

**ESTUDIO DE BIOSORCIÓN DE Cu^{2+} EN EL CRIOGEL QUITOSANO-CELULOSA****BIOSORPTION STUDY OF Cu^{2+} ONTO THE CHITOSAN-CELLULOSE CRYOGEL**R. García-González¹, R.M. Gómez-Espinosa¹, P. Ávila-Pérez^{3,2}, B. Garcia-Gaitán², J.L. García-Rivas², R. E. Zavala-Arce^{2*}¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Facultad de Química UAEM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlatomulco, San Cayetano-Toluca, Estado de México, CP 50200.²División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, México, C.P. 52149³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Dirección de Investigación Tecnológica, Carretera México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, México, C.P.52750

Recibido 3 de agosto de 2015; Aceptado 18 de abril 2016

Resumen

La capacidad de adsorción de iones Cu^{2+} en el biosorbente criogel Quitosano-Celulosa (Q-C) se estudió bajo condiciones de equilibrio en un rango de temperatura de 30-50°C. El criogel Q-C fue sintetizado por un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo y fue caracterizado antes y después del proceso de adsorción por análisis de SEM-EDX, FTIR-ATR y XPS. La capacidad de adsorción del biosorbente se investigó en función del tiempo y de la concentración. Los resultados fueron analizados usando diferentes modelos cinéticos y de isoterma. Los modelos de pseudo-segundo orden y Elovich proporcionaron una mejor representación de los datos experimentales. Entre los modelos de isoterma de adsorción, el modelo de Sips dio un mejor ajuste de los datos de equilibrio. La capacidad máxima de adsorción fue de 185, 186 y 192 mg/g a 30, 40 y 50°C respectivamente. Se asume que la remoción del Cu^{2+} se lleva a cabo por reacción química. Los resultados experimentales indican que criogel Q-C podría ser utilizado como un material biosorbente para la eliminación iones de Cu^{2+} presentes en medios acuosos.

Palabras clave: biosorbente, criogel, quitosano, celulosa, biosorción.

Abstract

The adsorption capacity of Cu^{2+} ions in the chitosan-cellulose (Q-C) cryogel biosorbent was studied under equilibrium conditions at a temperature range of 30-50°C. The Q-C cryogel was synthesized by a self-assembly process induced segregation ice and was characterized before and after adsorption process by SEM-EDX analysis, FTIR-ATR and XPS. The adsorption capacity of the biosorbent was investigated as a function of time and concentration. The data were analyzed using various kinetic and isotherm models. Models of pseudo-second-order and Elovich provided a better representation of the experimental data. Between models of adsorption isotherms, Sips model gave a better fit of the equilibrium data. The maximum adsorption capacity was 185, 186 and 192 mg/g to 30, 40 and 50°C respectively. It is assumed that Cu^{2+} removal is carried out by chemical reaction. Experimental results indicate that Q-C cryogel could be used as a biosorbent material for removing ions Cu^{2+} present in aqueous media.

Keywords: biosorbent, cryogel, chitosan, cellulose, biosorption.

1 Introducción

El agua es de vital importancia para la vida, sin embargo, el desarrollo de la humanidad y de sus crecientes necesidades, han sido causa de un gran problema de contaminación de los recursos de agua superficial y subterránea (Ghaee y col., 2012; Liu y col., 2012). Los metales pesados son uno de los contaminantes potencialmente peligrosos del agua, debido a sus transformaciones químicas y a

que se bioacumulan en los organismos vivos (Ho y col., 2002; Ngah y Fatinathan, 2010; Ghaee y col., 2012; Liu y col., 2012; Masoud y col., 2013). El cobre es uno de los contaminantes comúnmente liberado al agua a través de la descarga de residuos en efluentes provenientes de diversas actividades industriales y agrícolas. El cobre es conocido por ser un elemento traza esencial para el ser humano (Ho y col., 2002), sin embargo una ingesta mayor puede ocasionar problemas a su salud

* Autor para la correspondencia. E-mail: rzavalaa@toluca.tecnm.mx

(Li y col., 2012), la exposición a corto plazo puede ocasionar malestar gastrointestinal y la exposición a largo plazo conduce a daño renal y del hígado debido a su efecto acumulativo (Nghah y Fatinathan, 2010; Liu y col., 2012). La alta acumulación del cobre puede causar mutaciones del ADN o enfermedades hereditarias como el mal de Wilson con manifestaciones clínicas principalmente hepáticas, neurológicas, psiquiátricas y oftalmológicas, incluso puede progresar a muerte (Hernández y López, 2011). La legislación mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994 establece para fuente de abastecimiento de agua potable una concentración máxima de Cu de 2 mg/L y según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, el nivel máximo de contaminación para Cu es 1.3 mg/L (Jiménez, 2005). Por lo tanto, beber agua con altas concentraciones de este metal se considera una amenaza para la salud de las poblaciones.

La técnica de biosorción ha sido considerada como uno de los métodos más eficaces y económicos para la eliminación metales pesados a partir de soluciones acuosas, especialmente cuando los iones se encuentran en el agua en bajas concentraciones (Nghah y Fatinathan, 2010; Zhou y col., 2012; Mandala y col., 2013., Masoud y col., 2013), debido al hecho de que las materias primas para la elaboración de los biosorbentes, por ejemplo, la celulosa o el quitosano, son muy abundantes, de bajo costo, biodegradables, amigables con el medio ambiente y así como a la presencia de los grupos funcionales de estos biopolímeros (Twu y col., 2003; Lima y col., 2005; Sun y col., 2009; Stefanescu y col., 2012; Li y col., 2012; Zhou y col., 2012; Karthik y Meenakshi, 2015). Aunque el quitosano es un excelente quelante de metales, también se han encontrado inconvenientes para la biosorción. Por ejemplo, al utilizar al quitosano en polvo, se dificultará su separación después de la adsorción, debido a que el quitosano es suave, tiene una tendencia a aglomerarse o formar geles en soluciones acuosas, exhibe una baja resistencia mecánica, y es difícil de manipular. Estas propiedades no son adecuadas para la adsorción, por lo que se han utilizado otras formas físicas o se ha combinado con otros materiales, para mejorar la eficiencia de adsorción de este polímero (Sun y col., 2009; Vázquez y col., 2009; Kildeeva y col., 2012; Flores-Almo y col., 2015) así como ampliar sus aplicaciones (Salazar-Leyva y col., 2013; Sotelo-Boyas y col., 2015).

Dentro de las diferentes formas en que se puede utilizar al quitosano, se ha propuesto el uso

de criogeles obtenidos por medio de un proceso de auto ensamblado inducido por segregación de hielo (denominado ISISA, por sus siglas en inglés “ice segregation induced self-assembly”) (García-González y col., 2014), que se caracterizan por tener una estructura macroporosa (Kudaibergenov y col., 2012) con poros interconectados y alineados en la dirección del avance del frente del congelamiento, esta estructura proporciona buenas características para el proceso de adsorción.

En años recientes, el uso de criogeles para remover iones de metales pesados de medios acuosos se ha convertido en un área de investigación importante. En México el estudio de estos materiales criogénicos dirigidos hacia aplicaciones ambientales es reciente, sin embargo investigadores de otros países han mostrado interés en estos materiales, por ejemplo Wang y Ming (2008) estudiaron las propiedades de adsorción de cadmio en criogeles hidroxapatita/poli(vinil alcohol); Li y col., (2012) prepararon y caracterizaron una nueva espuma adsorbente compuesta de quitosano/poli(vinil alcohol) y removieron colorantes y metales a partir de soluciones acuosas; Kildeeva y col., (2012) realizaron una modificación de los criogeles de quitosano por piridoxal fosfato para mejorar la capacidad de adsorción; Loo y col., (2013) estudiaron el diseño y síntesis de criogeles de poliacrilato de sodio para purificación del agua. La búsqueda de materiales amigables con el ambiente y con mejor capacidad adsorptiva en medios acuosos es imperativa. Por lo tanto, el objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad de adsorción de los iones cobre Cu^{2+} presentes en soluciones acuosas utilizando un criogel obtenido a partir de quitosano y celulosa, denominado criogel Q-C.

2 Materiales

Se utilizó quitosano (grado industrial) con grado de desacetilación del 68% de América Alimentos Ingredientes Funcionales. Celulosa micro granular grado analítico de Sigma-Aldrich, como agente entrecruzante etilenglicol diglicidil éter (EGDE) grado industrial de Tokyo Chemical Industry Co. LTD, ácido acético glacial grado analítico (99.7%) de Fermont CuSO_4 anhidro grado analítico (99 %) de Fermont, agua desionizada (DI), proporcionada por un deshionizador Elix 5 Millipore y nitrógeno líquido de Cryoinfra.

3 Metodología

3.1 Preparación del criogel Q-C

El método de obtención del criogel Q-C en forma de monolito fue el descrito por García-González y col. (2014) utilizando una disolución de quitosano al 3% en peso. Los criogeles Q-C, fueron lavados para remover la fracción soluble. El lavado consistió en hinchar el criogel en DI durante 24 h, enseguida se lavó con una solución de ácido acético 0.2 M durante 30 min; después se lavó tres veces con DI por 10 min; a continuación se lavó en una solución de NaOH 0.1M durante 3 h seguido por lavados de 10 min con esta misma solución. Finalmente se lavó con DI hasta que el pH de la solución de lavado fue igual que el pH del DI. Los monolitos fueron guardados en refrigeración para su posterior uso en experimentos de adsorción.

3.2 Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo en recipientes de vidrio de 30 mL a 30, 40 y 50 °C, mediante la adición de 4 mg del criogel Q-C en 10 mL de una solución acuosa de ion Cu^{2+} a la concentración y temperatura establecidas. El pH inicial de 5.5 fue ajustado con soluciones de HCl y NaOH 0.1 M. Los recipientes de vidrio con el adsorbente y adsorbato fueron colocados en un agitador de orbital Heidolph Unimax 1100 con control de temperatura a 200 rpm durante el periodo de tiempo establecido. Todos los experimentos se realizaron por triplicado de acuerdo con las condiciones iniciales establecidas. Después de cada experimento de adsorción, fue separado del biosorbente por filtración al vacío en un equipo Millipore, el filtrado fue analizado para conocer la concentración restante del ion Cu^{2+} en la muestra usando un espectrofotómetro de adsorción atómica a la flama Perkin Elmer 3110. Se establecieron los parámetros de funcionamiento para el Cu^{2+} según lo recomendado por el fabricante y se usó una curva de calibración externa. Todas las mediciones de absorbancia para cada muestra se hicieron con cinco replicas y se usó el promedio de estos valores para calcular la concentración del ion metálico. La cantidad del ion metálico adsorbido por unidad de masa del biosorbente (mg/g) se evaluó usando la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$q_e = \frac{(c_i - c_e)v}{m} \quad (1)$$

Donde q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_i y C_e (mg/L) denotan la concentración

inicial y en el equilibrio, V (L) es el volumen de la solución acuosa del que contiene el ion metálico y m (g) es la cantidad del adsorbente. Para el estudio cinético la concentración inicial del adsorbato fue de 20 mg/L y el tiempo de adsorción varió desde 5 min hasta 60 h. Para el estudio de equilibrio el tiempo de contacto fue de 24 h y las concentraciones iniciales del adsorbato fueron desde 2.5 hasta 200 mg/L (Li y Bai, 2005; Pinzón-Bedoya y Vera, 2009; Li y col., 2012; Ramesh y col., 2013).

Para entender la cinética de adsorción y determinar el paso controlante en la velocidad de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C, se utilizaron modelos cinéticos. Las constantes de velocidad fueron calculadas usando los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden y Elovich. La forma no lineal de la ecuación de pseudo-primero orden se expresa como (Ec. 2):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

Donde q_t y q_e son las capacidades de adsorción (mg/g) en el tiempo t y en el equilibrio respectivamente; t es el tiempo en minutos y K_1 (1/min) es la constante de velocidad de pseudo-primero orden para el modelo cinético (Mandala y col., 2013).

La forma no lineal de la ecuación de pseudo-segundo orden se expresa como (Ec. 3):

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (3)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg.min); q_t y q_e es la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en el tiempo (t) y en el equilibrio respectivamente (mg/g); t es el tiempo (min) (Ho y McKay, 1998).

La ecuación de quimisorción conocida como ecuación de Elovich (Qiu y col., 2009) se expresa como (Ec. 4.):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

Donde q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción en el tiempo t ; α es la velocidad inicial de adsorción (mg/g.min); β es la constante de desorción (g/mg), relacionada con el grado de cobertura de la superficie y la energía de activación para la quimisorción (Mandala y col., 2013); t es el tiempo (min).

Se han propuesto diversos modelos matemáticos para describir el equilibrio de adsorción de iones metálicos sobre un adsorbente, entre los más comúnmente usados están:

El modelo de la forma no lineal de la isoterma de Langmuir es expresado como (Ec. 5):

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + bC_e} \quad (5)$$

Donde C_e es la concentración en el equilibrio de los iones restantes del adsorbato en solución (mg/L); q_e es la cantidad de iones del adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g); q_{max} es la cantidad de iones del adsorbato en una monocapa completa sobre la superficie del adsorbente (mg/g); K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de unión (L/mg) y es una medida de la energía de adsorción o entalpía neta de adsorción (Hernández-Hernández y col., 2013).

La característica esencial del modelo de Langmuir se puede expresar por medio de una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , que es definido por Weber y Chakkravorti (1974) como (Ec. 6):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial del adsorbato y K_L (L/mg) es la constante de adsorción de Langmuir, descrita anteriormente. R_L indica la naturaleza de la adsorción y es considerado el indicador más confiable para la isoterma de adsorción, es favorable cuando el valor de R_L está entre 0 y 1, es irreversible cuando R_L es igual a cero, es lineal cuando R_L es igual a 1 y es desfavorable cuando R_L es mayor que 1 (Vimonses y col., 2009; Foo y col., 2010; Kayranli, 2011; El ouardi y col., 2014).

La isoterma no lineal de Freundlich se expresa como (Ec.7):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Donde K_f y n son constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción (mg/g) y la intensidad de adsorción, respectivamente (Nghah y Fainathan, 2010; El ouardi y col., 2014); n es la constante de equilibrio de adsorción, cuyo recíproco es indicativo de la heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Hernández-Hernández y col., 2013).

Isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips) es un modelo empírico combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich y se expresa como (Ec. 8):

$$q_e = \frac{q_{max}(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF}C_e)^{n_{LF}}} \quad (8)$$

Donde q_{max} es la cantidad de adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g); K_{LF} es la constante relativa a la afinidad (L/mg); y n_{LF} es el exponente adimensional de Sips cuyo recíproco indica la intensidad del proceso de adsorción (Ho y col., 2001; Ghaee y col., 2012).

Para evaluar cuál de los modelos aplicados a las cinéticas e isotermas se ajusta mejor a los datos experimentales, se hizo uso del coeficiente de correlación de Pearson (r) (Nghah y Fainathan, 2010).

3.3 Caracterización

La morfología de los criogeles antes y después del proceso de adsorción fue caracterizada utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610 acoplado a un sistema de microanálisis EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) marca Oxford modelo 7279 a 15 kV y una distancia de trabajo de 10 mm. Las muestras para microscopía electrónica se colocaron sobre cinta de aluminio y se recubrieron con oro mediante un equipo de DENTON VACCUUM DESK II (90 segundos y 20 miliamperes).

El análisis con la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) con un accesorio de reflexión total atenuada, ATR (Attenuated Total Reflection) se utilizó para caracterizar la estructura química del criogel Q-C antes y después de la adsorción del ion Cu^{2+} . Se usó un equipo Bruker modelo TENSOR27 con accesorio ATR modelo Platinum Bruker en la región de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 2 cm^{-1} y 32 barridos (Nghah y Fainathan, 2010; Modrzejewska, 2013).

Con el objeto de determinar los estados químicos de los grupos funcionales de la superficie del material criogénico y evaluar la naturaleza del complejo formado con el metal, se realizó el análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) antes y después de la adsorción del ion Cu^{2+} utilizando un espectrómetro TERMO Scientific modelo K-Alpha, con una fuente de fotoelectrones Al ($K\alpha$) que opera a 12 KeV. La calibración de la energía de enlace de los espectros se realizó con el pico del carbono C1s a 286.68 eV. Los picos XPS se descompusieron en subcomponentes con el software AAnalyzer 1.22.

4 Resultados y discusión

4.1 Cinéticas de adsorción

La Figura 1 muestra el efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del Cu^{2+} por el criogel Q-C a diferentes temperaturas. La velocidad de remoción fue alta los primeros 240 min, debido probablemente a la mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie del criogel Q-C; posteriormente se hizo más lenta hasta que el equilibrio se alcanzó, este comportamiento fue similar a las tres temperaturas en estudio, lo que podría indicar una rápida adsorción superficial externa seguida probablemente de un proceso de difusión interna más lento que puede ser el paso determinante de la velocidad de adsorción. Resultados similares fueron reportados por Li y Bai, (2005), Li y col., (2012), Zhong y col., (2014), utilizando materiales a base de quitosano-celulosa, en diferente presentación, observando una capacidad máxima de adsorción de 25, 35 y 11 mg/g respectivamente en cada reporte; en cambio con el criogel Q-C, del presente estudio, se observó una capacidad de adsorción de 40 mg/g, resultando más eficiente que los materiales antes mencionados. De acuerdo a lo observado aproximadamente a los 1440 min (24 h) se alcanza el equilibrio para la adsorción de iones de cobre en el criogel Q-C bajo las condiciones experimentales de este trabajo. Con respecto al efecto de la temperatura, no se apreció diferencia en la capacidad de adsorción durante este periodo de tiempo, lo que sugiere que este parámetro no influye en el proceso de adsorción de iones Cu^{2+} en el criogel Q-C.

La Tabla 1, muestra los resultados de los parámetros cinéticos. El modelo cinético que mejor describe la cinética de adsorción a 30 °C fue el de

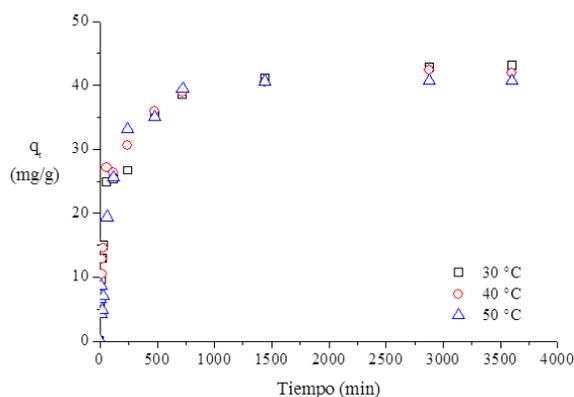


Fig. 1. Cinéticas de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C.

Elovich, a 40 y 50 °C fue el de pseudo-segundo orden; lo anterior sugiere que el proceso de adsorción sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden que se aplica a sistemas donde el adsorbente es heterogéneo y el mecanismo de adsorción es atribuido a un fenómeno de adsorción química (Gerente y col., 2007; Pinzón-Bedoyan y Vera, 2009), por lo que se asume que el paso controlante de la velocidad de adsorción es la quimisorción del ion Cu^{2+} en el criogel Q-C involucrando fuerzas de valencia a través de compartir o intercambiar electrones entre los iones metálicos y el adsorbente (Pinzón-Bedoyan y Vera, 2009; Ngah y Fainathan, 2010; Li y col., 2012; Mandala y col., 2013).

4.2 Isotermas de adsorción

Los resultados del efecto de la concentración inicial sobre la adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C se muestran en la Figura 2. La cantidad de Cu^{2+} adsorbida por el criogel aumentó con la concentración hasta 80 mg/L sugiriendo que los sitios de adsorción en el criogel Q-C son suficientes y que la capacidad de adsorción depende de los iones Cu^{2+} , posteriormente, el incremento fue menor indicando que el número de sitios de adsorción en la superficie del criogel limitó la capacidad de adsorción.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de adsorción de iones Cu^{2+} en el criogel Q-C.

T (°C)	$q_{e \text{ exp}}$	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden			Elovich		
		q_e	K_1	r	q_e	$K_2 \times 10^{-4}$	r	a	b	r
30	41.1	37.8	0.015	0.908	41.1	4.5	0.964	2.8	0.2	0.980
40	41.2	38.1	0.017	0.940	41.1	5.2	0.980	3.1	0.2	0.970
50	40.7	39.3	0.009	0.971	42.7	2.7	0.975	1.7	0.1	0.924

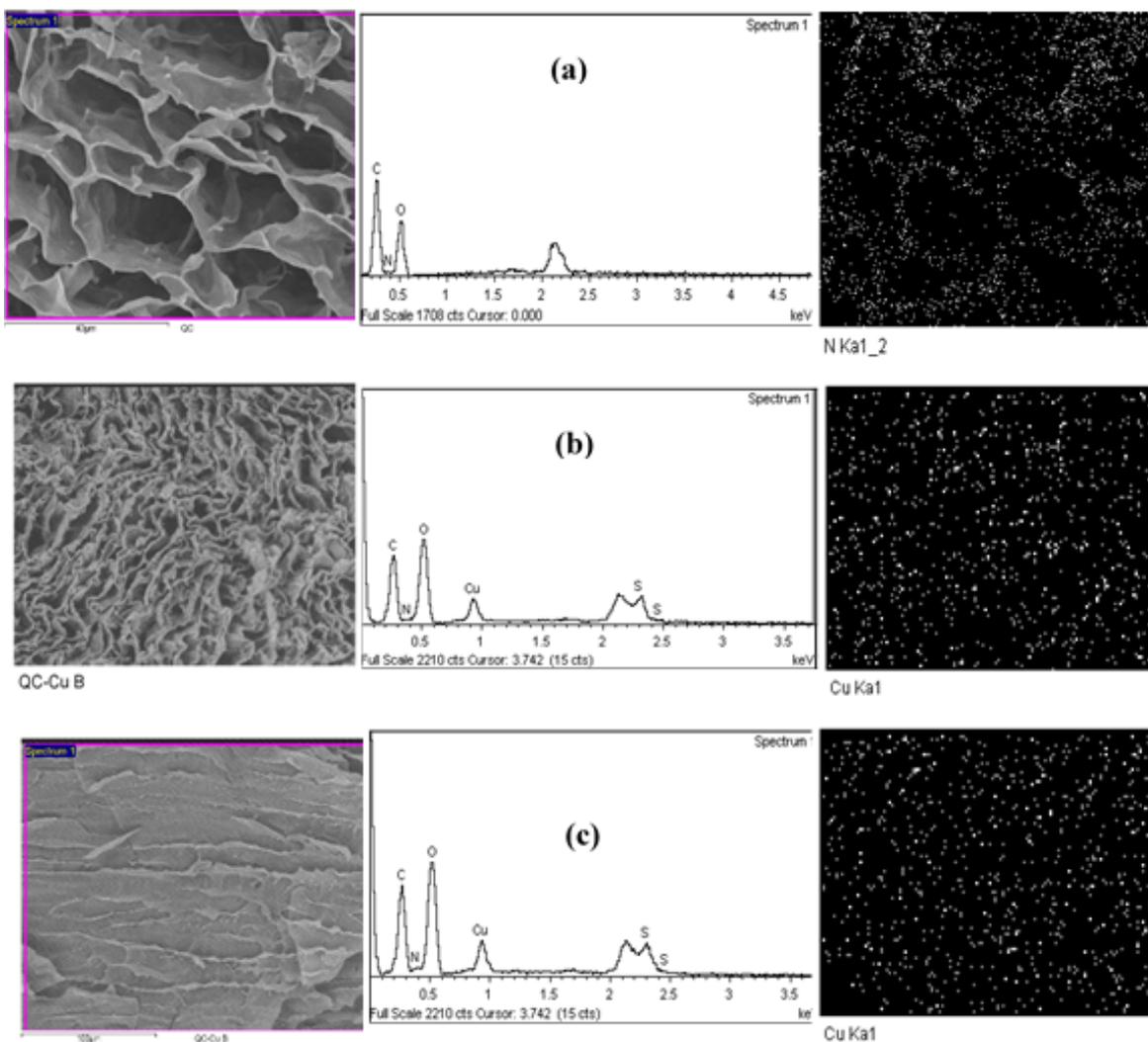


Fig. 2. Variación de la capacidad de adsorción con la concentración inicial de Cu^{2+} .

Resultados similares observaron Li y Bai (2005), Li y col (2012) y Flores-Alamo y col (2015). Al variar la temperatura se observa que el comportamiento de la capacidad de adsorción con la concentración inicial fue similar.

Los parámetros de estos modelos de isothermas se presentan en la Tabla 2. Sobre la base del coeficiente de determinación que se observan en esta tabla, el modelo que mejor describe los datos experimentales es el modelo de Sips. El valor de q_{max} que representa la adsorción máxima en monocapa de los iones Cu^{2+} basado en la isoterma de Langmuir fue 185, 186 y 192 mg/g a 30, 40 y 50 °C respectivamente.

Los valores de R_L calculados con la Ec. (8) para las isothermas de adsorción de Cu^{2+} a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 3. Los resultados

muestran valores de R_L entre 0 y 1 lo cual indica que el proceso de adsorción del Cu^{2+} fue favorable (Vimonses y col., 2009; Foo y col., 2010; Kayranli, 2011; Mandala y col., 2013; El ouardi y col., 2014).

Los resultados de las isothermas de adsorción muestran un mejor ajuste al modelo Sips. Se considera que la ecuación de Sips, podría dar un ajuste más preciso sobre un rango de concentración más amplio que las ecuaciones estándar de Langmuir y Freundlich y puede resultar en una predicción más precisa de la cantidad de ion metálico Cu^{2+} adsorbido en la concentración de saturación de la isoterma de Langmuir sobre un adsorbente como el criogel Q-C que podría considerarse heterogéneo debido a que el

Tabla 2. Constantes de las isoterma de adsorción de Cu^{2+} en el criogel Q-C.

T (°C)	Modelo de isoterma									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_{max}	b	r	K_F	n	r	q_{max}	K_{LF}	n_{LF}	r
30	185	0.19	0.994	44.5	3.2	0.956	199.5	0.145	0.799	0.997
40	186	0.17	0.990	42.08	3.1	0.917	187	0.171	0.986	0.990
50	192	0.08	0.959	29.01	2.54	0.868	167.6	0.119	1.902	0.982

Tabla 3. Valores de R_L basados en la ecuación de Langmuir.

T°C	R_L	
	Mínimo	Máximo
30	0.025	0.68
40	0.028	0.7
50	0.057	0.83

valor de n es mayor o cercano 1 (Cheung y col., 2001; Tedds y col., 2011).

Algunos estudios en los que se han utilizado materiales sintetizados a partir del quitosano, como por ejemplo, Li y Bai (2005) que utilizó esferas de hidrogel de quitosano-celulosa, Li y col (2012) que utilizaron una espuma de quitosano, Modrzejewska (2013) que utilizó un hidrogel de quitosano y Flores-Alamo y col (2015) que utilizaron esferas de quitosano con poli-(vinil alcohol), reportaron una q_{max} basada en el modelo de Langmuir de 0.84, 1.81, 3.20 y 4.67 mmol/g respectivamente, mientras que el criogel Q-C (presente estudio) alcanzó una q_{max} de 3.03 mmol/g. Es importante destacar que en los estudios mencionados, el quitosano utilizado tiene un grado de desacetilación mayor a 84% mientras que el utilizado en el presente trabajo es del 67%, está característica del quitosano está relacionada con la disponibilidad de grupos amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$) como sitios activos para la adsorción de iones divalentes (Nghah y Fainathan, 2010; Mandala y col., 2013; Modrzejewska, 2013).

4.3 Caracterización del biosorbente

4.3.1. Estudio mediante microscopia electrónica de barrido

La Figura 3 muestra las micrográficas SEM-EDS de los criogeles macroporosos Q-C antes y después de la adsorción del ion metálico. El espectro EDS de la superficie del criogel Q-C confirmó la existencia de carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre antes de la adsorción del metal (ver Fig. 3a).

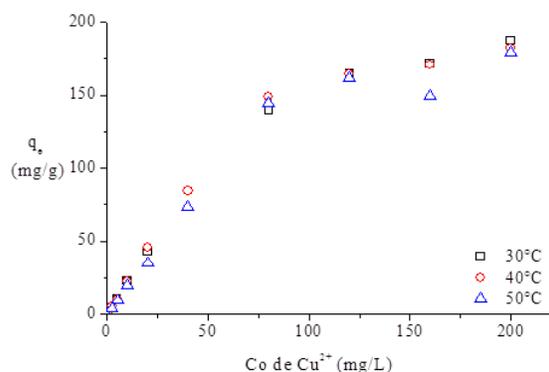


Figura 3. Imagen MEB, mapa EDS y espectro EDS del criogel Q-C a). Antes de la adsorción del Cu^{2+} . Después de la adsorción del Cu^{2+} b). Superficie del corte transversal, c). Superficie del corte longitudinal.

Después de la adsorción del metal el corte transversal (ver Fig. 3b) y corte longitudinal (ver Fig. 3c) del criogel y sobre la base de los espectros EDS se confirmaron la presencia del cobre sobre la superficie del criogel Q-C. El mapa EDS mostró una distribución homogénea tanto del nitrógeno (sitios activos para la adsorción del metal) (ver Fig. 3a) como del cobre en la superficie del criogel Q-C (ver Fig. 3b y 3c). Los resultados de estos análisis evidencian la adsorción del cobre sobre la superficie del criogel Q-C, resultados que confirman lo obtenido en los experimentos de adsorción.

4.3.2. Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier

El análisis de espectroscopia infrarroja permitió identificar los grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción (Sun y col., 2009). Se realizó el análisis FTIR a) antes y b) después de la adsorción de Cu^{2+} identificando los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie del biosorbente criogel Q-C responsables de la adsorción de iones metálicos de Cu^{2+} (Li y Bai, 2005; Nghah y Fatinathan, 2010; Mandala y col., 2013).

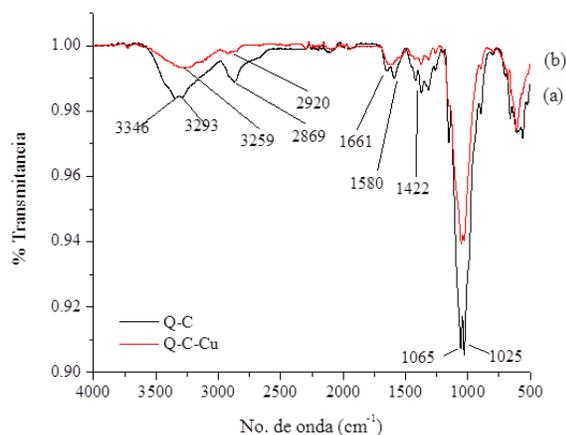


Fig. 4. Espectro FTIR-ATR antes y después de la adsorción: a) criogel Q-C. b) criogel Q-C adsorbido con Cu^{2+} .

En la Figura 4, el espectro del criogel a) Q-C muestra las vibraciones de estiramiento características de los grupos -OH y -NH en 3346 y 3293 cm^{-1} (Jin y Bai, 2002). En 2910 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento ancha débil del grupo -CH₂ (Jin y Bai, 2002). En 1661 cm^{-1} se aprecia la banda de flexión de los grupos -NH y -NH₂ (Mandala y col., 2013; Jin y Bai, 2002), y en 1642 y de 1580 a 1422 cm^{-1} se observa el estiramiento de C-N y la deformación de -NH (Li y Bai 2005; Mandala y col., 2013). Las bandas de estiramiento de -C-O-C y C-N se observan en 1065 y 1025 cm^{-1} (Mandala y col., 2013; Jin y Bai, 2002). Este análisis mostró cambios significativos en los números de onda 3259 , 2920 y 1065 cm^{-1} , estrechamente relacionados a las bandas de estiramiento del grupo -NH, y en los números de onda 1641 , 1588 , 1420 y 1025 cm^{-1} , relacionados con las bandas de flexión del grupo -NH, y al estiramiento C-N y deformación -NH, indicando que los grupos -NH₂ están directamente involucrados en la adsorción del ion Cu^{2+} , la adsorción del ion metálico, afectó los enlaces relacionados con los átomos de nitrógeno, de tal manera que los átomos de nitrógeno podrían ser los principales sitios de unión para el ion (Ngha y Fainathan, 2010). Así mismo, el cambio en la intensidad a 1065 cm^{-1} sugiere que los átomos de oxígeno en los grupos hidroxilo también están implicados en el proceso de adsorción (Li y Bai, 2005). Este análisis sugiere que la adsorción de iones de Cu^{2+} en el criogel Q-C se lleva a cabo a través de la formación de complejos con átomos de nitrógeno de los grupos amino y los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo.

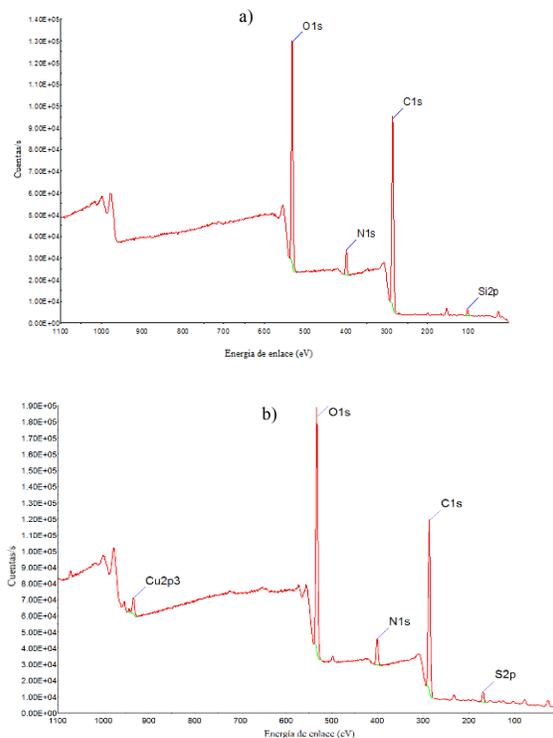


Fig. 5. Espectro XPS de amplia exploración del criogel Q-C. a) Antes de la adsorción y b). Después de la adsorción del Cu^{2+} .

Resultados similares se reportaron en trabajos relacionados con la adsorción de metales de soluciones acuosas utilizando compuestos de quitosano-celulosa (Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009) y compuestos de quitosano (Jin y Bai, 2002; Ngha y Fainathan, 2010; Mandala y col., 2013).

4.3.3. Análisis XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) aporta información de las energías de enlace del C, O y N en la superficie del criogel Q-C y su quelato metálico (Jin y Bai, 2002; Varma y col., 2004; Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009; Vázquez y col., 2009; Modrzejewska, 2013). Los criogeles Q-C fueron analizados a) antes y b) después de la adsorción del ion Cu^{2+} . En la Figura 5 se muestra el espectro a) criogel Q-C el cual muestra tres picos principales localizados a 286.42 , 407.58 y 532.92 eV, correspondiendo al carbono elemental, al nitrógeno y al oxígeno respectivamente (Vázquez y col., 2009). El espectro del criogel b) Q-C- Cu^{2+} mostró la presencia del Cu^{2+} después del proceso de adsorción; en la energía de enlace 935.9 eV; que corresponde a $\text{Cu}2p_{3/2}$ (Li y Bai, 2005; Vázquez y col., 2009).

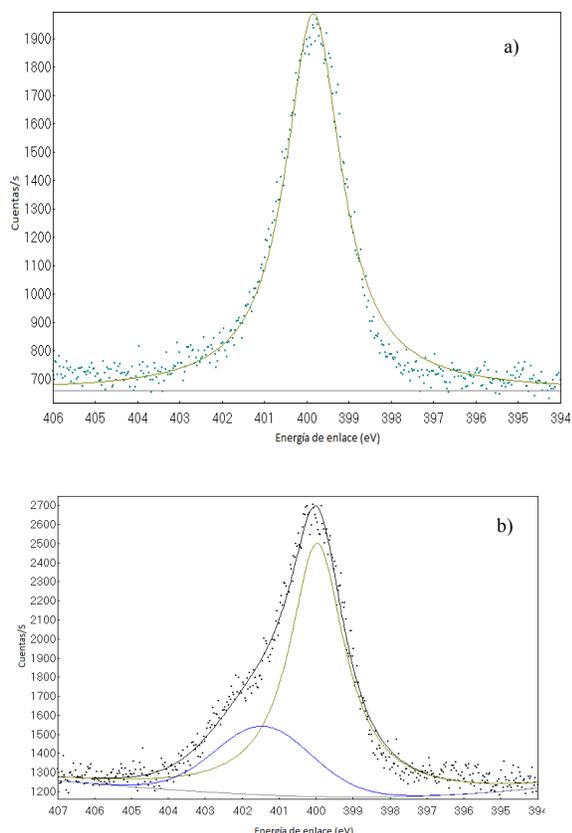


Fig. 6. Deconvolución del espectro a).N1s, b). Cu2p3/2 Cu²⁺.

La presencia de esta banda es representativa del estado de oxidación +2 para el orbital 2p_{3/2} (Li y Bai, 2005), por lo que los picos en la energía de enlace 935.9 y 956.02 eV proporcionan evidencia de que el Cu²⁺ fue adsorbido en la superficie del criogel Q-C.

La Figura 6 muestra la deconvolución del espectro N1s en sus componentes individuales para las muestras a). Q-C y b). Q-C-Cu²⁺. En el caso del criogel Q-C sólo hay un pico en 399.8 eV atribuido al átomo de nitrógeno en el grupo amino -NH₂ en la superficie del criogel Q-C (Li y Bai, 2005; Jin y Bai 2002). Después de la adsorción de cobre (ver Fig. 2b), se observó un nuevo pico en la energía de enlace 401.4 eV, esto se atribuye a la formación del complejo R-NH₂Cu²⁺ en el que un par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno fue donado para la unión compartida entre el nitrógeno y el Cu²⁺ (Li y Bai, 2005). Los cambios mostrados de las interacciones del cobre con los grupos funcionales -NH₂ del criogel Q-C, corroboran que los iones del Cu²⁺ están unidos a los grupos amino del criogel Q-C (Jin y Bai, 2002; Varma y col., 2004; Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009).

El análisis de XPS coincide con lo reportado

por otros grupos de investigación (Jin y Bai, 2002; Rhazi y col., 2002; Varma y col., 2004; Debbaudt y col., 2004; Li y Bai, 2005; Sun y col., 2009; Modrzejewska, 2013). Debbaudt y Modrzejewska sugieren la existencia de dos complejos: un modelo de “puente” y un modelo “gota colgando”. En el modelo de puente, iones de metal se unen a varios grupos amino de la misma cadena o diferentes cadenas. En el modelo de gota colgando, los iones metálicos se unen a un grupo amino. Rhazi y col., (2002), sugieren que la unión del metal se puede dar a través de dos complejos estables dependientes del pH: [Cu (-NH₂)₂]²⁺, 2OH, H₂O desde pH 5.3 hasta 5.8 y [Cu (-NH₂)₂]²⁺, 2OH para pH superior a 5.8.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio indican que el material macroporoso aquí presentado “criogel Q-C” tiene características potenciales para ser utilizado en aplicaciones ambientales; tales como la remoción de metales divalentes que se encuentren en medios acuosos; así como contribuir al mejoramiento del medio ambiente y a la salud del hombre al reducir la carga de estos contaminantes en los cuerpos de agua. La adsorción del ion Cu²⁺ se incrementa con el tiempo de adsorción y la concentración inicial. La cinética de adsorción del Cu²⁺ en el criogel Q-C sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden y la ecuación de Elovich, lo que sugiere que el paso determinante de la velocidad de adsorción es la quimisorción. Los datos de equilibrio fueron mejor descritos por el modelo de Sips, lo cual sugiere que la remoción del Cu²⁺ es por reacción química sobre una superficie heterogénea. La capacidad máxima de adsorción fue de 185, 186, y 192 mg/g a 30, 40 y 50 °C respectivamente; por lo tanto el criogel Q-C es eficiente y puede competir con otros adsorbentes en la remoción de metales disueltos en medios acuosos.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la DGEST por el soporte financiero a través del proyecto ID: 2342.09-P, al CONACYT por la beca otorgada al primer autor. También al Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Toluca, al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y a la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. A la M. C. Alejandra Núñez Pineda y a la M. C. Lizbeth Triana por su ayuda en el análisis

FTIR-ATR.

Nomenclatura

C_e	concentración en el equilibrio de los iones del adsorbato en solución (mg/L)
C_0	concentración inicial del adsorbato (mg/L)
k_1	constante de velocidad de pseudo-primer-orden (1/min)
K_2	constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo-orden (g/mg.min)
K_f	constante de Freundlich indica la capacidad de adsorción (mg/g)
K_L	constante de Langmuir (L/mg)
K_{LF}	constante de la isoterma de SIPS (L/mg)
n_f	constante de Freundlich indica intensidad
n_{LF}	constante de la isoterma de SIPS
q_e	capacidades de adsorción en el equilibrio (mg/g)
q_t	capacidades de adsorción en el tiempo t (mg/g)
q_{max}	cantidad de iones del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (mg/g)
R_L	factor de separación o parámetro de equilibrio
t	tiempo en minutos
α	velocidad inicial de adsorción (constante de Elovich) (mg/g.min)
β	constante de desorción (constante de Elovich) (g/mg)

Referencias

Aguilar, H.G. (1985). *Adsorción y Catálisis*. Primera edición. Universidad Autónoma de Puebla. México.

Babu, D. J., Kumar, P. Y., King.P. (2014). Kinetic and thermodynamic studies for cadmium (II) biosorption from aqueous solutions using sea urchin test. *International Journal of ChemTech Research* 6, 5535-5545.

Cheung, C. W., J. F. Porter and G. McKay. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 35, 605-612.

Debbaudt, A. L., M. L. Ferreira and M. E. Gschaidler. (2004). Theoretical and experimental study of M^{2+} adsorption on biopolymers. III. Comparative Kinetic Pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers* 56, 321-332.

El ouardi, M., Qourzal, S., Alahiane S., Sakr F., Assabbane A., Douch. (2014). Agadir clay materials as a new adsorbent to remove cationic and anionic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* 3, 72-87.

Flores-Alamo, N., J. Solache-Ríos M., Gómez-Espinosa R. M., García-Gaitán B. (2015). Estudio de adsorción competitiva de cobre y zinc en solución acuosa utilizando Q/PVA/EGDE. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 801-811.

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

García-González, R., Zavala-Arce, R. E., Ávila-Pérez, P., García-Gaitán, B., González-Chávez, J. L., Muro-Urista, C., Luna-Bárceñas, G. (2014). Synthesis and characterization of a cryogel from chitosan and cellulose. *AFINIDAD* 71, 228-233.

Gerente, C., Lee V., Le Cloirec P., McKay G. (2007). Application of Chitosan for removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and model review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 41-127.

Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., Zarghan, A. (2012). Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science* 258, 7732-7743.

Guibal, E., Larkin, A., Vincent, T., Tobin, J. M. (1999). Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 4011-4022.

Hernández-Hernández, K. A., Solache-Ríos, M., Díaz-Nava, M. C. (2013). Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. *Water, Air, & Soil Pollution* 224, 1-11.

Hernández, V. M. D., López M. S. (2011). Enfermedad de Wilson. *Revista del Laboratorio Clínico* 4, 102-111.

- Ho, Y. S. y McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Transactions of the Institute of Chemical Engineering* 76B, 189-232.
- Ho, Y., Huang, C., Huang, H. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* 37, 1421-1430.
- Jiménez, B. (2005). *La contaminación ambiental en México*. Primera edición. Editorial Limusa. México.
- Jin, L., Bai R. (2002). Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir* 18, 9765-9770.
- Karthik, R., Meenakshi, S. (2015). Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal* 263, 168-177.
- Kayranli, B. (2011). Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 173, 782-791.
- Kildeeva, N. R., Veleshko, I. E., Vladimirov, L. V., Nikonorov, V. V., Lozinskii, V. I., Ivanov, R. V., Mikhailov, S. N. (2012). Modification of chitosan cryogels by pyridoxal phosphate to improve sorption capacity. *Fibre Chemistry* 43, 426-432.
- Kudaibergenov, S., Adilov, Zh., Berillo, D., Tatykhanova, G., Sadakbaeva, Zh., Abdullin, Kh., Galaev, I. (2012). Novel macroporous amphoteric gels: Preparation and characterization. *Express Polymer Letters* 6, 346-353.
- Li, N., Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology* 42, 237-247.
- Li, X., Li, Y., Zhang, S., Ye, Z. (2012). Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly (vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 183, 88-97.
- Lima, I. S., Lazarin, A. M., Airoidi, C. (2005). Favorable chitosan/cellulose film combinations for copper removal from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules* 36, 79-83.
- Liu, L., Liu, J., Li, H., Zhang, H., Liu, J., Zhang, H. (2012). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead (ii) biosorption on sesame leaf. *BioResources* 7, 3555-3572.
- Loo, S.-L., Krantz, W. B., Lim, T.-T., Fane, A. G., Hu, X. (2013). Design and synthesis of ice-templated PSA cryogels for water purification: towards tailored morphology and properties. *Soft Matter* 9, 224-234.
- Madala, S., Nadavala, S. K., Vudagandla, S., Boddu, V. M., Abburi, K. (2013). Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent. *Arabian Journal of Chemistry* 1878-5352.
- Masoud, S. S., Anvaripour B., Motavassel M., Jadidi N. (2013). Comparative cadmium adsorption from water by nanochitosan and chitosan. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* 2, 145-148.
- Modrzejewska, Z. (2013). Sorption mechanism of copper in chitosan hydrogel. *Reactive and Functional Polymers* 73, 719-729.
- Ngah, W., Fatinathan, S. (2010). Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* 91, 958-969.
- Pinzón-Bedoya, M. L., Vera V. L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna* 76, 95-106.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10, 716-724.
- Ramesh, S. T., Rameshbabu, N., Gandhimathi, R., Srikanth Kumar, M., Nidheesh, P. V. (2013). Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. *Applied Water Science* 3, 105-113.

- Rhazi, M., Desbrières, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A., El Meray, M. (2002). Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan: Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal* 38, 1523-1530.
- Salazar-Leyva, J.A., Lizardi-Mendoza, J., Ramírez-Suarez, J.C., García-Sánchez, G., Ezquerra-Brauer, J.M., Valenzuela-Soto, E.M., Carvallo-Ruiz, M.G., Lugo-Sánchez, M.E., Pacheco-Aguilar, R. (2014). Utilización de materiales a base de quitina y quitosano en la inmovilización de proteasas: efectos en su estabilización y aplicaciones. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 129-150.
- Stefanescu, C., Daly, W. H., Negulescu, I. I. (2012). Biocomposite films prepared from ionic liquid solutions of chitosan and cellulose. *Carbohydrate Polymers* 87, 435-443.
- Sotelo-Boyás, M.E., Valverde-Aguilar, D., Plascencia-Jatomea, M., Correa-Pacheco, Z.N., Jiménez-Aparicio, A., Solorza-Feria, J., Barrera-Necha, L., Bautista-Baños, S. (2015). Characterization of chitosan nanoparticles added with essential oils. *In vitro* effect on *Pectobacterium carotovorum*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 589-599.
- Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., Li, D. (2009). Chitosan (chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption. *AIChE Journal* 55, 2062-2069.
- Tedds, S., Walton, A., Broom, D. P., Book, D. (2011). Characterization of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discussions* 151, 75-94.
- Twu, Y.-K., Huang, H.-I., Chang, S.-Y., Wang, S.-L. (2003). Preparation and sorption activity of chitosan/cellulose blend beads. *Carbohydrate Polymers* 54, 425-430.
- Varma, A. J., Deshpande, S. V., Kennedy, J. F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers* 55, 77-93.
- Vázquez, M. O., Herrera, V. S., Gómez, C., Gómez-Salazar, S., Rodrigue, D., González-Núñez, R., Herrera-Gomez, A. (2009). Postconsumer high-density polyethylene/agave fiber foamed composites coated with chitosan for the removal of heavy metals. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 2971-2980.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal* 148, 354-364.
- Wang, X., Min, B. (2008). Cadmium sorption properties of poly (vinyl alcohol)/hydroxyapatite cryogels: II. Effects of operating parameters. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 45, 17-22.
- Weber, T. W., Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* 20, 228-238.
- Zhong, Q.-Q., Yue, Q.-Y., Li, Q., Gao, B.-Y., Xu, X. (2014). Removal of Cu(II) and Cr(VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose-rich biomass. *Carbohydrate Polymers* 111, 788-796.
- Zhou, Y., Zhang, L., Fu, S., Zheng, L., Zhan, H. (2012). Adsorption behavior of Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solutions on cellulose-based hydrogels. *BioResources* 7, 2752-2765.