminar todo el cobre desde la sol. de Cu(II) de 50mg.l<sup>-1</sup> a pH 5.30). Similares capacidades de adsorción a bajos pesos sugieren que las partículas de polvo son permeables a los iones Cu(II) a altas concentraciones y confirman al quitosano d<sub>1</sub> como un tamaño de partícula adecuado para desarrollar similares capacidades a las perlas.

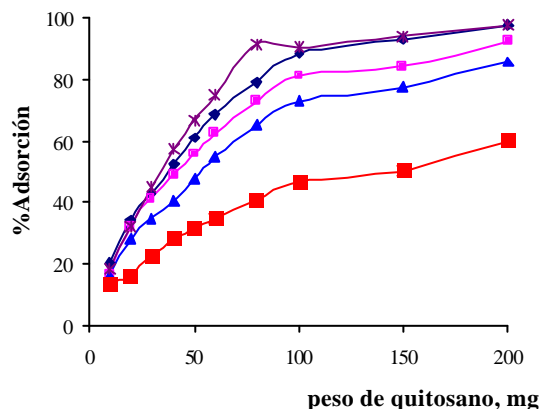


Fig. 1. Efecto del tamaño de partícula y las modificaciones físicas. (○): GB, (△): d<sub>1</sub>, (◻): d<sub>2</sub>, (▽): d<sub>3</sub>, (◼): d<sub>4</sub>. Conc. inicial Cu(II): 50mg.l<sup>-1</sup>, pH: 5.30, V: 0.2 l.

### 3.3 Efecto de la concentración del metal.

Langmuir y Freundlich<sup>12</sup> describen un proceso de adsorción en monocapa sin interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato. Freundlich considera que la interacción es sobre una superficie energéticamente heterogénea. Las ecuaciones (3) y (4), respectivamente, establecen ambos modelos y los valores de capacidad de adsorción,  $q$ , se calculan mediante la ecuación (5) del balance de masas.

$$q = q_m \frac{b \times c}{1 + b \times c} \quad (3); \quad q = k_f \times c^{1/n} \quad (4); \quad q = \frac{V \times (c_0 - c_{eq})}{m}$$

con  $q$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $q_m$  máxima capacidad adsorbente,  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $b$  constante de afinidad,  $\text{l.mg}^{-1}$ ;  $c$  concentración remanente de metal,  $\text{mg.l}^{-1}$ ;  $k_f$  constante de capacidad;  $n$  constante de intensidad;  $V$  volumen de solución,  $\text{l}$ ;  $c_0$  concentración inicial de adsorbato,  $\text{mg.l}^{-1}$  y  $m$  masa de adsorbente,  $\text{g}$ .

De acuerdo a los resultados de la Tabla 1 el proceso en quitosano en polvo- $d_1$  y las perlas se ajustan al modelo de Langmuir. Además, debemos resaltar que nuestros resultados están entre las capacidades de adsorción más altas reportadas previamente ( $40\text{-}222\text{mg.g}^{-1}$ ), aunque diferentes condiciones y fuentes de adsorbato han sido usadas en cada caso<sup>13-15</sup>. La adsorción con quitosano  $d_4$  fue pobre a lo largo de todo el rango de concentraciones con una tendencia a concentraciones mayores a  $60 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $q_m < 150\text{mg.g}^{-1}$ .

Tabla 1. Parámetros de equilibrio

Quitsn	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$	$b$	$R^2$	$k_f$	$n$	$R^2$
$d_1$	192	0.24	0.96	86	5.59	0.85
GB	204	0.15	0.96	53	3.23	0.71

Guibal y colaboradores determinaron que la adsorción sobre una partícula no-porosa, tal como el polvo quitosano- $d_1$ , se desarrolla con una penetración de  $40\text{-}60 \mu\text{m}$ <sup>16</sup>. Como el diámetro de nuestra partícula es menor que  $75 \mu\text{m}$  la penetración involucraría todo el diámetro y así un número de sitios de adsorción cercanos al de las perlas que participan en el proceso.

Además, los cálculos del número total de centros activos sugieren que el mecanismo final es de intercambio iónico. A pH 5.30 el quitosano posee alrededor de 90% de sus centros activos en la forma protonada  $-\text{NH}_3^+$  y sólo 10% son no-iónicos,  $-\text{NH}_2$ <sup>15</sup>; éstos pueden enlazar un equivalente de no más de  $0.7 \text{mmolesCu(II)/g}$  mediante el acomplejamiento o quelación. Debido a que representan no más de  $45\text{mgCu(II)/g}$  el intercambio iónico podría ser uno de los

mecanismos finales para enlazar cobre .

3.4 Cinética de adsorción.

La cinética de adsorción con biopolímeros obedece a mecanismos de difusión: difusión externa por transporte del adsorbato desde la capa externa a la superficie del adsorbente e intraparticular desde la superficie del adsorbato hasta los sitios de adsorción. Por ello, para evaluar el mecanismo predominante se usan modelos de difusión tales como la ecuación de difusión externa de Fick <sup>11</sup> (6) , la cual se aplica en los primeros minutos del proceso. Donde c(t) es la concentración remanente a tiempo t y c<sub>0</sub> la concentración inicial. Por otro lado, la difusión intraparticular puede ser aproximada al modelo empírico de Weber <sup>17</sup>, su función de potencias (7) se extiende entre 5-20% del proceso: q(t) es capacidad a tiempo t y k<sub>w</sub> constante de Weber, mg.g<sup>-1</sup>.h<sup>-0.5</sup>

$$c(t) = c_0 x e^{-K \cdot t} \quad (6); \quad q(t) = k_w \cdot t^{1/2} \quad (7); \quad \log \left( \frac{q_e - q}{q_e} \right) = \frac{4D' t}{2.3 d^2} \quad (8)$$

El modelo de Urano (8)<sup>18,19</sup> se ajusta a la cinética en un rango más amplio, hasta el 60%, donde q<sub>e</sub> es la capacidad en el equilibrio, D' el coeficiente de difusión, cm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> y d el diámetro de partícula, cm. Como se muestra en la Fig. 2, capacidades similares en el equilibrio se logran con polvo-d<sub>1</sub>, pero el polvo alcanza el equilibrio notablemente más rápido, 4 y 18 horas, respectivamente. Aunque esto sugiere una difusión externa en el caso del polvo, los datos en la Tabla 2 indican que la difusión intraparticular es importante como mecanismo de adsorción en ambos, polvo y perlas, siendo predominante en el caso de las perlas. Así, una correlación puede hacerse entre los estudios de equilibrio y cinética. En el primero se postuló que toda la masa de las partículas toma parte en la adsorción; este hecho convierte lo que es comúnmente considerado un mecanismo de difusión externa por partículas no porosas en una difusión intraparticular debido a la conveniente disminución en el tamaño de la partícula adsorbente.

Tabla 2. Parámetros de cinética.

Quitosa	Modelo	Parámetros	R <sup>2</sup>	Rango	% proceso
D <sub>1</sub>	Fick	K=0.0007; c <sub>0</sub> =44.31mg.l <sup>-1</sup>	0.98	t<30'	12.5
	Weber	k <sub>w</sub> =32.20mg.g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup>	0.96	t<45'	18.8
	Urano	D'=7.86x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	0.99	t<1h45'	43.8
GB	Fick	K=0.0289; c <sub>0</sub> =49.7mg.l <sup>-1</sup>	0.88	t<2h30'	13.9
	Weber	k <sub>w</sub> =38.87mg.g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup>	0.96	t<5h	27.8
	Urano	D'=1.46x10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	0.99	t<10h	55.6

Las velocidades del proceso se calcularon mediante los modelos de pseudo orden (9) <sup>2,20-22</sup>, como se muestra en la Tabla 3. Los datos de las pruebas de cinética se ajustaron mejor al modelo de pseudo 2do orden y sus parámetros confirman la mayor velocidad inicial (10) para el proceso que tiene lugar en el quitosano en polvo (Tabla 4). Además, las constantes de capacidad en el equilibrio,  $q_e$ , obtenidas por linealización de los modelos, son similares en ambos procesos y confirman los valores observados en las pruebas de cinética.

**Tabla 3. Ecuaciones derivadas de los modelos de pseudo orden**

Model	q(t) (9)	q(t) Linearizado	$v_0$	v(t) (10)
seudo 1 <sup>er</sup> ord	$q(t) = q_e \left(1 - \frac{k_1}{2.303} t\right)$	$\log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$v_{01} = k_1 q_e$	$\frac{dq}{dt} = \frac{k_1 q_e}{2.303} 10^{-\frac{k_1 t}{2.303}}$
seudo 2 <sup>do</sup> ord	$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{[1 + q_e k_2 t]}$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$v_{02} = k_2 q_e^2$	$\frac{dq}{dt} = \frac{k_2 q_e^2}{[1 + k_2 q_e t]^2}$

**Tabla 4. Parámetros de los modelos de pseudo orden**

Quitosa	Modelo	Parámetros	$v_0$ (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
D <sub>1</sub>	seudo 1st ord	$k_1 = 0.5942 \text{ h}^{-1}$ ; $q_e = 19.8 \text{ mg.g}^{-1}$	11.8	0.45
	seudo 2 <sup>nd</sup> ord	$k_2 = 1.17 \times 10^{-1} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{g.h}^{-1}$ ; $q_e = 135.1 \text{ mg.g}^{-1}$	$2.1 \times 10^3$	1.00
GB	seudo 1st ord	$k_1 = 0.2591 \text{ h}^{-1}$ ; $q_e = 115.4 \text{ mg.g}^{-1}$	29.9	0.95
	seudo 2 <sup>nd</sup> ord	$k_2 = 4.81 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{g.h}^{-1}$ ; $q_e = 133.3 \text{ mg.g}^{-1}$	85.5	0.99

Un mayor análisis de la ecuación de pseudo 2do orden en el caso del polvo permite separar las etapas en que se desarrolla el proceso. Esto se observa claramente al dibujar la velocidad de adsorción en cualquier momento, (10), en la Fig. 2 y compararla con el rango de validez de los mecanismos en la Tabla 2. Similarmente a las ecuaciones de Fick y Urano obtenidas, las velocidades de pseudo 2do orden decrecen marcadamente en los primeros 30 minutos como en un mecanismo de difusión externa y luego se mantiene un lento decrecimiento como en una difusión intraparticular. La pobre porosidad del polvo-d<sub>1</sub> puede generar que primero se saturan los sitios activos externos mientras la adsorción es notablemente rápida y luego se desarrolla la difusión intraparticular a lo largo

del 75% del proceso con un lento decrecimiento de las velocidades de adsorción también generado por el impedimento estérico de las especies hidrolizadas  $H_3O^+$  que son liberadas en el intercambio iónico.

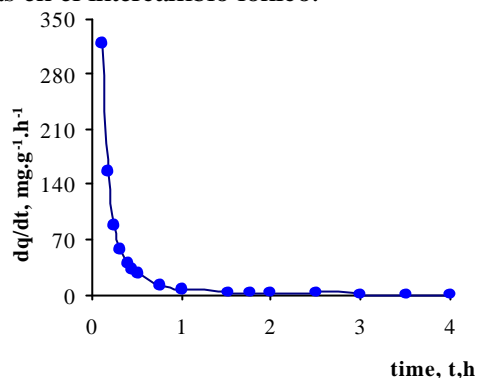


Fig. 2. Velocidades en la cinética del polvo-d<sub>1</sub>.

La información de las pruebas de equilibrio y cinética nos permite proponer un modelo cinético que incluye los parámetros de equilibrio considerando que las pruebas de cinética son una condición en el equilibrio de interacción quitosano-Cu(II). Así,  $q_e$  en el modelo de pseudo 2do orden se convierte en un posible valor  $q$  en el modelo de Langmuir. Arreglos matemáticos adecuados proveen nuestra ecuación de cinética (11) mediante el reemplazo de  $q_e = q_m \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$  en la ecuación de pseudo 2do orden:

$$q(t) = \frac{k_2 q_e (q_m b c_e) t}{1 + b c_e + k_2 q_m b c_e t} \tag{11}$$

Donde las variables corresponden a ambos modelos. Al comparar los datos experimentales con las curvas obtenidas, Fig. 3, se observa una mayor aproximación al proceso del polvo-d<sub>1</sub> ( $R^2=0.98$ ) que al de las perlas ( $R^2<0.60$ ).

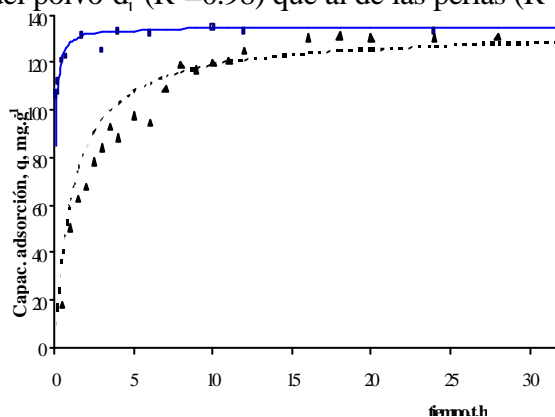


Fig. 3. Ajuste al modelo de cinética propuesto. ( $\square$ ): proceso-d<sub>1</sub>, ( $\triangle$ ): modelo propuesto-d<sub>1</sub>, ( $\square$ ): proceso-GB, ( $\triangle$ ): modelo propuesto-GB.

#### IV. CONCLUSIONES

De acuerdo con nuestros objetivos iniciales, el polvo de quitosano con diámetro de partícula menor que 75 $\mu$ m es útil para alcanzar capacidades de adsorción de Cu(II) tan altas como las perlas ( $q_m \sim 200$  mg.g<sup>-1</sup>) a pH 5.30. La ecuación de equilibrio de Langmuir caracteriza al proceso, mientras el mecanismo de adsorción final se sugiere que es por intercambio iónico, así como fue calculado mediante el balance de masas.

Nuestro análisis explica una correlación cuantitativa entre los resultados de equilibrio y cinética mediante el modelamiento de la interacción Cu(II)-quitosano y demuestra que el polvo sigue un mecanismo de difusión externa e intraparticular y similar a las perlas la mayoría de sus centros activos están disponibles para enlazar iones Cu(II). Finalmente, nuestra propuesta de modelo cinético, usando una combinación de las ecuaciones de Langmuir y de pseudo 2do orden, aproxima los resultados obtenidos y así confirma las similitudes en los resultados de los estudios de equilibrio y cinética.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Biosorción y Productos Naturales del Dpto de Química en la Univ. Peruana Cayetano Heredia y a la Biblioteca de la Soc. Peruana de Química.

#### VI. REFERENCIAS

1. Volesky, B.; Holan, Z.R.; *Biotechnol. Prog.*, 11(1995), 235
2. Gundogan, R.; Acemioglu, B; Alma, M; *J. Colloid Interface Sci.*, 269(2004), 303
3. Niu, H.; Volesky, B.; *Process Metallurgy*, 11B(2001), 189
4. Seki, H.; Suzuki, A.; *J. Colloid Interface Sci.*, 246(2002), 259
5. Guibal, E.; Larkin, A.; Vincent, T.; Tobin, J; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1999), 4011
6. Guzmán, J.; Saucedo, I.; Navarro, R.; Revilla, J.; Guibal, E.; *Langmuir*, 18(2002), 1567
7. Dambies, L.; Guibal, E.; Roze, A.; *Colloids Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, 170(2000), 19
8. Wan Ngah, W.; Il, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1999), 1411
9. Ly, M.; Maldonado, H.; Horna, O.; Guibal, E.; *Hydrometallurgy*, 71(2003), 191
10. Ly, M.; Maldonado, H.; Horna, O.; Guibal, E.; *Process Metallurgy*, 11B(2001), 119
11. Guibal, E.; Milot, C.; Tobin, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1998), 1454
12. Volesky, B.; *Hydrometallurgy*, 71(2003), 179
13. Ng, J.; Cheung, W.; McKay, G.; *J. Colloid Interface Sci.*, 255(2002), 64
14. Wan Ngah, W.S.; Endud, C.; Mayanar, R.; *React. Funct. Polym.*, 50(2002), 181



15. Schmuhl, R.; Krieg, H.M.; Keizer, K.; *Water SA*, 27(2001), 1-7
16. Guibal, E.; Jansson, M.; Saucedo, I.; Le Cloirec, P.; *Langmuir*, 11(1995), 591
17. Weber, W.J.; Morris, J.C.; *J. Sanit. Eng. Div.*, 89(1963), 31
18. Urano, K.; Tachikawa, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(1991), 1897
19. Urano, K.; Yamamoto, E.; Tonegawa, M.; Fujie, K.; *Water Res.*, 25(1991), 1459
20. Ho, Y.S.; McKay, G.; *Trans IChemE*, 77(1999), 165
21. Ho, Y.S.; McKay, G.; Wase, D.A.J.; Foster, C.F.; *Ads. Sci. Technol.*, 18(2000), 639
22. Ferreira, S.; Andrade, H.; dos Santos, H.; *J. Colloid Interface Sci.*, 270(2004), 276