

## ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE ION ORO (III) MEDIANTE QUITOSANO CUATERNARIO Y QUITOSANO CUATERNARIO ENTRECruzADO

Ernesto Iparraguirre<sup>a</sup>, Ángela Manrique<sup>a</sup>, Abel E. Navarro<sup>b</sup>, Norma A. Cuizano<sup>a</sup>,  
Rosa Medina<sup>c</sup>, Bertha P. Llanos<sup>a\*</sup>

### RESUMEN

Se investigó la adsorción de iones oro (III) mediante quitosano cuaternario en diferentes formas: en función del pH inicial, masa de adsorbente, fuerza iónica, concentración inicial del metal, y cinética de adsorción, mediante experimentos discontinuos a temperatura ambiente. Se produjeron 4 tipos de adsorbentes: quitosano cuaternario en polvo (QC1), quitosano cuaternario en polvo y reticulado (QC2), perlas de quitosano cuaternario (QC3) y perlas de quitosano cuaternario reticulado (QC4). La máxima capacidad de adsorción siguió el orden: QC2>QC1>QC4>QC3 con valores de 500, 333, 111 y 13 mgAu/g de adsorbente, respectivamente, según las isothermas de adsorción de Langmuir, Dubinin-Raduskevich, y Freundlich. Los parámetros optimizados de pH fueron de 4 para QC1 y QC2 y un pH de 3 para QC3 y QC4. La masa de adsorbente y la fuerza iónica, tuvieron resultados negativos en la adsorción, La cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden y alcanzó el equilibrio a las 3 horas para QC1 y QC2, mientras que las perlas de gel QC3 y QC4, tomaron 8 horas, debido a la difusión intraparticular del metal. Los resultados indican que estos adsorbentes son candidatos efectivos para la eliminación de iones oro (III) de soluciones acuosas.

**Palabras clave:** Quitosano cuaternario, quitosano cuaternario entrecruzado, ion oro (III), adsorción, isoterma de adsorción, pH

## BIOSORPTION OF GOLD (III) BY MEANS QUATERNARY CHITOSAN AND CROSS-LINKAGE QUATERNARY CHITOSAN

### ABSTRACT

The adsorption of gold (III) by means of quaternary chitosan with different treatments was investigated as: a function of initial pH, adsorbent mass, ionic strength, initial metal concentration, and adsorption kinetics. Batch equilibrium and kinetics experiments were performed at room temperature. Four types of adsorbents were produced: powder quaternary chitosan (QC1), powder cross-linked quaternary chitosan (QC2), gel beads of quaternary chitosan (QC3) and gel beads of cross-linked quaternary chitosan (QC4). The maximum adsorption capacity followed the trend: QC2>QC1>QC4>QC3 with values of 500, 333, 111, and 13 mgAu/g of adsorbent, respectively; according the adsorption isotherms of Langmuir,

<sup>a</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú. \*bertha.llanos@upch.pe

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Arts and Science, New York University, 100 Washington Square East, New York, NY, 10003, US.

<sup>c</sup> Facultad de Ingeniería Geológica, Minas, Metalurgia y Geográfica/Escuela Académico Profesional De Ingeniería Geológica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Carlos Amézaga s/n Campus Universitario, Lima - Cercado.

Dubinin-Radushkevich, and Freundlich. The optimized pH parameters were of 4 for QC1 and QC2, whereas a pH value of 3 was observed for QC3 and QC4. The adsorbent dose and ionic strength had a negative effect on the adsorption. The adsorption kinetics was fitted to the pseudo-second order model and achieved the equilibrium within 3h for QC1 and QC2 whereas it took 8h for QC3 and QC4, due to intraparticle diffusion. The results indicate that these adsorbents are effective candidates for the removal of gold (III) ions from aqueous solutions.

**Key words:** Quaternary chitosan, cross-linkage quaternary chitosan, gold (III) ion, adsorption, adsorption isotherm, pH

## INTRODUCCIÓN

Los metales pesados y preciosos están involucrados directa o indirectamente en gran parte de las actividades humanas, especialmente en los sectores industriales, agrícolas, minero y urbano. Actualmente, dichas actividades se están acrecentando aceleradamente, aumentando al mismo tiempo sus residuos líquidos y sólidos, multiplicando la concentración de iones metálicos en los sistemas bióticos terrestres, acuáticos y aéreos, siendo esto uno de los principales problemas ambientales a nivel nacional y mundial, debido a que su acumulación y bio-magnificación a través del tiempo afecta toda la cadena trófica en un ecosistema superando ampliamente las concentraciones permitidas ( $\text{Cd}^{+2}$ : 0,001 mg/L y  $\text{Cr}^{+6}$ : 0,05)<sup>1</sup>.

Por otra parte, la creciente demanda de oro a nivel mundial ha acentuado su extracción y purificación por diversos métodos, alguno de ellos muy contaminantes. En Perú según las estadísticas de agosto del 2010, la producción de oro nacional es de 12 millones 428,800 gramos finos ton/año, ocupando el quinto lugar de la producción mundial<sup>2</sup>. Hoy en día, el proceso más utilizado para la disolución de oro es la lixiviación con cianuro; esto se debe a su alta eficiencia de extracción a partir de una gran variedad de menas y concentrados, bajo costo, química de reacción simple y estabilidad. Sin embargo, presenta algunas desventajas, como ser altamente tóxico, lo que le hace incompatible con las normas ambientales que regulan los vertidos de las plantas mineras en todo el mundo; además, presenta bajas velocidades de disolución con respecto a otros agentes lixiviantes; no es selectivo y forma complejos con una gran variedad de iones metálicos, aumentando su consumo<sup>3</sup>. Debido al alto costo de producción de oro y oro coloidal, existe la necesidad inminente de desarrollar técnicas aplicables que permitan la recuperación de oro a partir de soluciones diluidas.

El oro así como otros metales no pueden degradarse, solo transformarse y/o retirarse del medio. Por esto, las metodologías actuales de remediación de estos iones metálicos requieren de altos costos y un gran avance tecnológico. Estas metodologías incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación<sup>1,4</sup>.

Actualmente, los procesos biotecnológicos han llamado la atención de la comunidad científica por la variedad de métodos destoxificantes empleados para la descontaminación del ambiente<sup>5</sup>. Dentro de este contexto, estos procesos se han separado en dos grandes rubros dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Entendida la primera como un proceso activo de eliminación de contaminantes mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viviente, y biosorción como un proceso pasivo con un mecanismo netamente fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente<sup>6,7</sup>, que es menos costosa, más manipulable y presenta menos riesgos de obtener productos no deseados que la bioacumulación. Por ende, la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser

considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de contaminantes provenientes de aguas residuales o de desecho de actividades productivas<sup>5</sup>. La biosorción ya ha abordado el problema de la eliminación de oro y cromo de fuentes acuíferas, usando una variedad de biomásas, entre ellas: algas, levadura, hongos, bacterias, quitosano, etc.<sup>8-12</sup>; pero muy pocos han sido los estudios que han desarrollado en detalle todos los parámetros fisicoquímicos de este proceso ni han podido establecer un mecanismo coherente a los resultados. Lamentablemente, los resultados obtenidos no han sido tan exitosos como los hallados con plomo, cadmio y otros metales pesados que existen en forma catiónica en solución acuosa<sup>5,13-15</sup>. Oro y cromo son dos de los pocos metales que existen en forma aniónica en solución acuosa formando iones complejos, y dado que la mayoría de biosorbentes presenta bases de Lewis como centros activos, la adsorción de aniones es reducida.

Se ha desarrollado adsorbente tipo catiónico de quitosano cuaternario (QC), el cual ha sido exitosamente usado como adsorbente para humedad, compuestos orgánicos e inorgánicos<sup>16,17</sup>. Los resultados demuestran que el intercambio iónico es importante en el mecanismo de adsorción. En dichos estudios la permanente carga positiva del grupo amino cuaternario del quitosano modificado es el centro activo principal responsable de la adsorción observada y le brinda resistencia mecánica y química. Esta permanente carga positiva independiente del pH, y el mejoramiento de sus propiedades mecánicas, por entrecruzamiento con glutaraldehído, las convierten en potenciales adsorbentes para contaminantes y metales preciosos que se encuentran en forma aniónica, los mismos que han sido investigados y desarrollado por nuestro grupo de trabajo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de los adsorbentes

Con el quitosano (*Spectrum Chemical*) con grado de desacetilación ( $\approx 90\%$ ), se prepararon los distintos tipos de quitosano cuaternizados: QC1-quitosano cuaternario en polvo, QC2 - quitosano cuaternario en polvo entrecruzado, QC3 - perlas de gel de quitosano cuaternario y QC4 - perlas de gel de quitosano cuaternario entrecruzado.

Para preparar quitosano cuaternario en polvo, QC1, se pesó una cantidad de quitosano, se dispersó en un volumen de agua y luego se agregó un volumen determinado de cloruro de glicidiltrimetilamonio (*Fluka*) y se dejó en agitación por 24 horas a  $50^\circ\text{C}$ . El producto de la reacción se colocó sobre un determinado volumen de acetona grado analítico (*Merck*) hasta precipitación completa; después se filtró, se lavó con acetona y se dejó secar a  $60^\circ\text{C}$  en una estufa (Memmert). Luego se procedió a reducir el tamaño de las partículas mediante un molino (analitical mill Cole Parmer) y separar las partículas por tamaño mediante tamices de la serie Tyler, superior a malla 70 ( $212\ \mu\text{m}$ ), entre malla 70 y 100 ( $212 - 150\ \mu\text{m}$ ), entre malla 100 y 140 ( $150 - 106\ \mu\text{m}$ ), entre malla 140 y 200 ( $106 - 75\ \mu\text{m}$ ) e inferiores a malla 200 ( $75\ \mu\text{m}$ ). Este procedimiento se repitió varias veces, modificando las cantidades de los reactivos, hasta obtener quitosano cuaternario óptimo para su posterior aplicación.

Para preparar quitosano cuaternario en polvo entrecruzado, QC2, se pesó 10 g de QC1 se suspendió en 200 mL de etanol y luego se añadió 10 mL (25 % w/v) de glutaraldehído; el sistema se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente; se filtró y se secó a  $50^\circ\text{C}$ . Finalmente se molió y se separó las partículas siguiendo el mismo procedimiento para QC1. Para preparar perlas de gel de quitosano cuaternario, QC3, se pesó una cierta cantidad de QC1, de un determinado tamaño de partículas ( $212 - 150\ \mu\text{m}$ ) y se mezcló, mediante agitación, en una cantidad de ácido acético al 4 % (w/w) hasta obtener una suspensión espesa; se dejó en reposo por 3 días (la viscosidad de la solución debe disminuir); luego la solución se bombeó gota a gota haciendo uso de una jeringa hipodérmica (con una aguja adecuada para

obtener perlas de 2 a 3 mm de diámetro), sobre una solución 2,5 M de hidróxido de sodio en agitación constante. Las perlas de gel se dejaron en reposo por 16 horas en la solución; luego se lavó varias veces con agua desionizada hasta pH constante y se dejó suspendidas en suficiente agua desionizada.

Para preparar perlas de gel de quitosano cuaternario entrecruzado, QC4, se pesó una cantidad de perlas de quitosano cuaternario, QC3, equivalentes a 10 g de quitosano cuaternario en polvo; se suspendieron en 200 mL de etanol y luego se añadió 10 mL (25 % w/V) de glutaraldehído, el sistema se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente; se filtró y lavó con abundante agua desionizada y se dejaron suspendidas en agua desionizada.

### Preparación y análisis de las soluciones de oro (III)

Se preparó solución stock de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de oro, a partir de las sales de cloruro de oro III, (Aldrich 99%) con agua desionizada y a partir de ella las soluciones diluidas necesarias de diferentes concentraciones para todas las corridas. La cuantificación de oro (III) en las soluciones acuosas antes y después de la adsorción, se realizó mediante espectrofotometría de adsorción atómica (Perkin Elmer Analyst 100).

### Pruebas de equilibrio

Para determinar el efecto del pH en la capacidad de adsorción de los adsorbentes (QC1, QC2, QC3, QC4), se pesó 10 mg de adsorbente luego se añadió 50 mL de solución de oro (III) de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  previamente ajustado a un  $\text{pH}=2$ , lo mismo se repitió con soluciones de varios pH; para ajustar el pH se usó soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, el tiempo de contacto entre adsorbente y solución fue de 18 horas mediante agitación a 200 rpm con un agitador orbital INNOVA, modelo 2100. Luego se separó el adsorbente de la solución mediante filtración y se analizó la concentración oro (III) remanente en la solución. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Para determinar los efectos de masa y concentración en la capacidad de adsorción de los adsorbentes se pesaron varias masas de un tipo de adsorbente (10, 20, 30, 40, 50 mg) y a cada uno ellos se le adicionó 50 mL de solución de oro (III) de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , ajustada al pH óptimo; se mantuvo en agitación en las mismas condiciones que para el efecto de pH

Para obtener las isotermas de adsorción se usó 50 mL de soluciones de oro (III) de distintas concentraciones, de menos a más concentradas y una masa constante de adsorbente; por ejemplo 10 mg en el caso de oro (III), luego se dejó en contacto de la misma manera que para el efecto de pH. Se repite el procedimiento para varias masas de cada adsorbente.

Para determinar la velocidad de adsorción se pesó una cantidad de adsorbente suficiente para poder hacer mediciones; previamente en un recipiente grande se colocó un volumen determinado de solución de oro (III), ajustada al pH óptimo y se dejó en agitación constante sin turbulencia; luego sobre él se agregó rápidamente el adsorbente e inmediatamente se acciona el cronómetro para medir el tiempo hasta 24 horas. Cada cierto tiempo se extrajo fracciones de la solución; se filtró y midió el contenido de oro (III). Las alícuotas extraídas deben ser suficientes para obtener buenos resultados. Se repitió el mismo procedimiento con cada tipo de adsorbente.

Para determinar el efecto de iones presentes, se realizó corridas de adsorción semejantes a las realizadas para determinar las isotermas con una masa de 10 mg de adsorbente y  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de oro (III); en cada ensayo se utilizó soluciones de nitrato de sodio de diferentes concentraciones, tales como: 1, 0,5, 0,1, 0,05 y 0,01 molar.

### Evaluación de los datos

La cantidad de metal adsorbido fue calculado mediante:

$$q = [V(C_i - C_f)] / m$$

donde  $q$  es la capacidad de adsorción (mg de ion metal / g de adsorbente),  $V$  es el volumen de la muestra (mL),  $C_i$  es la concentración inicial de metal en solución ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_f$  es la concentración de en el equilibrio de la solución ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), y  $m$  es la cantidad de adsorbente seco.

Se eligieron los modelos de adsorción por comparación a los datos experimentales:

a) *Modelo de Langmuir*, 
$$q = [q_{\max} b C_f] / (1 + b C_f)$$

donde  $q_{\max}$  es la máxima capacidad de adsorción bajo las condiciones dadas,  $b$  es una constante relacionada con la afinidad entre adsorbente y adsorbato.

b) *Modelo de Freundlich*, 
$$q = k C_f^{(1/n)}$$

donde  $k$  y  $n$  son las constantes de Freundlich.

c) *Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)*, 
$$q = q_{\max} \exp(-B\epsilon^2)$$

donde  $B$  es el coeficiente de actividad vinculado a la energía de adsorción media ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) y  $\epsilon$  es el potencial de Polanyi ( $\epsilon = RT \ln(1+(1/C_f))$ ). La energía de adsorción media,  $E$  (kJ/mol) se calcula mediante la ecuación:  $E = (2B)^{-1/2}$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto del pH

La adsorción de los iones metálicos depende del pH de la solución, ya que éste no sólo afecta los centros activos del adsorbente sino también la disponibilidad de los iones metálicos en la solución. La figura 1, muestra el perfil de la capacidad de adsorción ( $q$ ) en función de pH, de la cual se deduce que el pH óptimo para los adsorbentes en polvo QC1, QC2 es 4; en cambio para los adsorbentes QC3 y QC4 que están bajo la forma de perlas de gel el pH óptimo es 3. Los valores obtenidos son los mejores comparados con los demás pH, debido que a esos valores de pH se asegura la presencia de oro (III), en la forma de  $\text{AuCl}_4^-$ , mientras que a los pH más altos se puede tener la presencia de hidróxido  $\text{Au}(\text{OH})_3$  y óxidos ( $\text{AuO}_2$ ), si los potenciales de reducción son más alto. La presencia de  $\text{AuCl}_4^-$ , asegura la interacción de los adsorbentes, QC, que se encuentran en la forma catiónica.

Hasta ahora no se ha realizado la adsorción de oro (III) con este tipo de adsorbentes; pero si se compara con el reportado por Peirano<sup>5</sup>, quien usó quitosano para adsorber oro (III), (pH=4), es igual a los QC, tipo perlas.

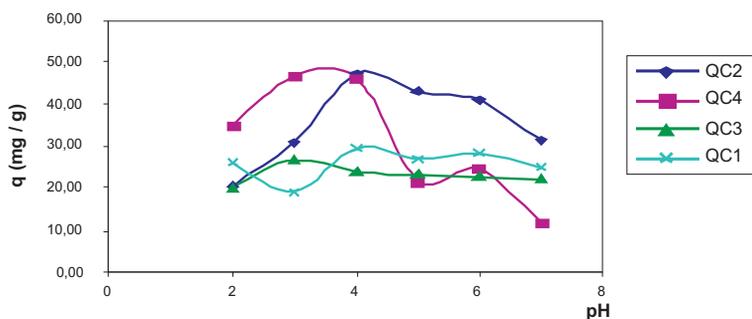


Figura 1. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Au (III).

### Efecto de la masa de adsorbente

El efecto de la masa de adsorbente en la capacidad de adsorción se muestra en la figura 2; los resultados indican que bajo las mismas condiciones, un aumento en la masa de adsorbente disminuye la capacidad de adsorción, para todos los tipos de adsorbentes usados. Por encima de 80 mg, hay una ligera variación de la capacidad de adsorción; estos resultados nos demuestran que el aumento de los centros activos de los adsorbentes no afecta el equilibrio, ni mejora la adsorción, esto puede deberse a la formación de aglomeración disminuyendo los centros activos de los adsorbentes, siendo la masa óptima de 10 mg para todos los QC.

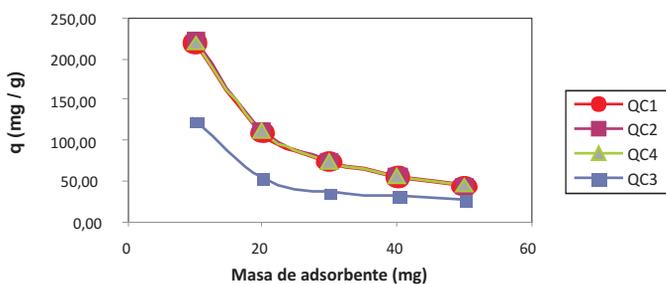


Figura 2. Efecto de la concentración del adsorbente en la capacidad de adsorción de Au (III).

### Efecto de la fuerza iónica

La capacidad de adsorción está relacionada a diversos tipos de interacciones entre el adsorbente y adsorbato; estas interacciones dependen mucho del ambiente electrostático, el cual puede definir la interacción; la presencia de iones en solución compiten con el ion metálico por los sitios activos; por eso es muy importante el estudio de los mismos<sup>18</sup>. En la figura 3 se muestra el efecto de los iones interferentes,  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , de lo cual se concluye que la interacción del oro (III), bajo la forma de  $\text{AuCl}_4^-$  y los adsorbentes es más afectada con los adsorbentes QC3 y QC4, disminuyendo la capacidad casi en un 50 %, mientras que en los adsorbentes QC1 y QC2 no se observa un efecto significativo; casi se puede afirmar que la capacidad no es afectada por la presencia de iones interferentes (que en este caso son sodio y nitrato); es decir, no compiten por los sitios activos del adsorbente con los iones oro (III). Por lo tanto, la forma de los adsorbentes influye, ya que las perlas de gel son las más afectadas.

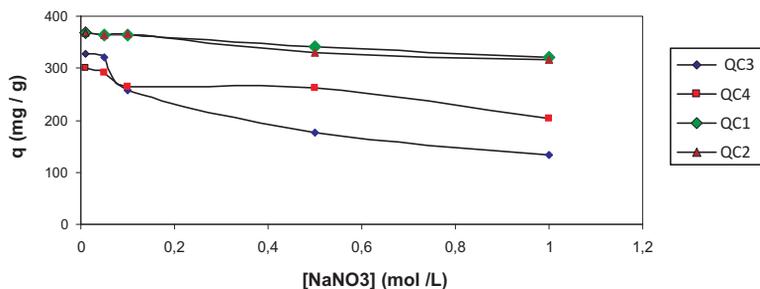
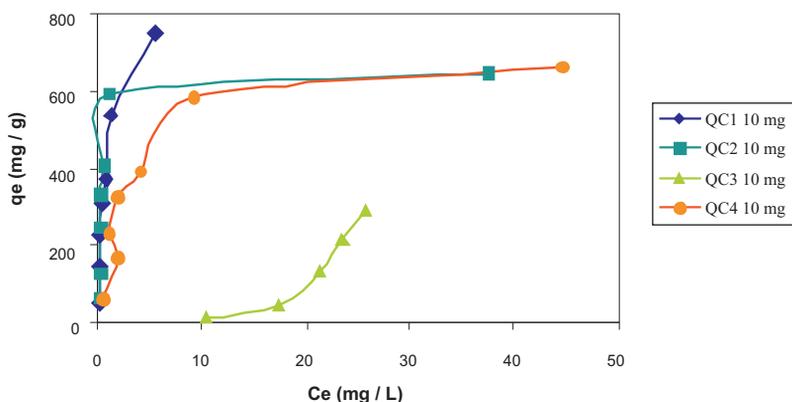


Figura 3. Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de Au (III).

### Isotermas de adsorción en el equilibrio

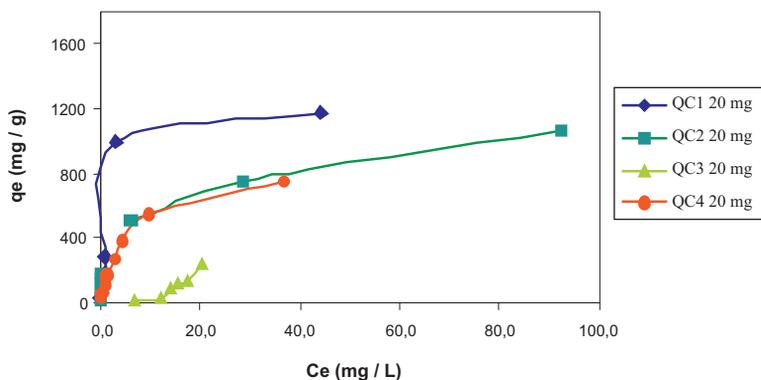
La cantidad de oro (III) adsorbido fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica. Las relaciones isotérmicas entre las concentraciones en equilibrio de oro (III) en los adsorbentes QC1, QC2, QC3 y QC4 y la concentración remanente en la fase líquida ( $q$  vs  $C_e$ ) a 25°C se muestran en las figuras 4 y 5. Un resumen de los parámetros y constantes de los modelos aplicados se muestran en la tabla 1.

De acuerdo a la clasificación de Giles *et al.*<sup>19</sup>, las isotermas para QC1, QC2 y QC4 son del tipo H, indicando una alta afinidad entre el ion oro (III), bajo la forma de  $AuCl_4^-$ , y la superficie del adsorbente; la parte inicial de estas isotermas son casi verticales y en soluciones muy diluidas el soluto es totalmente adsorbido, como se puede observar en los resultados mostrados en la figura 4 y 5. Las formas de las isotermas muestran claramente que QC1 y QC2 tiene una mejor capacidad de adsorción comparada que QC4 en ambas masas de adsorbente estudiadas. Pero los resultados también nos muestran que QC3 tiene menor capacidad de adsorción y la forma según Giles parece ser un tipo S, en este caso como solo es quitosano cuaternario, tiene una mejor afinidad con el solvente, en este caso agua, y compite con los iones de oro (III). Los procesos de adsorción fueron descritos por los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R). El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios específicos del adsorbente y que cada proceso de adsorción tiene una energía homogénea; además, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas. La máxima capacidad de adsorción por monocapa de Langmuir fue de 333,3; 500,0; 13,1 y 111,1  $mg \cdot g^{-1}$  para una masa de 10 mg para QC1, QC2, QC3 y QC4, respectivamente (tabla 1), sin embargo, para QC4 con 20 mg, fue de 526,3  $mg \cdot g^{-1}$ .



**Figura 4.** Isoterma de adsorción de Au (III) mediante 10 mg de los adsorbentes QC1, QC2, QC3 y Qc4.

La isoterma de Freundlich asume una adsorción superficial heterogénea cuyos sitios activos tienen diferentes energías de adsorción, porque no están igualmente disponibles. El modelo de Freundlich es ampliamente usada; sin embargo, no brinda información sobre la adsorción por monocapa como el modelo de Langmuir. Es más, Freundlich no predice la saturación de la superficie por las moléculas adsorbidas.



**Figura 5.** Isoterma de adsorción de Au (III ) mediante 20 mg de los adsorbentes QC1, QC2, QC3 y Qc4

De acuerdo a la linealización del modelo de Freundlich, el valor de  $k$  indica que QC2 tiene la mejor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes en soluciones acuosas; sin embargo, QC1 y QC4 tienen también  $k$  altos comparados con QC3. Además, el valor de  $1/n$  encontrado para QC1, QC2 y QC4 indican un proceso favorable ( $0 < 1/n < 1$ ).

Los resultados obtenidos también fueron ajustados a la isoterma de D-R para determinar si la adsorción ocurre por procesos físicos o químicos. Para tal efecto, el coeficiente de correlación lineal debe estar dentro de los márgenes aceptables. Los datos experimentales obtenidos para los cuatro adsorbentes se ajustan muy bien a este modelo con coeficientes de correlación  $R^2$  mayor a 0,90. De esto se deduce que el modelo de D-R se aplica al proceso de adsorción de Au (III) en los adsorbentes a altas concentraciones iniciales del metal. Pensamos que esta reducción del rango de concentración estudiado es la causante de las discrepancias entre los valores de  $q_{máx}$  obtenidos por el modelo de Langmuir y los obtenidos por el modelo de D-R (tabla 1).

La importancia del modelo de D-R radica en la magnitud de  $E$  por su utilidad en la determinación del tipo de adsorción. Por ejemplo, un rango de energía entre  $8-16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indica un proceso de intercambio iónico<sup>22</sup>. En el caso de  $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , fuerzas físicas débiles, como las de Van der Waals y puentes de hidrógeno pueden ser las responsables del mecanismo de adsorción<sup>18</sup>. En el caso de  $E > 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el tipo de adsorción puede ser definida como adsorción química<sup>23</sup>. Los valores de  $E$  para la adsorción del ion Au (III) por QC1, QC2 y QC4 son 25, 25 y  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, mientras que para QC3 fue de  $0,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esto implica que el tipo de adsorción para QC1, QC2 y QC4 puede ser definida como adsorción química, mientras que para QC3 están dominando las fuerzas de Van der Waals.

**Tabla 1.** Parámetros y constantes de las isotermas de la adsorción de Au (III) en los adsorbentes QC1, QC2, QC3 y Qc4

Isoterma de Adsorción	QC1		QC2		QC3		QC4	
	10 mg	20 mg	10 mg	20 mg	10 mg	20 mg	10 mg	20mg
<b>Langmuir</b>								
$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	333,3	200,0	500,0	200,0	13,1	20,4	111,1	526,3
$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,765	1,064	1,053	2,000	0,041	0,048	1,406	0,413
$R^2$	0,90	0,97	0,94	0,98	0,98	0,95	0,94	0,99
<b>Freundlich</b>								
$k$ (L.g <sup>-1</sup> )	289,4	192,6	298,3	173,7	0,30	0,30	156,5	130,9
$N$	3,03	1,548	2,98	2,134	0,001	0,022	2,31	1,384
$R^2$	0,81	0,82	0,56	0,89	0,97	0,76	0,78	0,99
<b>Dubinin-Radushkevich</b>								
$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	726	1077	655	547	1749	801	498	437
$B \times 10^{-4}$ (mol <sup>2</sup> .J <sup>-2</sup> )	0,0008	0,0002	0,0008	0,0007	20	0,9	0,002	0,004
$R^2$	0,93	0,94	0,97	0,91	0,99	0,99	0,94	0,92

**Tabla 2.** Cinética de adsorción de pseudo-segundo orden para oro (III) de los adsorbentes.

Adsorbente	QC1	QC2	QC3	QC4
$q_e$ (mg/g)	166,67	188,68	256,41	232,56
$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$8,0 \times 10^{-3}$	$4,39 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-4}$
$R^2$	1,000	1,000	0,9581	0,9829

### Cinética de adsorción

Los adsorbentes en polvo y perlas de gel, respectivamente, alcanzan rápidamente el equilibrio, QC1 y QC2 en 3 horas y para las perlas de gel QC3 y QC4 en 8 horas (figura 6); el modelo que siguen es la de pseudo-segundo orden con coeficiente de correlación altos, tal como se aprecia en la tabla 2, y con constantes de velocidad bajas; esto demuestra la alta afinidad entre adsorbente y adsorbato donde más del 95 % se absorbe con rapidez.

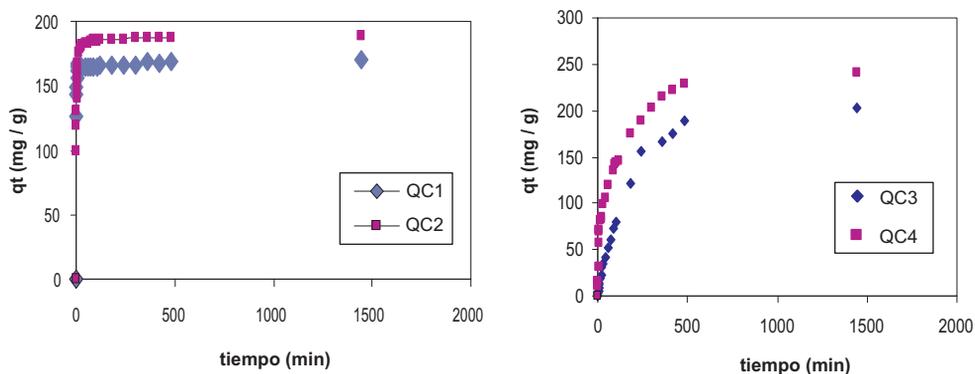


Figura 6. Cinéticas de adsorción de oro (III) de QC1 y QC2 a pH 4 y QC3 y QC4 a pH 3, T ambiente

### CONCLUSIONES

El ion Au (III), bajo la forma de  $AuCl_4^-$ , es rápidamente adsorbido en la superficie de los quitosanos modificados como son quitosano cuaternario en polvo (QC1) y quitosano cuaternario entrecruzados en polvo y perlas de gel (QC2 y QC4), a partir de soluciones acuosas. La optimización del proceso se consiguió a un pH de 3 para los adsorbentes tipos perlas de gel y pH 4 para los adsorbentes en polvo, con una masa óptima de 10 mg de adsorbente; se alcanzó el equilibrio en menos de 8 horas para las perlas de gel y 3 horas para los polvos.

La adsorción QC2 es mejor que QC1 y QC4 a las masas de adsorbentes estudiadas; sin embargo QC3 no resultó ser un buen adsorbente. El estudio del equilibrio indica un comportamiento mixto, obedeciendo a las isothermas de Langmuir y Freundlich, proponiendo un mecanismo por monocapa, con ciertas interacciones entre los adsorbatos luego de la adsorción, sobre una superficie energéticamente heterogénea. El proceso de adsorción fue también sometido al modelo de Dubinin-Radushkevich; este modelo indica un mecanismo de adsorción química, ya que la energía asociada al proceso es mayor de  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para los mejores adsorbentes.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), por el apoyo brindado para el desarrollo y culminación de esta investigación. Además, a nuestra institución, Universidad Peruana Cayetano Heredia-Facultad de Ciencias- Departamento de Química, por el soporte logístico y laboral.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. G. Mejía. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 2006, 1, 77-99.
2. Página de Peru.com:  
<http://www.peru.com/economiafinanzas/PORTADA20100929/120440/Produccion-nacional-de-oro-cayo-2543-en-agosto>
3. P. Navarro, C. Vargas, V. Reveco, J. Orellana. *Revista de Metalurgia*, 2006, 42, 354-366.
4. R. Cañizares-Villanueva. *Rev. Latinoamer. Microbiol.*, 2000, 42, 131-143.
5. F. Peirano, J. Flores, A. Rodriguez, N. Ale, M. Ly, H. Maldonado. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2003, 69, 211-221.
6. J. Flores, M. Ly, H. Maldonado. *Rev. Latinoamer. Quím.*, 2003, 31, 100-110.
7. A. Navarro, K. Ramos, K. Campos, B. Llanos, H. Maldonado. *Rev. Quím PUCP*, 2005, XIX, 53-59.
8. K. Khoo, Y. Ting. *Biochem. Eng. J.*, 2001, 8, 51-59.
9. Z. Lin, J. Wu, W. Xue, Y. Yang. *Spectrochim. Acta A*, 2005, 61, 761-765.
10. A. Aworn, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote. *J Colloid Interf. Sci.*, 2005, 287, 394-400.
11. E. Torres, Y. Mata, M. Blazquez, J. Muñoz, F. Gonzales, A. Ballester. *Langmuir*, 2005, 21, 7951-7958.
12. T. Tsuruta. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 2004, 50, 221-228.
13. A. Navarro, D. Blanco, B. Llanos, J. Flores, H. Maldonado. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2004, 70, 147-157.
14. N. Cuizano, B. Llanos, A. Navarro. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, 75, 33-43.
15. N. Cuizano, A. Navarro. *An. Quím*, 2008, 104, 120-125.
16. S. Rosa, M. Laranjeira, H. Riela, V. Fávere. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 155, 253-260.
17. L. Sun, Y. Du, X. Shi, X. Chen, J. Yang, Y. Xu. *J Appl. Polym. Sci.*, 2006, 102, 1303-1309.
18. U. Reyes, A. Navarro, B. Llanos., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, 75, 353-361.
19. Giles C., MacEwan T., Nakhwa S., Smith D., *J. Chem. Soc.* 1960; 111, 3973-3993.