

ESTUDIO DE ADSORCIÓN COMPETITIVA DE COBRE Y ZINC EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO Q/PVA/EGDE
COMPETITIVE ADSORPTION STUDY OF COPPER AND ZINC IN AQUEOUS SOLUTION USING Q/PVA/EGDE

N. Flores-Alamo^{1,2,3}, M. J. Solache-Ríos³, R.M. Gómez-Espinosa¹, B. García-Gaitán^{2*}

¹Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón y Tolloca S/N., C.P. 50000 Toluca, Estado de México, México.

²Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico S/N, C.P. 52140, Metepec, Estado de México, México.

³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, C.P. 11801 México, D.F., México.

Recibido 7 de abril, 2015; Aceptado 2 de noviembre, 2015

Resumen

En la presente investigación se estudió la capacidad de remoción de cobre y zinc en solución acuosa utilizando un nuevo material a base de quitosano y poli(vinil alcohol), entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter. Los espectros de IR mostraron la interacción de los grupos funcionales y los metales, mediante el corrimiento de las bandas correspondientes a los grupos amino e hidroxilo responsables de remover a estos metales mediante la formación de complejos. Los resultados cinéticos para el cobre en solución mono y bicomponente (también zinc) se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden mientras que los de zinc se ajustaron mejor al modelo de pseudo-primer orden. Experimentos de equilibrio en batch permitieron determinar una adsorción máxima de Cu (II) de 297 y 1345 mg/g, en soluciones mono y bicomponente, la presencia de Zn (II) aumento la eficiencia de remoción de Cu (II). Mientras que la máxima adsorción de Zn (II) fue de 508 y 574 mg/g, respectivamente. La energía de adsorción mostró que la fisisorción fue el mecanismo predominante con Zn (II) y que el del Cu (II) se aproxima a quimisorción. El material mostró buena capacidad para la remoción de Cu (II) y Zn (II) en solución acuosa mono y bicomponente.

Palabras clave: quitosano, entrecruzamiento, Langmuir, adsorción competitiva, energía de adsorción.

Abstract

In this study, a new material of chitosan and poli(vinyl alcohol) crosslinked with ethylene glycol diglicidyl ether, was used to remove copper and zinc from aqueous solution. FT-IR/ATR spectroscopy analyses for adsorbent showed that the presence of reactive amine and hydroxyl groups may be responsible of heavy metal removal. Pseudo-second and pseudo-first order rate equations could explain respectively the Cu (II) and Zn (II) kinetic data in single and binary metal solutions. The adsorbent was used in batch experiments to evaluate the adsorption capacity of Cu (II) and Zn (II) ions in single and binary metal solutions. In single and binary solutions the maximum adsorption capacities for Cu (II) ions, obtained experimentally, were 297 and 1345 mg/g, respectively. While Zn (II) maximum adsorption were 508 and 574 mg/g, respectively. Adsorption isotherms for binary solutions showed that the presence of Zn (II) increased Cu (II) adsorption, that is, the adsorbent was selective towards Cu (II) rather than Zn (II). The adsorption energy shown that the predominant mechanism on Zn (II) adsorption was physisorption and for Cu (II) its approaches to chemisorption. The material has good ability for Cu (II) and Zn (II) removal from single and binary solution.

Keywords: chitosan, crosslinked, Langmuir, competitive adsorption, adsorption energy.

1 Introducción

En los últimos años, la contaminación ambiental ha aumentado debido al crecimiento de sectores como el minero, metalúrgico, electroquímico, textil, entre

otros. Las aguas residuales provenientes de estos sectores se han convertido en motivo de estudio debido a los problemas que provoca su vertido al medio ambiente por la presencia de metales tóxicos, tales como Cu (II), Zn (II), Pb, Hg, Ni, Cr (Milosavljevic

* Autora para la correspondencia. E-mail: beatrizggmx@yahoo.com
Tel./ Fax +52 7222087224

y col. 2011; Dalida y col. 2011).

Dos de los metales pesados abundantes son el cobre y zinc, los cuales están ampliamente distribuidos en todos los continentes y forman parte de la mayoría de los organismos vivos. Estos metales son utilizados en la producción de aleaciones con otros metales. Los sulfatos de cobre o zinc son de importancia industrial ya que se emplean como abono o pesticidas en la agricultura, como alguicidas en la depuración del agua y en el caso del cobre como conservante de la madera.

Tanto el cobre como el zinc son esenciales para los seres vivos, sin embargo, niveles altos de estos elementos en el organismo pueden ser dañinos. En el caso del hombre, los efectos de acumulación de cobre se manifiestan por daños en el hígado y el riñón, anemia, inmunotoxicidad, etc., aunque los más habituales suelen ser los trastornos gastrointestinales (vómitos, náuseas y dolor abdominal) por ingerir bebidas con altos niveles de cobre y los efectos producidos por zinc pueden manifestarse en síntomas como vómitos, diarreas, dolor abdominal, pérdida de apetito, etc. (Pinto, 2008).

Entre los métodos comúnmente utilizados para la remoción de metales pesados se encuentra la precipitación química, tratamiento electroquímico, intercambio iónico, filtración, ósmosis inversa, entre otros. Sin embargo, éstos, presentan baja eficiencia cuando la concentración de los metales es relativamente baja, y su costo es alto (Wang y Chen, 2009; Volesky 2001). Debido a esto, la remoción de metales pesados mediante el proceso de adsorción está siendo ampliamente estudiado, ya que presenta una buena relación entre costo-beneficio debido a que se pueden utilizar materiales adsorbentes de origen natural o inorgánicos que en algunos casos son desechos u son particularmente abundantes en la naturaleza, todo esto aunado a que es un proceso fácil de operar (Al-Anber, 2008).

La búsqueda de nuevos materiales adsorbentes ha mostrado una tendencia hacia los materiales de origen biológico ya que han mostrado ser una buena opción en la remoción de algunos metales pesados que se encuentran en bajas concentraciones en solución acuosa, incluso algunos estudios han mostrado que dichos materiales pueden ser regenerados (Babel y Kurniawan, 2003).

Uno de los materiales de origen biológico más estudiados actualmente como adsorbente de metales pesados es el quitosano (Q) o poli(β -1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranos, el cual es obtenido por desacetilación alcalina de la quitina que es abundante en la naturaleza y de costo relativamente bajo (Wang

y Chen, 2009; Babel y Kurniawan, 2003; Bailey y col., 1999). Este material presenta gran afinidad por metales de transición y postransición debido a que los grupos amino ($-NH_2$) y los hidroxilo ($-OH$) presentes en la cadena del quitosano sirven como sitios de coordinación (Wang y Chen, 2009; Babel y Kurniawan, 2003).

Varios métodos, han sido utilizados para mejorar las propiedades físicas y químicas de los materiales adsorbentes. En el caso del quitosano, para aumentar el tamaño de poro, hidrofiliidad, biocompatibilidad y en la mayoría de los casos, aumentar la resistencia química (a ácidos y álcalis), mecánica y térmica (Ngha y col. 2011). Uno de los polímeros que se utiliza para modificar las resistencias mecánica y térmica del quitosano es el poli-(vinil alcohol) (PVA), el cual también ha sido utilizado para remover iones metálicos. Por otra parte también se han realizado entrecruzamiento químico del material (quitosano y PVA) para mejorar la resistencia a soluciones ácidas y básicas. Algunos de los entrecruzantes más empleados son, el etilenglicol diglicidil éter (EGDE), la epiclohidrina y el glutaraldehído (Ngha y col., 2004; Chen y col., 2008; Koyano y col., 2000).

El objetivo de este trabajo fue probar la capacidad de adsorción de un nuevo material a base de quitosano y PVA entrecruzado con EGDE para remover Cu (II) y Zn (II) en solución acuosa monocomponente y bicomponente. Además se estudió el proceso de adsorción de Cu (II) y Zn (II) en competencia mediante el análisis de la cinética e isotermas de adsorción utilizando los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para la cinética y los modelos de Langmuir, Freundlich y lineal para las isotermas. Por otra parte, también se determinó la energía de adsorción para verificar si el proceso de adsorción predominante era quimisorción o fisorción.

2 Materiales y método

2.1 Materiales

Para la síntesis del material adsorbente fueron utilizados; quitosano (Q) grado industrial de la marca *Química América*, PVA de alta densidad al 99% hidrolizado de *Golden Bell* y EGDE con una pureza del 50% de Sigma Aldrich. También se utilizaron: sulfato de cobre anhidro de la marca *Fermont*, ácido acético glacial al 99% de pureza suministrado por *Chemical Keernar*. En todos los experimentos fue utilizada agua desionizada.

2.2 Preparación y caracterización del material adsorbente

Se sintetizaron perlas del material adsorbente con en una proporción de 35/65 % en peso de Q y PVA, entrecruzadas con EGDE (Q/PVA/EGDE). Se pesaron 3.1g de Q y se disolvieron en ácido acético (HAc) 0.4 M a 25°C. El PVA se disolvió en agua desionizada al 7.7 % en peso a una temperatura de 70 °C. El Q y PVA se mezclaron y la mezcla obtenida fue goteada en una solución de hidróxido de sodio 1 M para formar las perlas de Q/PVA y posteriormente fueron sometidas una reacción de entrecruzamiento con una solución de EGDE en un reactor de vidrio, la reacción se llevó a cabo a un pH de 12, bajo una atmósfera de nitrógeno y manteniendo agitación continua a una temperatura de 80°C en baño maría durante 6 horas. Finalizada la reacción de entrecruzamiento, las perlas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se lavaron con agua desionizada hasta un pH igual al del agua de lavado.

El Q/PVA/EGDE se caracterizó por microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología del material, el intervalo de análisis fue de 10 a 20 kV utilizando un microscopio de la marca JEOL JSM-5900-LD. La espectroscopia TF-IR-ATR se realizó en un equipo Bruker modelo Tensor 27 en el rango de frecuencia de 400-4000 cm^{-1} , para determinar la presencia de los grupos funcionales en el material adsorbente, lo que permitió observar el desplazamiento de las bandas de los grupos amino e hidroxilo una vez que estuvieron en contacto con las soluciones de Cu (II) y Zn (II). Para corroborar la presencia de Cu (II) y Zn (II) en el material adsorbente se realizó un análisis de espectroscopia Raman, utilizando un equipo LabRamHR 800 Jobin Yvon. Finalmente, se determinó la cristalinidad del Q/PVA/EGDE utilizando un difractor Siemens D500 acoplado a un ánodo de cobre en un tubo de rayos X.

2.3 Experimentos de adsorción

Se prepararon soluciones individuales y bicomponente de Cu (II) y Zn (II), que se utilizaron en los experimentos en batch para estudiar la cinética e isothermas de cada ion de forma individual y en competencia a un pH inicial de 5. Para estos experimentos se utilizaron 20 mL de solución que se pusieron en contacto con 0.5 g de perlas de Q/PVA/EGDE (base seca) y se mantuvieron en agitación continua a 200 rpm a una temperatura de

298 K. Después del tiempo de contacto se separó el sobrenadante y se midió la concentración de cada ion mediante absorción atómica, para posteriormente calcular la capacidad de adsorción ($q_{(t)}$) con la Ec. 1:

$$q_{(t)} = \frac{(C_0 - C_{(t)})V}{w} \quad (1)$$

donde C_0 y $C_{(t)}$ son las concentraciones inicial y a tiempo t al equilibrio de cada ion (mg/L) respectivamente, V es el volumen de la solución (L) y w es el peso de las perlas de Q/PVA/EGDE base seca (g).

2.3.1. Cinética de adsorción mono y bicomponente

Los experimentos de cinética para determinar la rapidez de adsorción se llevaron a cabo con tiempos de contacto de 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 18, 24, 36 y 48 h para cada ion de forma individual, utilizando una concentración inicial de 20 mg/L. En el caso de las cinéticas en competencia se usó una solución bicomponente con una concentración inicial de 150 mg/L de cada ion con un tiempo máximo de agitación de 24 h. Las concentraciones medidas al final del experimento se ajustaron a los modelos cinéticos no lineales de pseudo-primero (Ec. 2) y pseudo-segundo orden (Ec. 3) (Nghay y col. 2004; Ho y McKay 1998; Ho y McKay 1999; Ho 2004; Ho 2006; Ho 2009; Wang y Chen 2009) con la ayuda del software Origin 8.1.

$$q_{(t)} = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

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

donde $q_{(t)}$ y q_e son las cantidades de cada ion adsorbido por el Q/PVA/EGDE respecto al tiempo y en el equilibrio (mg/g) respectivamente, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de adsorción de pseudo-primero y pseudo-segundo orden y t es el tiempo (h).

2.3.2. Isothermas de adsorción mono y bicomponente

Las pruebas de equilibrio en batch de cada ion por separado se realizaron con concentraciones de 2 hasta 300 mg/L, con un tiempo de agitación de 48 h. Las concentraciones finales fueron medidas y estos datos experimentales se ajustaron a los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich y lineal. La isoterma de Langmuir (Ec. 4) tiende a un límite de adsorción, que se puede interpretar como un recubrimiento completo de la superficie del adsorbente

por una cantidad máxima de adsorbato (límite de monocapa), este tipo de isoterma está relacionada con superficies homogéneas. Si las superficies son heterogéneas, las isotermas de adsorción no presentan un límite claro de adsorción en monocapa, se trata de una isoterma de Freundlich (Ec. 5) (adsorción multicapa) (Wang y Chen 2009).

$$q_e = \frac{q_{max}bCe}{1 + bCe} \quad (4)$$

$$q_e = K_F Ce^{1/n} \quad (5)$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de cada ion en el equilibrio (mg/L), b , K_F y n son constantes.

Se estudió la capacidad de adsorción del material y la influencia de un ion sobre el otro en experimentos de equilibrio con soluciones bicomponente (Cu (II)/Zn (II)), primero se mantuvo constante la concentración de Zn (II) a 50 mg/L y se varió la concentración de Cu (II) en el intervalo de 50 a 300 mg/L. Posteriormente se mantuvo constante la concentración de Cu (II) a 50 mg/L y se varió la concentración de Zn (II). Para estudiar el comportamiento de la capacidad de adsorción de soluciones bicomponente, los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (Ec. 7) empleando únicamente los datos del componente que se varió su concentración, y al modelo bicomponente de Langmuir extendido (Ec. 6) utilizando los datos de concentración de ambos componentes (Li y col. 2011).

$$q_{e,i} = \frac{q_{max}K_{EL,i}C_{e,i}}{1 + K_{EL,i}C_{e,i} + K_{EL,j}C_{e,j}} \quad (6)$$

donde $q_{e,i}$ corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio para el componente i (mg/g), cuya concentración es variable, mientras que el componente j se mantiene a concentración constante, q_{max} es la capacidad de adsorción máxima del componente i (mg/g), $K_{EL,i}$ y $K_{EL,j}$, son las constantes cinéticas del modelo para cada uno de los iones involucrados (L/mg), $C_{e,i}$ y $C_{e,j}$ son las concentraciones de cada ion en el equilibrio en la solución bicomponente (mg/L).

Por otra parte, también se ajustaron los datos de equilibrio de soluciones monocomponente al modelo de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1960) el cual se utiliza comúnmente para distinguir entre adsorción física y química, este sugiere que la energía libre (E) por molécula de adsorbato puede determinarse

mediante la Ec. 7, esta ecuación asume una superficie homogénea (Chen y col. 2008);

$$q_e = q_m \exp\left(\frac{[RT \ln(1 + 1/C_e)]^2}{-2E^2}\right) \quad (7)$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio de cada una de las C_e , q_m es la capacidad de adsorción máxima (mg/g) del adsorbente, R es la constante universal de gases ideales (0.008314 kJ/K-mol), T es la temperatura absoluta (K) y E es la energía de adsorción (kJ/mol).

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización del material adsorbente

El diámetro promedio de las perlas sintetizadas fue de 2.1 ± 0.1 mm, se observó una forma cuasi esférica de superficie poco rugosa. Las micrografías fueron tomadas a 500 aumentos, lo cual permitió observar que los poros de la superficie externa resultaron de menor diámetro que los de la superficie interna como se puede ver en la Fig. 1, posiblemente como consecuencia de la formación de las perlas de gel, ya que cuando se gotea la solución de Q/PVA en la solución de NaOH para su maduración, la superficie externa es la primera en entrar en contacto y provoca que las cadenas de Q y PVA se entrelacen y compriman, provocando una disminución en la rapidez de difusión de la solución de NaOH hacia el interior de las perlas, aunado a que la superficie externa está más expuesta durante la reacción de entrecruzamiento con el EGDE, en comparación con el interior de la perla, provocando poros de tamaño irregular. El diámetro medido de los poros en la superficie interna estuvo entre 11 y 79 μm , mientras que en la externa fue de 1 a 5 μm .

Parte importante de la caracterización del material adsorbente fue identificar la existencia de los grupos funcionales amino e hidróxido a los cuales se les atribuye la capacidad de formar complejos con los iones metálicos como Cu (II) y Zn (II). En la Fig. 2 se presentan los espectros de infrarrojo del Q/PVA/EGDE a) antes (línea negra) y b) después (línea roja) de la saturación con Cu (II)/Zn (II) de una solución bicomponente (cada metal en una relación 1:1).

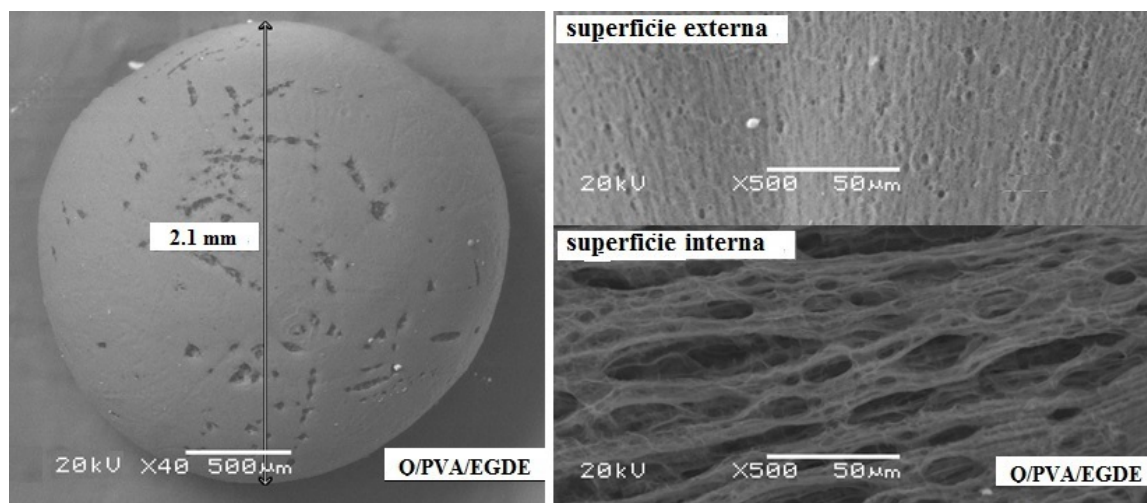


Fig. 1. Micrografías de la superficie externa e interna del Q/PVA/EGDE.

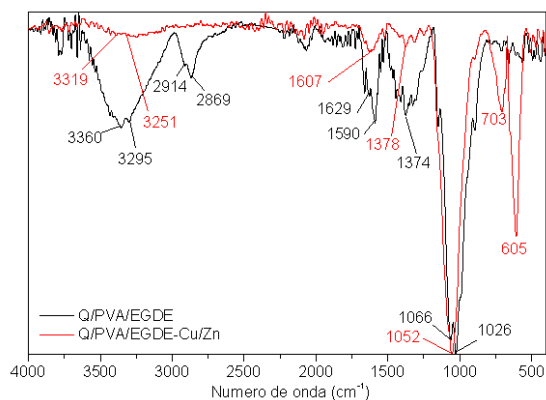


Fig. 2. Espectros IR para el Q/PVA/EGDE antes y después de la adsorción de Cu (II)/Zn (II).

Las bandas a 3360 , 3295 cm^{-1} sufrieron un desplazamiento y las que se encuentran a 2914 y 2869 cm^{-1} disminuyeron drásticamente su intensidad después que el material adsorbente se saturó con Cu (II) y Zn (II), las primeras dos corresponden a los grupos funcionales $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$, responsables de la formación de complejos con los cationes en solución, y las otras dos bandas son debidas a vibraciones de los enlaces C-H, estas últimas dos bandas no participan directamente en la formación del complejo, sin embargo su disminución se le puede atribuir a una eculalización de la intensidad (Modrzejewska y col. 2009) debido a la formación de los complejos de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$. Las bandas a 1374 y 1590 cm^{-1} asignadas a la vibración de flexión de $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ respectivamente, las cuales se encuentran desplazadas. El desplazamiento de estas bandas sugiere que los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ estuvieron involucrados en la

formación de complejos con los iones Cu (II) y Zn (II) (Nadia y col. 2011; Zhu y col. 2004; Tang y col. 2001). Por otra parte, las bandas a 1066 y 1026 cm^{-1} asignadas a la vibración por tensión de los enlaces C-O-C sufrieron un ligero desplazamiento, estas son características de los polisacáridos y su cambio se sugiere como consecuencia de la formación de los complejos entre los grupos amino e hidroxilo con los cationes en solución (Wang y col. 2000; Nadia y col. 2011; Wang y col. 2004). Las bandas en 605 y 703 cm^{-1} se atribuyeron a la vibración de los enlaces C-M (carbono-metal) debido a que estos picos se encontraron en los espectros del material después de haber adsorbido a los metales (Nadia et al., 2011; Coates, 2000).

El complejo formado con los metales (Cu (II) y el Zn (II)) y los grupos funcionales del quitosano, adopta una estructura tetraédrica (Huheey, 1997). Se han propuesto diferentes modelos para establecer la estructura debida la interacción entre los grupos funcionales y los iones metálicos (Nieto y col. 1992; Piron y Domard, 1998), uno de los modelos es el denominado *colgante (pendant pattern)*, en el cual un ion metálico interactúa con un grupo amino del quitosano; y el modelo de puente (*bridge pattern*), en el cual un ion metálico se enlaza a dos o más grupos amino y a los grupos hidroxilo de una o más cadenas de quitosano como un puente (Wang y col., 2004).

En el espectro Raman (Fig. 3), se observa un pico a 473 cm^{-1} el cual se puede asignar a vibraciones debidas a los enlaces Cu-N (Helios y col. 2011), este espectro permitió corroborar las observaciones que se realizaron respecto al espectro de IR y la interacción entre los grupos amino y los iones Cu (II) en este caso

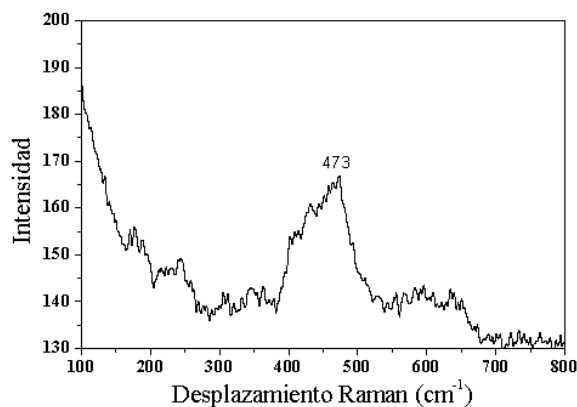


Fig. 3. Espectro Raman de Q/PVA/EGDE-Cu (II).

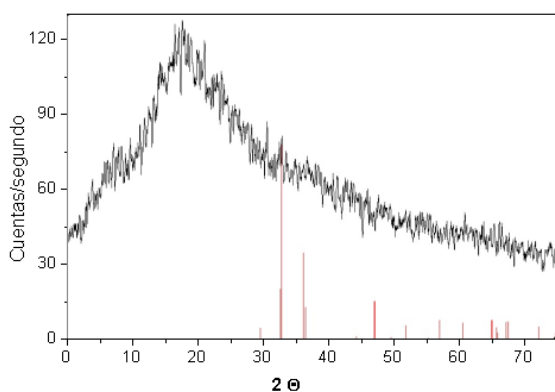


Fig. 4. Difractograma del Q/PVA/EGDE.

en la formación de los complejos. No se observó señal alguna que pudiera ser asignada a la presencia de Zn (II) esto pudo deberse a que la selectividad por el Cu (II) fue mayor que con el Zn (II), esto lo corroboró la capacidad de adsorción relativamente baja para el Zn (II) comparada con la capacidad obtenida en las pruebas de adsorción con Cu (II) con soluciones monocomponente.

El difractograma de rayos X del material adsorbente (Q/PVA/EGDE) en polvo mostro que el material tiene un grado de cristalinidad bajo posiblemente debido al grado de desacetilación que se encuentra por arriba del 80% y que de acuerdo con Yuan y col. (2011) el grado de cristalinidad depende del grado de desacetilación. Las cadenas del quitosano con alto grado de desacetilación son más flexibles y un poco más largas del lado de los grupos acetilo, esto es consistente con el difractograma presentado en este trabajo. Fig. 4.

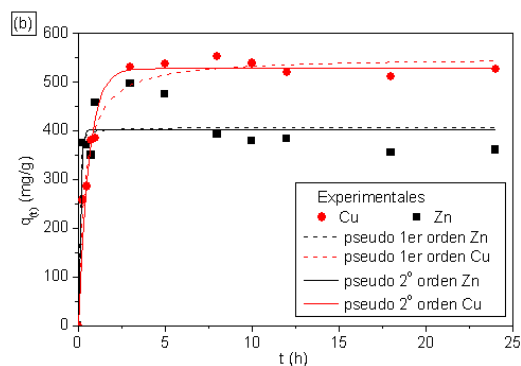
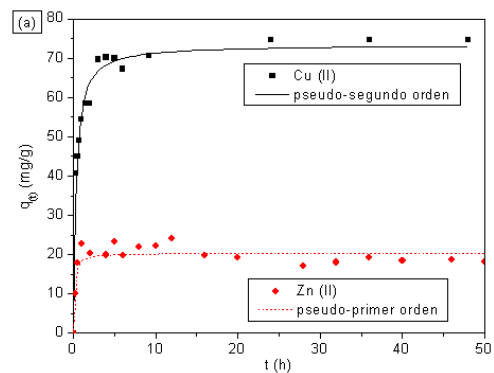


Fig. 5. Cinética de adsorción monocomponente (a) y bicomponente (b).

3.2 Cinética de adsorción mono y bicomponente

El ajuste de los datos de las cinéticas de adsorción con soluciones monocomponente y bicomponente a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden se muestran en la Fig. 5. Los resultados de los parámetros cinéticos se presentan en las tablas 1 y 2, para los sistemas monocomponente y bicomponente, respectivamente. Para los sistemas monocomponente las cinéticas se realizaron a una concentración inicial de 20 mg/L y en la Tabla 1 se puede ver que los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden para el caso del Cu (II) y al de pseudo-primer orden para el Zn (II).

Estos ajustes suponen un proceso de adsorción química y física respectivamente, lo cual se discutirá más adelante con el ajuste de los datos de equilibrio al modelo de Dubinin-Radushkevich, el cual permitió distinguir entre adsorción química y física. Para el caso de la cinética con la solución bicomponente a concentración inicial de 150 mg/L para cada ion se puede ver tanto en la Fig. 5 (b), como en la Tabla 2 que los datos experimentales se ajustaron adecuadamente a ambos modelos.

Tabla 1. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II) y Zn (II)

| Modelo cinético | | Parámetros | | Relación $q_{e, Cu (II)} / q_{e, Zn (II)}$ |
|----------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---|
| | | Cu (II) | Zn (II) | |
| Pseudo-primero orden | q_e (mg/g) | 69.3 ± 2.0 | 20.1 ± 0.5 | 3.1 |
| | k_1 (1/h) | 0.03 ± 0.001 | 3.6 ± 0.8 | |
| | R^2 | 0.91 | 0.85 | |
| Pseudo-segundo orden | q_e (mg/g) | 73.4 ± 1.4 | 20.4 ± 0.7 | 3.6 |
| | k_2 (g·/mg·h) | $8 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$ | 0.41 ± 0.19 | |
| | R^2 | 0.95 | 0.80 | |

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II)/Zn (II) solución bicomponente

| Modelo cinético | | Parámetros | | Relación $q_{e, Cu (II)} / q_{e, Zn (II)}$ |
|----------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---|
| | | Cu (II) | Zn (II) | |
| Pseudo-primero orden | q_e (mg/g) | 528 ± 12 | 404 ± 16 | 1.30 |
| | k_1 (1/h) | 1.7 ± 0.2 | 9.8 ± 6.1 | |
| | R^2 | 0.96 | 0.83 | |
| Pseudo-segundo orden | q_e (mg/g) | 552 ± 12 | 407 ± 19 | 1.35 |
| | k_2 (g·/mg·h) | $5 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$ | 0.12 ± 0.20 | |
| | R^2 | 0.97 | 0.84 | |

Sin embargo, el coeficiente de correlación R^2 (Tabla 2) mostró que el modelo de pseudo-segundo orden se ajustó ligeramente mejor al comportamiento de los resultados del proceso de adsorción de Cu (II) y Zn (II) en solución bicomponente.

Al relacionar las capacidades de adsorción resultantes presentadas en las tablas 1 y 2 se puede ver que la presencia de Zn (II) en la solución bicomponente provoca una ligera disminución de la capacidad de adsorción de Cu (II) en el material, mientras que la capacidad de adsorción para el Zn (II) aumenta. Por otra parte, el tiempo para alcanzar el equilibrio para cada metal en ambas soluciones, mono y bicomponente se mantiene en 6 h para el Cu (II) y 10 h para el Zn (II) a pesar de la presencia de los dos metales en la misma solución o del incremento en la concentración inicial de 20 a 150 mg/L. Este comportamiento es similar al reportado por Li y col. (2011).

3.3 Isotermas de adsorción mono y bicomponente

Se determinó la relación entre la cantidad de cada metal adsorbido y la cantidad remanente en solución acuosa en el equilibrio. Se observó que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración inicial del metal en solución. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raushkevich y lineal simple ($q_e = m \cdot C_e$). En la Fig. 6 y 7, se

muestran mediante líneas solidas los modelos que mejor representaron el comportamiento de cada uno de los iones, mientras que en la Tabla 3, se presentan los resultados de dichos ajustes (además se incluyó la energía de adsorción calculada con el modelo de Dubinin-Raushkevich), donde se observa que los datos se ajustan mejor a los modelos de Langmuir y Dubinin-Raushkevich para Cu (II), mientras que para Zn (II) los modelos que mejor describieron el comportamiento del proceso de adsorción fueron los de Freundlich, lineal simple y Dubinin-Raushkevich.

Como se puede ver en la Fig. 6 (a) los datos experimentales muestran una primera meseta a una q_e promedio de 225 mg/g de Cu (II) y posteriormente alcanza una q_{max} promedio de 297 mg/g de Cu (II), estas mesetas sugieren la posibilidad de un proceso de adsorción por multicapa de acuerdo al modelo de Freundlich. Sin embargo, de acuerdo a los coeficientes de correlación, los datos de equilibrio los describió mejor el modelo de Langmuir al presentar una menor dispersión de los datos respecto a la tendencia del modelo con una R^2 de 0.97. Para el caso de los resultados de equilibrio de Zn (II), estos se ajustan ligeramente mejor al modelo de Freundlich con una R^2 de 0.99, en comparación con el modelo lineal simple que tuvo una R^2 de 0.98.

Por otra parte, el ajuste de los datos de equilibrio al modelo de Dubinin-Raushkevich (Fig. 7) permitió determinar la energía de adsorción E basada en la teoría del potencial de Polanyi, la cual permite clasificar el proceso de adsorción como física o

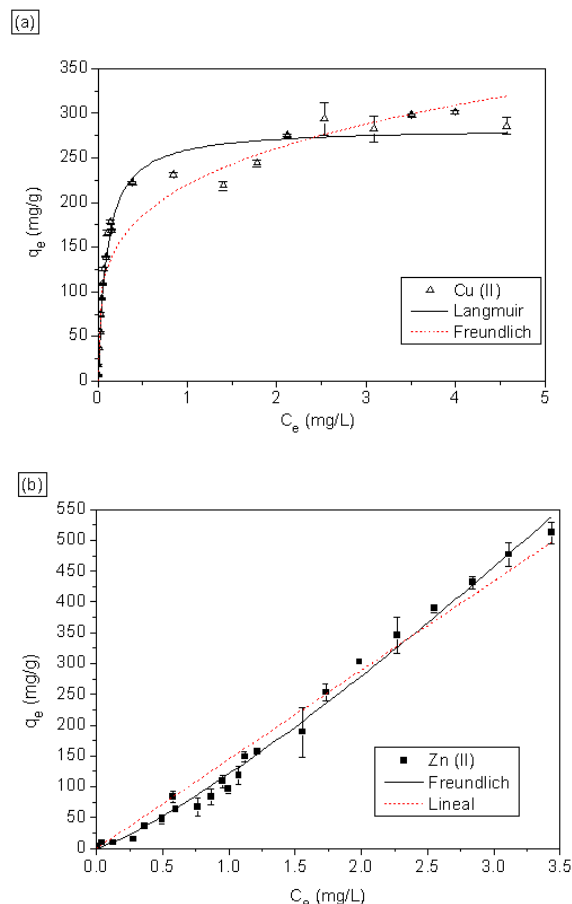


Fig. 6. Ajuste de los datos de equilibrio a los modelos de: a) Langmuir y Freundlich (Cu (II)) y b) Freundlich y lineal (Zn (II)).

química. Para el Cu (II) se describe mejor por el modelo de Langmuir y el valor de la energía de adsorción ($E = 5.2$ kJ/mol) cercano relativamente a 8 (Chen y col., 2008) mostró el tipo de adsorción se aproxima a adsorción por un proceso químico, mientras que para el Zn (II) fue completamente físico ($E = 0.9$ kJ/mol). En una investigación Chen y col. (2008) reportan que el comportamiento del proceso de adsorción puede ser descrito como físico en el intervalo de energía de 1 a 8 kJ/mol mientras que una energía superior a 8 kJ/mol está relacionada con una adsorción química.

Los resultados obtenidos para el equilibrio de adsorción con soluciones bicomponente son similares a los obtenidos para soluciones monocomponente. Si se comparan las figuras 7 y 8 (a) se puede ver que la presencia de Zn (II) (con una concentración inicial constante de 50 mg/L) en la solución bicomponente (Fig. 7 (a)) favorece la capacidad de adsorción del

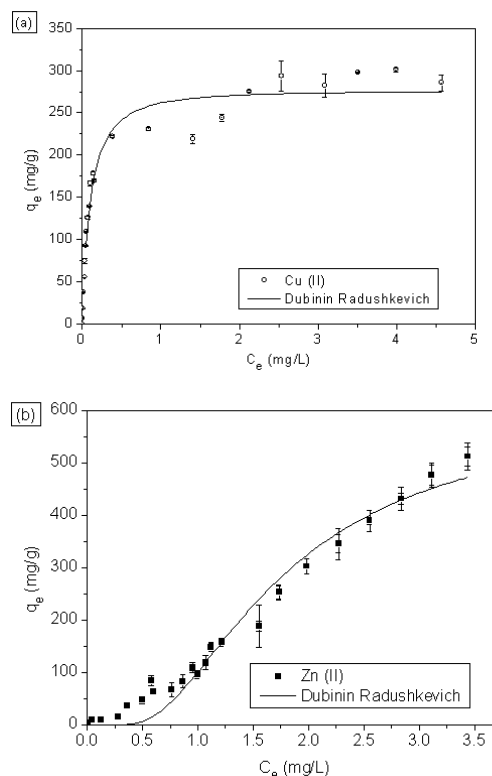


Fig. 7. Isotermas de adsorción de Cu (II) (a) y de Zn (II) (b) ajustadas con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

material adsorbente para Cu (II), ya que en la solución monocomponente la capacidad experimental es en promedio 285 mg/g y para la solución bicomponente aumenta hasta un valor de alrededor de 1345 mg/g. Para el caso de la capacidad de adsorción de Zn (II) cuando este se aumenta su concentración y la del Cu (II) se mantiene constante a 50 mg/L se observa que dicha capacidad máxima (en el rango de concentración estudiado) se mantienen casi constante ya que aumenta ligeramente en 5 mg/g en competencia respecto a la solución monocomponente.

El modelo de Langmuir extendido no se ajustó en absoluto a los resultados experimentales de equilibrio para las soluciones bicomponente. Estadísticamente el modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta tanto a los datos del Cu (II) como a los de Zn (II) (ver Tabla 4), sin embargo la capacidad máxima calculada con el modelo de Dubinin-Radushkevich (1338 mg/g de Cu (II) y 657 mg/g de Zn (II)) se asemeja más al máximo obtenido (1345 mg/g de Cu (II) y 577 mg/g de Zn (II)) en el rango de concentración de las soluciones bicomponente estudiadas.

Tabla 3. Constantes de ajuste de los modelos de isotermas monocomponente

| Modelo | Constantes | | |
|---------------------|------------------|----------------|-----------------|
| | Unidades | Cu (II) | Zn (II) |
| Langmuir | b (L/mg) | 10.4 ± 1.0 | – |
| | q_{max} (mg/g) | 284 ± 6 | – |
| | R^2 | 0.97 | |
| Freundlich | K_F (mg/g) | 220 ± 7 | 121 ± 4 |
| | n | 4.1 ± 0.4 | 0.8 ± 0.02 |
| | R^2 | 0.91 | 0.99 |
| Dubinin-Raushkevich | q_{max} (mg/g) | 276 ± 6 | 602 ± 27 |
| | E (kJ/mol) | 5.2 ± 0.2 | 0.90 ± 0.03 |
| | R^2 | 0.97 | 0.97 |
| Lineal | m | – | 145 ± 3 |
| | R^2 | – | 0.98 |

Tabla 4. Constantes de ajuste de los modelos de isotermas con soluciones bicomponente

| Modelo | Constantes | | |
|---------------------|------------------|----------------|-----------------|
| | Unidades | Cu (II) | Zn (II) |
| Langmuir | b (L/mg) | 1.2 ± 0.3 | – |
| | q_{max} (mg/g) | 1968 ± 249 | – |
| | R^2 | 0.95 | |
| Freundlich | K_F (mg/g) | 1029 ± 19 | 185 ± 18 |
| | n | 2 ± 0.1 | 1.1 ± 0.1 |
| | R^2 | 0.98 | 0.94 |
| Dubinin-Raushkevich | q_{max} (mg/g) | 1338 ± 97 | 657 ± 51 |
| | E (kJ/mol) | 2.7 ± 0.3 | 0.97 ± 0.08 |
| | R^2 | 0.88 | 0.88 |

Por otra parte, el ajuste de los resultados al modelos de Dubinin-Raushkevich permitió determinar la energía de adsorción (E) de cada ion en competencia, y como se puede ver en la Tabla 4, la magnitud de esta energía denota un mecanismo de adsorción física (Chen y col. 2008) en ambos casos en que los metales se encuentran en competencia, lo cual podría ser debido a la influencia del Zn (II) sobre el comportamiento del Cu (II). Estos resultados permitieron determinar que la selectividad del Q/PVA/EGDE por el Cu (II) es mayor que para el Zn (II) en solución acuosa y que tiene buena capacidad para remover Cu (II) y Zn (II) en solución acuosa inclusive teniendo a estos iones en competencia.

Conclusiones

El material sintetizado resultó ser poroso, sin embargo el poro de la superficie fue de menor tamaño que el del interior de las perlas además de tener un tamaño irregular. En el espectro de FT-IR/ATR obtenido después de que el material (Q/PVA/EGDE) se saturó con Cu (II) y Zn (II) se observó que las bandas correspondientes a los grupos amino e hidroxilo

disminuyeron su intensidad o sufrieron un corrimiento como consecuencia de la formación de los complejos. Las cinéticas de adsorción con cada metal e incluso teniendo a los dos metales en competencia se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden, donde se observó que el Zn (II) influyó sobre el Cu (II). Las isotermas estudiadas mostraron que el Cu (II) se ajusta mejor estadísticamente al modelo de Langmuir en soluciones monocomponente, y al de Freundlich en soluciones bicomponente (competitiva). Este último modelo describe mejor estadísticamente a la isoterma realizada para el Zn (II) en soluciones mono y bicomponente. La presencia de Zn (II) en solución (en concentración constante) mejoró la capacidad del material para remover Cu (II) cuando a este le vario su concentración, mientras que la presencia de Cu (II) a concentración constante no influyo determinantemente sobre capacidad de adsorción de Zn (II). La energía de adsorción calculada permitió determinar que el mecanismo del proceso de adsorción que prevalece es fisorción para el caso del Zn (II) en soluciones mono y bicomponente, así mismo para soluciones bicomponente de Cu (II), sin embargo para soluciones monocomponente su mecanismo se aproximó a quimisorción lo cual concuerda con el ajuste de las cinéticas al modelo de pseudo-segundo orden. Los resultados muestran que la selectividad del material por el Cu (II) \gg Zn (II) y que tiene buen potencial para remover Cu (II) y Zn (II) en solución acuosa inclusive teniendo a estos iones en competencia.

Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (No. 34194) para cursar el doctorado en Ciencias Químicas dentro del programa de doctorado de la Universidad Autónoma del Estado de México, incluido en el padrón de Postgrados de Excelencia. Además, los autores agradecen el apoyo al Tecnológico Nacional de México (proyecto 4625.12-P) y al CONACYT (Proyecto 131174Q).

Nomenclatura

- C_0 concentración inicial de cada ion (mg/L)
- $C_{(t)}$ concentración al tiempo t de cada ion (mg/L)
- C_e concentración en el equilibrio de cada ion (mg/L)

| | |
|------------|--|
| E | energía de adsorción (kJ/mol) |
| $q_{(t)}$ | cantidades de cada ion adsorbido respecto al tiempo (mg/g) |
| q_e | cantidades de cada ion adsorbido en el equilibrio (mg/g) |
| k_1 | constantes de velocidad de adsorción de pseudo-primero orden |
| k_2 | constantes de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden |
| t | tiempo (h) |
| b | constante del modelo de Langmuir |
| K_F | constante del modelo de Freundlich |
| n | constante del modelo de Freundlich |
| $q_{e,i}$ | capacidad de adsorción en el equilibrio para el componente i (mg/g) |
| q_{max} | capacidad de adsorción máxima del componente i (mg/g) |
| $K_{EL,i}$ | constantes cinéticas del modelo bicomponente para el componente i (L/mg) |
| $K_{EL,j}$ | constantes cinéticas del modelo bicomponente para el componente j (L/mg) |
| $C_{e,i}$ | concentración del componente i en el equilibrio en la solución bicomponente (mg/L) |
| $C_{e,j}$ | concentración del componente j en el equilibrio en la solución bicomponente (mg/L) |
| q_m | capacidad de adsorción máxima para el modelo de Dubinin-Radushkevich (mg/g) |
| R | constante universal de gases ideales (0.008314 kJ/K-mol) |
| T | temperatura absoluta (K) |
| V | volumen de la solución (L) |
| w | peso de las perlas de Q/PVA/EGDE base seca (g) |

Referencias

- Al-Assady, N. A., Jabir, H. A. (2011). Preparation, Characterization, and Diltiazem HCl Release Study of Chitosan/poly (vinyl alcohol) Microspheres. *National Journal of Chemistry* 41, 113-126
- Al-Anber, Z. A., Al-Anber, M. A. (2008). Thermodynamics and kinetic studies of iron (III) adsorption by olive cake in a batch system. *Journal of Mexican Chemical Society* 52, 108-

115.

- Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* 97, 219-243.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33, 2469-2479.
- Chen, A. H., Liu, S. C., Chen, C. Y., Chen, C. Y. (2008). Comparative adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials* 154, 184-191.
- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.
- Dalida, M. L. P., Mariano, A. F. V., Futralan, C. M., Kan, C. C., Tsai, W. C., Wan, M. W. (2011). Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination* 275, 154-159.
- Dubinin, M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews* 60, 235-241.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76, 332-340.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Ho, Y. S. (2004). Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant. *Adsorption* 10, 151-158.
- Ho, Y. S. (2006). Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies* 15, 81-86.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 136, 681-689.

- Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. (1997). Química inorgánica. *Principios de Estructura y Reactividad*, 4.
- Helios, K., Wysokiski, R., Pietraszko, A., Michalska, D. (2011). Vibrational spectra and reinvestigation of the crystal structure of a polymeric copper (II) orotate complex, $[\text{Cu}(\mu\text{-HOR})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: The performance of new DFT methods, M06 and M05-2X, in theoretical studies. *Vibrational Spectroscopy* 55, 207-215.
- Koyano, T., Koshizaki, N., Umehara, H., Nagura, M., Minoura, N. (2000). Surface states of PVA/chitosan blended hydrogels. *Polymer* 41, 4461-4465.
- Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., Li, A. (2011). Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. *Water Research* 45, 1177-1188.
- Milosavljević, N. B., Ristić, M. D., Perić-Grujić, A., Filipović, J. M., Štrbac, S. B., Rakočević, Z. L., Krušić, M. T. K. (2011). Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid. *Journal of Hazardous Materials* 192, 846-854.
- Modrzejewska, Z., Dorabalska, M., Zarzycki, R., Wojtasz-Pajk, A. (2009). The mechanism of sorption of Ag^+ ions on chitosan microgranules: IR and NMR studies. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives* 14, 49-64.
- Nieto, J. M., Peniche-Covas, C., Del Bosque, J. (1992). Preparation and characterization of a chitosan-Fe (III) complex. *Carbohydrate Polymers* 18, 221-224.
- Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers* 46, 1-27.
- Piron, E., Domard, A. (1998). Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction. *International Journal of Biological Macromolecules* 22, 33-40.
- Pinto, G. J. J. (2008). Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales, *Tesis de Doctor en Ciencias Químicas*, Universidad de Cádiz.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203-216.
- Tang, L. G., Hon, D. N. S. (2001). Chelation of chitosan derivatives with zinc ions. II. Association complexes of Zn^{2+} onto O, N-carboxymethyl chitosan. *Journal of Applied Polymer Science* 79, 1476-1485.
- Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27, 195-226.
- Ngah, W. W., Endud, C. S., Mayanar, R. (2002). Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers* 50, 181-190.
- Ngah, W. W., Kamari, A., Koay, Y. J. (2004). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 34, 155-161.
- Ngah, W. W., Teong, L. C., Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83, 1446-1456.
- Wang, A., Zhou, J., Yu, X. (2000). Coordination of fully deacetylated chitosan with Zn (II) ions. *Acta Polymerica Sinica* 6, 005.
- Wang, X., Du, Y., Liu, H. (2004). Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex. *Carbohydrate Polymers* 56, 21-26.
- Yuan, Y., Chesnutt, B. M., Haggard, W. O., Bumgardner, J. D. (2011). Deacetylation of chitosan: Material characterization and in vitro evaluation via albumin adsorption and pre-osteoblastic cell cultures. *Materials* 4, 1399-1416.
- Zhu, Y., Hu, J., Wang, J. (2012). Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. *Journal of Hazardous Materials* 221, 155-161.