



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE Zn(II) Y Cu(II)
MEDIANTE ESFERAS DEL HIDROGEL
QUITOSANO-PVA” EN SISTEMAS POR LOTE Y
CONTINUO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

NICOLÁS FLORES ALAMO

ASESORES

Dra. Rosa Maria Gómez Espinosa (UAEM)

Dra. Beatriz García Gaitán (ITT)

Dr. Marcos José Solache Rios (ININ)



TOLUCA MÉXICO, FEBRERO DE 2016

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	
INDICE DE FIGURAS Y TABLAS	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Adsorción	2
1.2. Quitosano	3
1.3. Modificaciones físicas y químicas del quitosano	4
1.4. Metales pesados	6
2. METODOLOGÍA	8
2.1. Síntesis y caracterización del material adsorbente	8
2.1.2. Caracterización del adsorbente	8
2.1.3. Punto de carga cero (pH-ZPC)	9
2.1.4. Estabilidad del Q/PVA/EGDE en soluciones ácidas	9
2.1.5. Influencia de la relación Q/PVA sobre la capacidad de adsorción del material	10
2.1.6. Efecto del pH de la solución de Cu (II) y Zn (II) sobre la capacidad de adsorción del adsorbente	10
2.2. Experimentos de adsorción de Cu (II) y Zn (II) por lotes	11
2.2.1. Cinéticas mono y bicomponente (competitiva)	11
2.2.2. Isotermas mono y bicomponente (competitiva)	12
2.2.3. Termodinámica de adsorción de Cu(II) y Zn(II)	13
2.3. Experimentos de adsorción en columna	14
2.3.1. Modelo de Thomas	14
2.3.2. Modelo de Yoon y Nelson	15
2.3.3. Modelo de Adams-Bohart	15
2.3.4. Modelo de BDST	16
2.4. Regeneración del material adsorbente; pruebas por lotes	16
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
3.1. Caracterización del material adsorbente	18
3.2. Punto de carga cero (pH-ZPC)	22
3.3. Estabilidad del Q/PVA/EGDE en soluciones ácidas	22
3.4. Efecto de la relación Q/PVA sobre la capacidad de adsorción del material	23

3.5.	Efecto del pH de la solución de Cu (II) y Zn (II) sobre la capacidad de adsorción del adsorbente	24
3.6.	Experimentos de adsorción de Cu (II) y Zn (II) por lotes	25
3.6.1.	Cinéticas mono y bicomponente (competitiva)	25
3.6.2.	Isotermas mono y bicomponente (competitiva)	27
3.6.3.	Termodinámica de adsorción de Cu(II) y Zn(II)	32
3.7.	Experimentos de adsorción en columna	35
3.8.	Regeneración del material adsorbente: pruebas en lotes	37
4.	CONCLUSIONES	41
5.	FUENTES DE CONSULTA	43

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de celulosa, quitina y quitosano.	2
Figura 2. Estructura propuesta para la mezcla de Q/PVA.	5
Figura 3. Micrografías de la superficie externa e interna del Q/PVA/EGDE.	18
Figura 4. Espectros IR para el Q/PVA/EGDE antes y después de la adsorción de Cu (II) y/o Zn (II).	20
Figura 5. Espectro Raman de Q/PVA/EGDE-Cu (II).	21
Figura 6. Difractograma del Q/PVA/EGDE.	21
Figura 7. Punto de cero de carga del Q/PVA/EGDE.	22
Figura 8. Efecto del pH sobre la adsorción de Cu (II) y Zn (II).	24
Figura 9. Cinética de adsorción monocomponente (a) y bicomponente (b).	26
Figura 10. Ajuste de los datos de equilibrio a los modelos de Langmuir y Freundlich.	28
Figura 11. Isotermas de adsorción de Cu (II) (a) y de Zn (II) (b) ajustadas con el modelo de Dubinin-Raushkevich.	30
Figura 12. Isotermas de adsorción Cu (II)/Zn (II) en competencia: (a) concentración de Cu (II) variable, (b) concentración de Zn (II) variable.	31
Figura 13. Cinéticas (a) de Cu (II) e isotermas (b) de Zn (II) a varia temperaturas.	33
Figura 14. Curvas de ruptura para la adsorción de Cu (II).	35
Figura 15. Curvas de ruptura para la adsorción de Zn (II).	36
Figura 16. Perfil de concentración de Cu (II) en el equilibrio en Q/PVA/EGDE después de ser regenerado.	39
Figura 17. Perfil de concentración de Cu (II) en el equilibrio en Q/PVA/EGDE después de ser regenerado.	39

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ranking de prioridad de metales de interés ambiental.	3
Tabla 2. Estabilidad del Ch/PVA/EGDE en soluciones ácidas.	23
Tabla 3. Relación entre la capacidad de adsorción y la proporción de Q/PVA.	23
Tabla 4. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II) y Zn (II).	27
Tabla 5. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II)/Zn (II) solución bicomponente.	27
Tabla 6. Constantes de ajuste de los modelos de isothermas monocomponente.	29
Tabla 7. Constantes de ajuste de los modelos de isothermas con soluciones bicomponente.	32
Tabla 8. Termodinámica de adsorción de Cu (II).	34
Tabla 9. Termodinámica de adsorción de Zn (II).	34
Tabla 10. Parámetros y constantes de ajuste del modelo de Thomas y Yoon-Nelson.	37
Tabla 11. Concentración en el equilibrio de Cu (II) y Zn (II) después de cada ciclo de regeneración.	38
Tabla 12. Concentración de cada ion en el equilibrio después de cada regeneración	40

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron hidrogeles quitosano-poli(vinil alcohol) entrecruzados con etilenglicol diglicidil éter (Q/EGDE/PVA), en proporciones de Q/PVA de 35/65, 50/50 y 65/35 % en peso y mediante pruebas de adsorción se determinó que la mejor capacidad de adsorción para Cu (II) y Zn (II) se obtuvo con la proporción 35/65 % en peso. Se caracterizó el adsorbente mediante FT-IR, SEM-EDS y XRD, además se determinó el pH del punto cero de carga (pH-ZPC) que fue de 7.5. A partir de pruebas de adsorción con cada metal, se determinó que a un pH inicial de 5 en las soluciones, se obtuvo la mayor capacidad de adsorción.

Los resultados muestran que la selectividad del material por el Cu (II) es mayor que por el Zn (II) y que tiene buen potencial para remover Cu (II) en solución acuosa inclusive en presencia de iones Zn (II), lo cual mejoró la capacidad de adsorción de Cu (II).

Se calcularon los parámetros termodinámicos, ΔH , ΔS y ΔG , a partir de los resultados de las cinéticas e isothermas de adsorción a temperaturas de 25, 35, 45 y 55°C para Cu (II) y Zn (II), respectivamente. Para ambos iones, los procesos de adsorción fueron endotérmicos ($\Delta H_{\text{Cu (II)}}$ 28.6 ± 1.8 y $\Delta H_{\text{Zn (II)}}$ 39.5 ± 4.8 kJ/mol), y se corroboró que el proceso de adsorción predominante fue fisorción, y la tendencia negativa de las ΔG respecto al aumento de la temperatura mostró que los procesos ocurrieron espontáneamente.

También, se realizaron pruebas de adsorción en continuo, utilizando una columna de vidrio. Con esto se observó la influencia que tiene la altura del lecho y el flujo de alimentación de la solución en el tiempo de utilidad del adsorbente.

La capacidad de regeneración del hidrogel, fue estudiada mediante pruebas por lotes, utilizando como agentes regenerantes soluciones de HCl, HNO₃ y EDTA ajustadas a pH de 2, 3 y 4. Los experimentos se realizaron a 4 tiempos; 0.5, 1, 3 y 10 h, con esto se determinó que 30 min fueron suficientes para regenerar el material. Además se realizaron 4 ciclos de saturación-regeneración que permitieron observar una disminución de la capacidad de adsorción del material después de la cuarta saturación con cada ion en lote.

ABSTRACT

In the present work the hydrogels chitosan-poly (vinyl alcohol) crosslinked with ethylene glycol diglycidyl ether (Q / EGDE / PVA), in proportions of Q / PVA 35/65, 50/50 and 65/35 wt% were synthesized. Adsorption tests determined that the best adsorption capacity for Cu (II) and Zn (II) was obtained with 35/65 wt% ratio. The adsorbent was characterized by FT-IR, SEM-EDS and XRD, and pH zero point of charge (ZPC pH) of 7.5 was determined. Adsorption tests with each metal ion determined that with the initial pH of 5 in the solutions, the most adsorption capacity was obtained.

The results show that the selectivity of the material for Cu (II) is greater than the Zn (II), and has good potential to remove Cu (II) in aqueous solution, even in the presence of Zn (II) ions, which improves the absorption capacity of Cu (II).

Thermodynamic parameters, ΔH , ΔS and ΔG were calculated from the results of the kinetics and adsorption isotherms at temperatures of 25, 35, 45 and 55 ° C for Cu (II) and Zn (II), respectively. Endothermic behaviour were showed for both ions ($\Delta H_{Cu(II)}$ and 28.6 ± 1.8 $\Delta H_{Zn(II)}$ 39.5 ± 4.8 kJ / mol). The physisorption process was predominant, and the negative trend of ΔG was related to the temperature rise, show that the process occurred naturally.

Adsorption tests were also carried continuously, using a glass column. The influence of bed height, and feed rate of the solution at the time of use of the adsorbent was observed.

The regenerative capacity of the hydrogel was studied using batch tests, using as solutions; HCl, HNO₃ and EDTA adjusted to pH 2, 3 and 4. The experiments were performed four times; 0.5, 1, 3 and 10 h, and it was determined, that 30 min was sufficient time to regenerate the material. Four cycles addition of saturation-regeneration allowed to observe a decrease in the adsorption capacity of the material.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas y los procesos naturales han contaminado y reducido la calidad del agua superficial y subterránea a nivel mundial. La contaminación se ha dado principalmente por contaminantes producto del uso de pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales provienen de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias minera, papeleras, pinturas y pigmentos, recubrimientos, metalmecánica, etc.) (Díaz de Apodaca et. al., 2007).

La contaminación por metales pesados se ha convertido en un problema serio, debido a su alto potencial toxico, que persiste incluso a bajas concentraciones. No hay que olvidar que los metales pesados son no biodegradables y que tienen tendencia a acumularse en organismos vivos debido a que éstos no pueden desecharlos por vías naturales, provocando alteración de la salud humana y de los animales, expuestos a estos metales (Crini, 2005).

Es por esto que es importante remover o reducir la concentración de los metales pesados en medios acuáticos, para esto, varios métodos y tecnologías han sido utilizados en la fuente de los efluentes contaminados con metales pesados. Estos métodos incluyen precipitación, intercambio iónico, adsorción y procesos mediante membranas. Sin embargo algunos de estos métodos tienen una desventaja económica o el tratamiento suele ser insuficiente para cumplir con las restricciones regulatorias. Además de que pueden generar subproductos peligrosos o de difícil tratamiento (Gavrilescu, 2004; Reddad et al., 2002).

También existe el proceso de coagulación y floculación en el que se usan coagulantes inorgánicos tales como el hidróxido de aluminio en el tratamiento de agua potable y residual. Los coagulantes utilizados remueven parcialmente los metales del agua, por lo que no es un método totalmente efectivo (Bell and Saunders, 2005).

Uno de los procesos que ha mostrado buenas prácticas en la remoción de metales pesados es el de adsorción, sin embargo debido a la relativa desventaja que presenta el alto costo de algunos materiales adsorbentes como el carbón activado y algunas resinas de intercambio iónico, utilizadas en el tratamiento de agua potable y residual, han conducido a la búsqueda de nuevos adsorbentes más efectivos y baratos, haciendo que

el proceso de adsorción sea más eficiente en la remoción de algunos metales pesados. La característica principal de los materiales adsorbentes debe ser su alta disponibilidad en la naturaleza o como un residuo industrial que pueda reciclarse y aprovecharse para este fin (Bailey et al. 1999).

Uno de los bioadsorbentes más utilizados como adsorbente de metales pesados es el quitosano obtenido por desacetilación alcalina de la quitina. La quitina y el quitosano son polisacáridos con estructura química similar a la celulosa, diferenciándose entre sí por la presencia o ausencia de nitrógeno (Freepons, 1991). La quitina se encuentra abundantemente en la naturaleza como material de soporte de crustáceos e insectos, es conocida como 2-acetamido-2-deoxi-β-D-glucosa. Es un material altamente insoluble y de baja reactividad química parecido a la celulosa con el grupo hidroxilo en la posición C-2 reemplazado por un grupo acetamido. Además, la quitina es un polisacárido nitrogenado blanco, duro e inelástico, y la principal fuente de contaminación de superficie en las zonas costeras. El quitosano es un derivado de la quitina *N*-desacetilado, cuya desacetilación nunca es completa (Muzzarelli, 1973; Zikakis, 1984). La estructura de la celulosa, quitina y quitosano son mostradas en la figura 1 (Ravi, 2000).

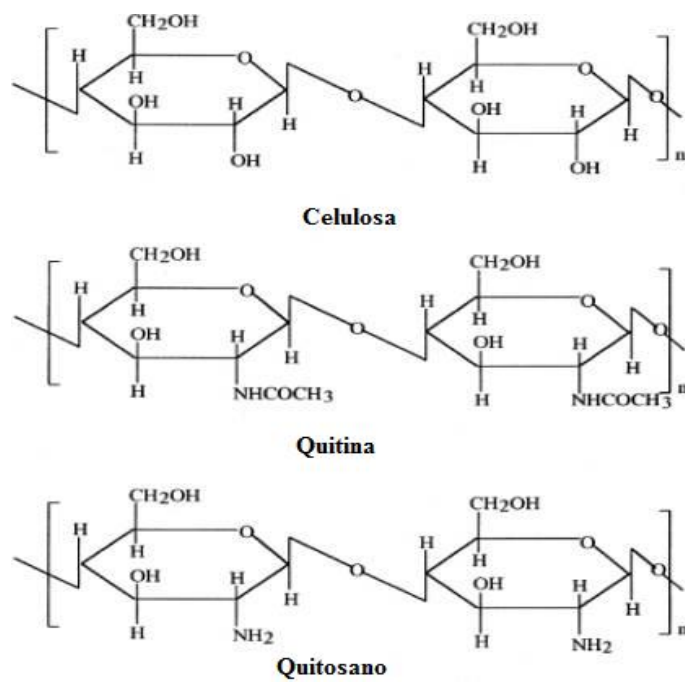


Figura 1. Estructura de celulosa, quitina y quitosano.

1.1. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase líquida o gaseosa son transferidos hacia un adsorbente comúnmente sólido, y estos quedan física o químicamente atraídos o enlazados sobre la superficie interna y externa del adsorbente (Kurniawan y Babel, 2003). La adsorción es un método efectivo, sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz para regenerar el material adsorbente agotado (saturado con iones metálicos) (Quintelas y Tavares, 2001).

El adsorbente se caracteriza por su porosidad, con poros de tamaño pequeño que dan lugar a un área superficie interna mucho mayor que la externa. Son selectivos, principalmente debido al peso molecular o polaridad propios y de los iones de metales pesados (Treybal, 1980; Martínez y Rus, 2004).

La adsorción física (fisorción) implica comúnmente enlaces entre las moléculas del adsorbato y los sitios activos (grupos funcionales) presentes en la superficie del adsorbente, mediante fuerzas de Van der Waals y electrostáticas. La composición del adsorbente, del adsorbato, el pH de la solución y la temperatura influyen sobre la rapidez de este proceso. Por otra parte, la adsorción química (quimisorción) está determinada por fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración del adsorbato (Worch, 2012).

1.2. Quitosano

El quitosano, obtenido a partir de la desacetilación de la quitina que se encuentra formando parte del exoesqueleto de crustáceos principalmente, resulta más importante que la quitina debido al alto potencial que tiene para la eliminación de metales pesados. Este potencial se debe a la presencia de grupos amino e hidroxilo en su estructura de polisacárido (Guibal, 2004; Majeti y kumar, 2000). Este polímero es biológicamente renovable, biocompatible, no tóxico y biofuncional (Malafaya et al., 2007). El grado de desacetilación, la cristalinidad y el peso molecular definen la conformación del quitosano en solución, así como sus propiedades fisicoquímicas y biológicas. El grado de desacetilación determina la fracción de grupos amino libres que pueden interactuar con los iones metálicos (Sorlier et al., 2001). Guibal, (2004) menciona que más que controlar el grado de desacetilación en el quitosano, es mejor considerar obtener el mayor número de grupos amino disponibles para remover iones metálicos, ya que

algunos de estos grupos amino están involucrados en enlaces de hidrogeno. Esto puede ser controlado por la cristalinidad residual, la cual se puede modificar mediante el proceso de preparación experimental y del origen del material. La disolución de quitosano (soluble en la mayoría de ácidos minerales y orgánicos) seguida de un proceso de coagulación, y un secado en frío son métodos usados para disminuir la cristalinidad del quitosano. Por otra parte, el peso del polímero puede controlar la solubilidad del quitosano, la cual ocurre por la protonación del grupo $-NH_2$ en la posición C-2 de la unidad D-glucosamina repetida (Rinaudo, 2006).

El quitosano puede ser modificado química o físicamente para mejorar la reactividad del polímero y lograr aumentar su cinética y capacidad de adsorción (Guibal, 2004).

1.3. Modificaciones físicas y químicas del quitosano

Varias técnicas han sido utilizadas para modificar físicamente el quitosano y con esto condicionar la forma del polímero, como polvo, nanopartículas y geles, estos últimos como perlas, membranas, esponjas, panales, etc.

Varios estudios han mostrado que el tamaño de la partícula es determinante en la capacidad de adsorción. Un tamaño de partícula pequeño disminuye la cristalinidad del material y mejora la capacidad de remoción del adsorbente (Qi y Xu, 2004). Guibal, (2004), observó que a consecuencia de la resistencia intrapartícula en el proceso de transferencia de masa, es necesario un tamaño pequeño de partícula. Sin embargo esto tiene limitaciones hidrodinámicas cuando se requiere utilizar el material en un proceso continuo (columna empacada) debido al arrastre del adsorbente con el flujo del fluido que atraviesa la columna. De aquí la importancia de utilizar quitosano en forma de geles para mejorar la difusión y la hidrodinámica, a pesar de la disminución en la capacidad de remoción del adsorbente.

Recientemente, la mezcla de polímeros ha sido reportado como un proceso que mejora las propiedades físicas del adsorbente cuando se trata de aplicaciones prácticas (Wan Nghah et al., 2004). La mezcla de quitosano con PVA (poli(vinil) alcohol) ha sido reportada como una buena opción para mejorar las propiedades mecánicas y químicas del material (Wu et al., 2002). El PVA es un polímero sintético no tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable que ofrece buena resistencia tensil y flexibilidad. Algunas de sus aplicaciones han sido en el campo de la biomédica y la bioquímica. Por otra parte, también ha sido utilizado para remover plomo en solución acuosa. Sin

embargo, la mezcla de quitosano/PVA ha sido raramente estudiada (Wan Ngah et al., 2004). La estructura propuesta por Jin y Bai (2002) que muestra la interacción entre el Q/PVA (perlas) se presenta en la figura 2.

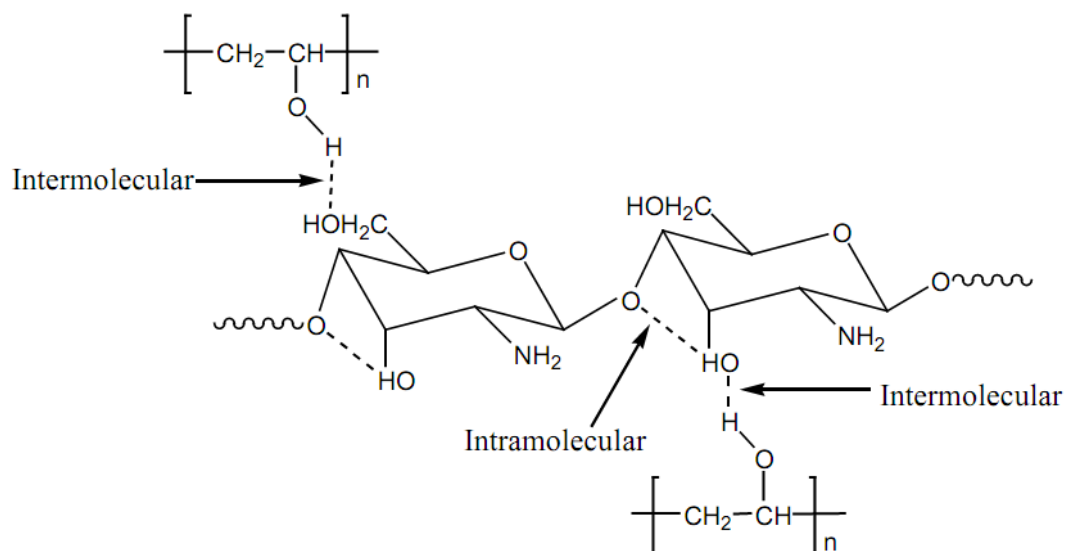


Figura 2. Estructura propuesta para la mezcla de Q/PVA.

Las modificaciones químicas que se le practican al quitosano se encaminan principalmente a mejorar las propiedades de adsorción y cambiar la solubilidad del quitosano en agua o en medio ácido. Esto incluye reacciones de sustitución, depolimerización (química, física y enzimática) y elongación de la cadena polimérica (entrecruzamiento, injertos, copolimerización y redes poliméricas) (Harish Prashanth and Tharanathan, 2007).

Las reacciones de entrecruzamiento mejoran la resistencia mecánica y química. Algunos agentes entrecruzantes comunes como el glutaraldehído, la epíclorhidrina y el etilenglicol diglicidil éter (EGDE) han sido utilizados para entrecruzar perlas de quitosano. Además, estas reacciones incrementan la estabilidad química y térmica del material. Su desventaja es que disminuyen la capacidad de adsorción (Wan Ngah et al., 2004).

Actualmente, es ampliamente conocido que los grupos amino presentes en el quitosano pueden formar complejos con ciertos iones. Los grupos hidroxilo, especialmente en la posición C3 pueden contribuir a la adsorción (Guibal, 2004). Rinaudo en el (2006) reporto que la afinidad del quitosano por algunos cationes con base en su selectividad tiene el siguiente orden: $\text{Cu}^{+2} >> \text{Hg}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} \sim \text{Ca}^{+2}$, y $\text{Eu}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{Cr}^{+3} \sim \text{Pr}^{+3}$.

1.4. Metales pesados

Un metal pesado puede considerarse como aquel elemento químico con una densidad por arriba de 5 g/cm³. Son tóxicos, aun en bajas concentraciones. A pesar de que son componentes naturales en el planeta, su concentración en medios acuáticos ha aumentado debido a las actividades mineras e industriales, además de los procesos geotérmicos.

Volenski (2001), presentó un resumen (Tabla 1) de los metales pesados cuya remoción o recuperación son de interés. Esta lista de metales los clasificó en base a 3 factores de riesgo: 1) riesgo ambiental, 2) rapidez de agotamiento, y 3) los factores 1 y 2 combinados.

Tabla 1. Ranking de prioridad de metales de interés ambiental.

Prioridad relativa	Riesgo ambiental	Agotamiento de reserva	Combinación de los dos factores
Alta	Cd	Cd	Cd
	Pb	Pb	Pb
	Hg	Hg	Hg
	-	Zn	Zn
Media	-	Al	-
	Cr	-	-
	Co	Co	Co
	Cu	Cu	Cu
	Ni	Ni	Ni
	Zn	-	-
	Al	-	Al
Baja	-	Cr	Cr
	Fe	Fe	Fe

Los sectores industriales que más contribuyen en la contaminación del ambiente por metales son (Volenski, 2001):

- 1) Minera: cationes de Cu, Zn, Pb, Mn, U; aniones de Cr, As, Se, V, etc.
- 2) Electroplastia: Cr, Ni, Cd, Zn.
- 3) Procesamiento de metales: Cu, Zn, Mn, etc.

- 4) Plantas de potencia a base de carbón: Cu, Cd, Mn, Zn, etc.
- 5) Nuclear: U, Th, Ra, Sr, Eu, Am, etc.

Los metales pesados persisten en el medio ambiente y son sujetos a bioacumularse en la cadena alimenticia. Es bien conocido que metales pesados como Hg, Pb, Cr, Ni, Cu, Cd y Zn son capaces de acumularse en organismos vivos. Metales pesados como el Fe, Cu y Zn son esenciales como trazas en el cuerpo humano para mantener un buen metabolismo, sin embargo en altas concentraciones, estos metales pueden ser dañinos, cuya peligrosidad radica en que el cuerpo no es capaz de eliminarlos o degradarlos y tienden a acumularse en el organismo (Crini, 2005). El cobre puede ser encontrado como contaminante en alimentos como el pescado, hígado, champiñones, nueces y chocolate (Wan Ngah et al., 2004; Dalida, *et al.* 2011), en altas concentraciones puede causar anemia, daño en el hígado y riñón, además de irritación estomacal e intestinal (CIS, 1999). Las fuentes de emisión de Zn son principalmente las industrias minera y de producción o tratamiento de metales, grandes cantidades de Zn pueden ser encontradas en suelos donde las plantas lo adsorben y a su vez los animales. El Zn puede causar problemas inminentes en la salud, como calambres estomacales, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Altas concentraciones de Zn pueden dañar el páncreas y provocar desequilibrio en el metabolismo, además, puede producir arterosclerosis. La exposición prolongada a cloruro de zinc causa dificultad respiratoria (CIS, 1999).

2. METODOLOGÍA

Para la síntesis del material adsorbente se utilizó; 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 utilizó: 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.

2.1. Síntesis y caracterización del material adsorbente

Se sintetizaron perlas del material adsorbente mezclando Q y PVA, y posteriormente fueron sometidas a una reacción de entrecruzamiento con EGDE, el cual a partir de ahora se denominará Q/PVA/EGDE. Las perlas se prepararon en tres proporciones diferentes de Q/PVA. Se pesaron 3.1, 3.25 y 3.8 g de Q y se disolvieron en ácido acético (HAc) 0.4 M a 25 °C y manteniendo agitación constante durante 12 horas a 500 rpm. El PVA se disolvió al 7.7 % en peso en agua desionizada con agitación constante y a una temperatura de 70 °C por un periodo de 2 horas (500 rpm) en reflujo continuo. Las disoluciones de Q y PVA se mezclaron en proporciones de 35/65, 50/50 y 65/35 % en peso (400 rpm). La mezcla fue goteada en una solución de hidróxido de sodio 1 M usando una jeringa con aguja de 0.9 mm de diámetro interno para formar las perlas de Q/PVA, manteniendo agitación constante a 200 rpm.

Las perlas fueron sometidas a una reacción de entrecruzamiento utilizando una solución de EGDE. El pH de la solución se mantuvo en 12 durante la reacción que se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno para prevenir la degradación de las cadenas poliméricas, que ocurre en soluciones fuertemente alcalinas, se mantuvo agitación continua a una temperatura de 80°C en un baño maría durante 6 horas. Se agregó 25 mL de una solución 0.023 M de EGDE por cada 7 mL de perlas de Q/PVA medidos en una probeta graduada. Después del tiempo de reacción se atemperaron las perlas y posteriormente se lavaron con agua para eliminar el NaOH residual.

2.1.2. Caracterización del adsorbente

Se realizaron observaciones del material mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), antes y después de adsorber Cu (II). Las perlas fueron enfriadas con nitrógeno líquido, partidas y fijadas sobre cinta de aluminio para su análisis a 10 y 20 kV con un microscopio electrónico de bajo vacío de la marca JEOL JSM-590-LD. También se llevó a cabo un análisis elemental mediante energía dispersiva de rayos X (EDS) con el mismo equipo para determinar el porcentaje de C, O, N y determinar la presencia de Cu (II) en la superficie externa (S.E.) e interna (S.I.) de las perlas de Q/PVA/EGDE. Este último análisis se realizó en 5 puntos distintos en cada caso (S.E. y S.I.).

Por otra parte, se hizo un análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (TF-IR-ATR) para determinar, la presencia de los grupos funcionales (principalmente amino e hidroxilo) presentes en el Q/PVA/EGDE y los desplazamientos que sufrieron después de poner en contacto el material con una solución monocomponente de Cu (II) y Zn (II), además de una solución bicomponente de Cu (II) y Zn (II). Las muestras fueron trituradas, secadas al vacío y molidas para su análisis en un equipo Bruker modelo Tensor 27 en el rango de frecuencia de 400-4000 cm^{-1} . Para corroborar la presencia de Cu (II) o Zn (II) en el material adsorbente se realizó un análisis por espectroscopia Raman, utilizando un equipo LabRamHR 800 Jobin Yvon. Se determinó la cristalinidad del Q/PVA/EGDE utilizando un difractómetro Siemens D500 acoplado a un ánodo de cobre en un tubo de rayos X.

2.1.3. Punto de carga cero (pH-ZPC)

Se determinó el punto de carga cero (pH-ZPC) para conocer la distribución de las cargas en el Q/PVA/EGDE respecto al pH, se realizaron experimentos en solución acuosa variando el pH inicial (pH_{ini}) entre 3 y 10 (ajustándolo con soluciones 0.1 M de HNO_3 o NaOH). Se pesaron muestras de 0.5 g de perlas húmedas de Q/PVA/EGDE y fueron colocadas en frascos con 20 mL de solución de NaNO_3 0.1 M, manteniéndose agitación constante durante 24 horas a una temperatura de 25 °C, después se midió el pH final o de equilibrio (pH_{eq}) de la solución. Finalmente se graficó pH_{ini} vs ΔpH ($\text{pH}_{\text{ini}} - \text{pH}_{\text{eq}}$), donde el pH-ZPC correspondió a la intersección de la curva y el eje de las ordenadas (Hernández-Hernández, et al., 2013).

2.1.4. Estabilidad del Q/PVA/EGDE en soluciones ácidas

A través de la pérdida de peso, se estudió la degradación del adsorbente cuando éste estuvo en contacto con soluciones ácidas. La pérdida de peso se determinó después de poner en contacto 0.5 g de perlas con 20 mL de soluciones ácidas (HCl, HNO₃, H₂SO₄ y C₄H₄O₂) a pH de 1, 2 y 4, las muestras en lotes, se agitaron durante 48 h a 200 rpm y a una temperatura de 25 °C. Se observó la apariencia del material al final de los experimentos de degradación.

2.1.5. Influencia de la relación Q/PVA sobre la capacidad de adsorción del material

Para determinar la relación de Q/PVA óptima con la que se obtuvo la capacidad de adsorción más alta, se realizaron experimentos de adsorción por lotes con el material sintetizado en proporciones de Q/PVA (35/65, 50/50 y 65/35 % en peso) a dos tiempos (24 y 48 h). Se colocaron en frascos 0.5 g de perlas húmedas y 20 mL de solución acuosa (monocomponente) de Cu (II) y Zn (II) con una concentración de 20 mg/L, las muestras fueron agitadas continuamente a una temperatura de 25 °C. Se midieron las concentraciones de los iones, remanentes en las soluciones y se determinó la capacidad de adsorción del material al equilibrio (q_e) utilizando la Ec. (1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{w} \quad (1)$$

donde C_o y C_e son las concentraciones inicial y final o al equilibrio de cada ion (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y w es el peso de las perlas de Q/PVA/EGDE base seca (g).

2.1.6. Efecto del pH de la solución de Cu (II) y Zn (II) sobre la capacidad de adsorción del adsorbente

Se estudio el efecto de la variación del pH de la solución de Cu (II) o Zn (II) sobre la capacidad de adsorción del adsorbente. Se prepararon soluciones de Cu (II) o Zn (II) en el intervalo de pH de 1 a 7, a una concentración de 20 mg/L. Se pusieron en contacto 20 mL de cada solución con 0.5 g de perlas de Q/PVA/EGDE y se mantuvieron en agitación continua durante 24 h a una temperatura de 25°C. Al final del experimento, se

midió el pH de equilibrio con un pH-metro Orion 3-Star plus, y se midieron las concentraciones de cada ion en las soluciones para determinar la capacidad de equilibrio con la Ec. (1). Los resultados se graficaron y con ellos se determinó el pH óptimo (mayor capacidad de adsorción) para realizar los experimentos de adsorción subsecuentes.

2.2. Experimentos de adsorción de Cu (II) y Zn (II) por lotes

Se prepararon soluciones individuales y bicomponente de Cu (II) y Zn (II), que se utilizaron en los experimentos en lotes para estudiar las cinéticas e isothermas de cada ion de forma individual y en competencia a un pH inicial de 5. Todos los experimentos se realizaron por triplicado utilizando 0.5 g de perlas hidratadas y 20 mL de cada solución. Las muestras se mantuvieron en agitación continua a 200 rpm en un termoagitador de la marca *HEIDOLPH*. Las concentraciones de cada ion respecto al tiempo o en el equilibrio, fueron medidas con un espectrofotómetro de adsorción atómica (AAS) GB-932 plus a una longitud de onda (λ) de 327.4 nm y los resultados de concentración obtenidos se utilizaron para calcular la capacidad de adsorción.

2.2.1. Cinéticas mono y bicomponente (competitiva)

Los experimentos de cinéticas realizados 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. Las cinéticas de Cu (II) se realizaron a 25, 35, 45 y 55 °C, mientras que la de Zn (II) solo se realizó a 25 °C. 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 contacto de 24 h a 25 °C y manteniendo agitación constante. 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) (Ho y McKay, 1998; Ho y McKay, 1999; Ho, 2004; Ho, 2006; Ho, 2009; Wan et.al., 2004; 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).

2.2.2. Isotermas mono y bicomponente (competitiva)

Las pruebas de equilibrio en lotes, con cada ion por separado, se realizaron con concentraciones de 2 hasta 300 mg/L, con un tiempo de agitación de 48 h. Las isotermas de Cu (II) se realizaron a 25 °C, mientras que las de Zn (II) a 25, 35, 45 y 55 °C. Las concentraciones finales fueron medidas y estos datos experimentales se ajustaron a los modelos de las isotermas 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 and Chen 2009).

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

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

donde q_e es la capacidad de adsorción, C_e es la concentración de cada ion en el equilibrio, b , K_F y n son constantes.

Se estudió 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). Estas pruebas se realizaron a 25 °C. Los datos experimentales se ajustaron al modelo bicomponente de Langmuir extendido (Ec.

6) (Li et. al., 2011), al modelo de Langmuir, Freundlich y al de Dubinin-Radushkevich que se describe más adelante.

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

donde $q_{e,i}$ corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio del cada uno de los iones (mg/g), q_{max} es la capacidad máxima (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 (mg/L).

Para distinguir entre adsorción física y química, se utilizó modelo de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1960), este sugiere que la energía libre (E) por molécula de adsorbato puede determinarse mediante la Ec. 7, esta ecuación asume una superficie homogénea (Chen et. al., 2008);

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

donde q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), 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).

2.2.3. Termodinámica de adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Con los resultados de capacidades de adsorción al equilibrio determinados con las cinéticas (Cu (II)) e isothermas (Zn (II)) individuales a 4 temperaturas, se calcularon los parámetros termodinámicos, tales como, entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y energía libre de Gibbs (ΔG°). Éstos parámetros fueron calculados mediante la ecuación de Van't Hoff (Ec. 8). Tanto las isothermas, como las cinéticas mostraron un cambio cuando se incrementa la temperatura de adsorción, por lo que los cálculos termodinámicos pueden basarse en la tendencia grafica del $\ln(k_c)$ vs $\frac{1}{T}$ y tener un poco de información sobre el tipo de proceso de adsorción que predomina (físico o químico) (Xin, 2007).

$$\ln(k_c) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (9)$$

donde $k_c = \frac{q_e}{C_e}$, R es la constante universal de los gases (J/mol·K) y T es la temperatura (K).

2.3. Experimentos de adsorción en columna

Se realizaron las pruebas de adsorción en continuo en una columna de vidrio de 3 cm de diámetro, acondicionada con un soporte para el adsorbente, fabricado en vidrio sinterizado. Con la ayuda de una bomba peristáltica de la marca Masterflex, se alimentaron soluciones acuosas de cada ion con una concentración de 50 mg/L, a dos flujos, 2 y 3.5 mL/min, y cada flujo a dos alturas de lecho empacado (5 y 7.5 cm). Los experimentos se realizaron a 25 °C y a un pH de solución de 5. Las muestras fueron tomadas a la salida de la columna a diferentes tiempos (volúmenes) y se midió la concentración del ion correspondiente en el equilibrio. Los resultados fueron analizados, ajustando éstos al modelo de Thomas, Yoon Nelson, Adams Bohart y al BDST, los cuales se describen a continuación.

2.3.1. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los modelos (Ec. (10)) utilizados para describir curvas de adsorción en continuo y que permite obtener la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (q_o).

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(k_{TH} \cdot q_o \cdot \frac{x}{v} - k_{TH} \cdot C_o \cdot t)} \quad (10)$$

donde k_{TH} es la constante de Thomas (mL/(min·mg)), q_o es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg/g), x es el peso de material empacado (g), v el caudal de la alimentación (mL/min) y t es el tiempo (min) (Han et. al., 2007).

Éste modelo asume una cinética de reacción de segundo orden. Sin embargo, en general, los procesos de adsorción no están controlados por la reacción química sino más bien por la transferencia de masa a través de la interfase (Yaneval, et. al., 2009).

2.3.2. Modelo de Yoon y Nelson

Este modelo es más simple que el anterior ya que no se requieren datos relacionados con el adsorbato, el tipo de adsorbente y las propiedades físicas del lecho de adsorción (Yaneval, et. al., 2009). Para un sistema de un solo componente este modelo tiene la forma descrita en la Ec. (11). Este modelo permite determinar el tiempo medio de ruptura (τ) (tiempo en el que el 50% del adsorbente se ha saturado, $\frac{C_t}{C_o}$ es igual a 0.5) a partir de la gráfica de $\frac{C_t}{C_o}$ vs t .

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{\exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN})} \quad (11)$$

donde k_{YN} es la constante de Yoon-Nelson (1/min), τ es el tiempo medio de ruptura y t es el tiempo de toma de muestra (min).

A partir del tiempo de ruptura medio, del de saturación (t_{SAT}), el cual corresponde al tiempo que la concentración del efluente es igual que la del influente y la altura del lecho empacado (Z) en cm, se puede determinar la altura de la zona de transferencia (Z_m) en cm, mediante Ec. (12) (Aziz, et al., 2014).

$$Z_m = Z \cdot \left(1 - \frac{\tau}{t_{SAT}}\right) \quad (12)$$

2.3.3. Modelo de Adams-Bohart

Este modelo (Ec. 13) es usado para describir la parte inicial de las curvas de ruptura y explica que el equilibrio no es instantáneo, y por lo tanto la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del adsorbente y a la concentración del adsorbato.

$$\frac{C_t}{C_o} = \exp(k_{AB} \cdot C_o \cdot t - k_{AB} \cdot N_o \cdot \frac{Z}{F}) \quad (13)$$

donde k_{AB} es la constante cinética (L/(mg·min)), F es la velocidad lineal calculada dividiendo el flujo por el área transversal de la columna, Z es la altura del lecho de la columna y N_o es la concentración de saturación (mg/L) (Han et. al., 2007).

2.3.4. Modelo de BDST

En los experimentos en columna comúnmente se estudia la influencia de la altura del lecho empacado (Z) y el tiempo de residencia. Estos aspectos son cubiertos por el modelo denominado altura de lecho y tiempo de servicio (BDST), en términos de las concentraciones y parámetros del proceso de adsorción. El modelo se describe matemáticamente por la Ec. (14).

$$t = Z \cdot \frac{N_o}{C_o \cdot F} - \frac{1}{k_a \cdot C_a} \cdot \ln \left(\frac{C_t}{C_o} - 1 \right) \quad (14)$$

donde t corresponde al tiempo de ruptura calculado para varias alturas de lecho, k_a es la constante cinética (L/(mg·min)), F es el flujo de entrada (cm/min), N_o es la capacidad de adsorción (mg/g). Si se grafica t vs Z , se obtiene una línea recta de la que es posible determinar N_o , k_a (Han et. al., 2009; Villada-Villada, 2014).

2.4. Regeneración del material adsorbente; pruebas por lotes

Para determinar si el Q/PVA/EGDE podía ser regenerado, se realizaron experimentos en lotes con 3 posibles regenerantes, esto utilizando soluciones de HCl, HNO₃ y EDTA (en solución ácida) a pH de 2, 3 y 4. Se partió de poner en contacto 0.5 g del adsorbente con soluciones de Cu (II) (pH de 5) a una concentración de 50 mg/L, manteniendo agitación constante a 200 rpm durante 24 h. Una vez que adsorbente contenía Cu (II), se hizo un experimento de desorción por lotes, para lo cual se puso en contacto el adsorbente a 4 tiempos (0.5, 1, 3 y 10 h) con 20 mL de solución de HCl, HNO₃ (a pH de 2, 3 y 4). Esto se hizo con la finalidad de determinar cuál ácido, a que pH y que tiempo eran los más propicios para realizar la desorción. Con los resultados de estas pruebas se realizaron los experimentos de desorción subsecuentes por lotes en 3 ciclos (incluyendo

ahora soluciones acidas de EDTA). El adsorbente con Cu (II) o Zn (II) se separó (por filtración) de la solución del metal y se puso en contacto con 20 mL de solución ácida (HCl, HNO₃ y EDTA), manteniendo las mismas condiciones de agitación que en adsorción, al pH y tiempo determinados. Después de cada regeneración se separaron las perlas de la solución ácida, se lavaron con 20 mL de agua desionizada y se ajustó el pH nuevamente a 5, para colocarlo en una nueva solución de Cu (II) o Zn (II) y continuar con el siguiente ciclo de regeneración. La concentración de cada ion se midió antes y después de saturar el material, así como después de someterse a desorción.

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 diferencias en los poros de la superficie externa e interna como se puede ver en la figura 3, dichos poros son irregulares. 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 .

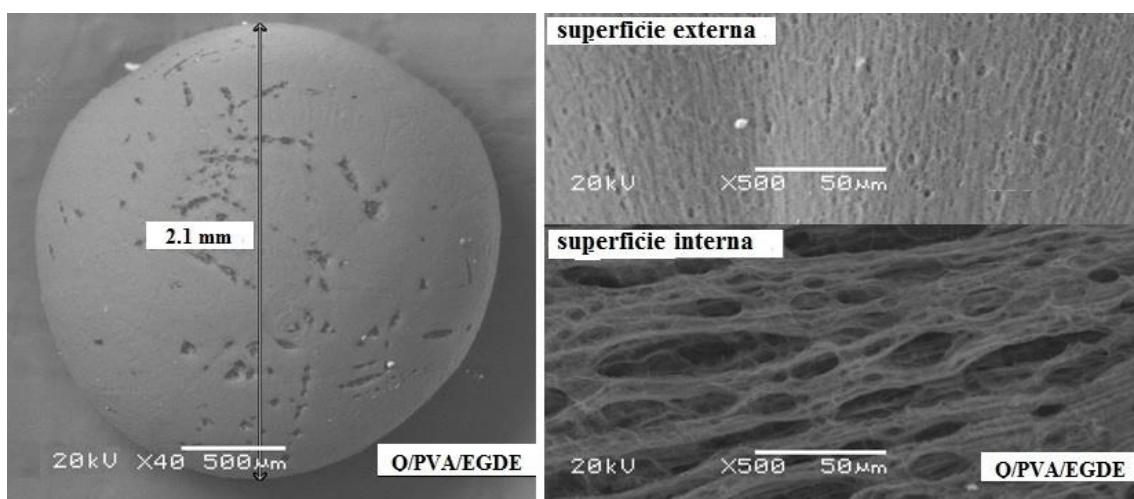


Figura 3. Micrografías de la superficie externa e interna del Q/PVA/EGDE.

Parte importante de la caracterización del material adsorbente fue determinar la presencia 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 figura 4a, 4b y 4c, se presentan los espectros de infrarrojo del Q/PVA/EGDE antes (línea continua) y después (líneas discontinua) de su saturación con Cu (II), Zn (II) de soluciones individuales, y con Cu (II)/Zn (II) de una solución bicomponente (cada metal en una relación 1:1), todas las saturaciones se realizaron con una concentración de 500 mg/L de cada ion.

Los picos a 3360, 3295, 2914 y 2869 cm^{-1} disminuyeron drásticamente su intensidad después que el material adsorbente se saturó con Cu (II) y Zn (II), los primeros dos picos corresponden a los grupos funcionales $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ respectivamente y los otros picos a vibraciones debidas a los enlaces C-H. Las bandas a 1374 y 1590 cm^{-1} asignada a la vibración de flexión C-OH y $-\text{NH}_2$ respectivamente, también disminuyeron su intensidad como se puede observar, esto sugiere que los grupos NH_2 y $-\text{OH}$ estuvieron involucrados en la formación de complejos con los iones Cu (II)/Zn (II) (Nadia et al., 2011; Yehua et al., 2004; Tang et al., 2001). Por otra parte las bandas a 1066 y 1026 cm^{-1} , asignadas a la vibración por tensión de los enlaces C-O-C y C-S-C sufrieron un desplazamiento hacia 1052 cm^{-1} . Esto sugiere que estos grupos también están implicados en la formación de los complejos con los cationes metálicos (Wang et al., 2002; Nadia et al., 2011; Wang et al., 2004).

Las bandas a 605 y 703 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de los enlaces C-M (carbono-metal) ya que puede verse que estos picos aparecieron después de que el material adsorbió a los metales (Nadia et al., 2011).

Debido a la configuración electrónica d^{10} , el Cu (II) y el Zn (II) adoptan una estructura tetraédrica (Huheey, 1997) al interactuar con los grupos funcionales del quitosano para formar complejos. Se han propuesto diferentes modelos para establecer la estructura debida la interacción entre los grupos funcionales y los iones metálicos (Nieto et al., 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 *punte* (*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 et al., 2004).

El espectro Raman (figura 5), se realizó para analizar las vibraciones de estiramiento de los enlaces Cu-N. Se observó una banda a 473 cm^{-1} la cual se asignó a vibraciones debidas a los enlaces Cu-N (Helios et al., 2011), este espectro permitió corroborar las observaciones que se realizaron respecto al espectro de IR y la interacción entre los grupos amino e hidroxilo con los iones Cu (II) en la formación de 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).

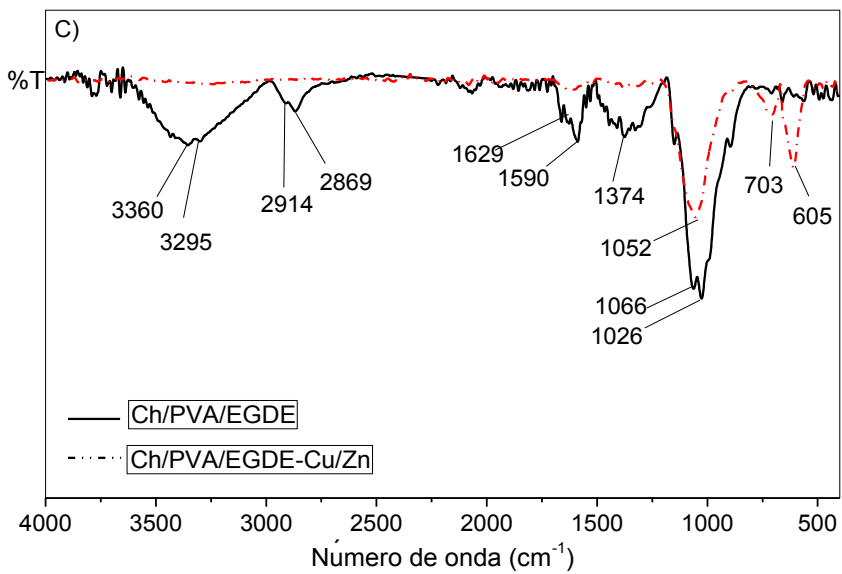
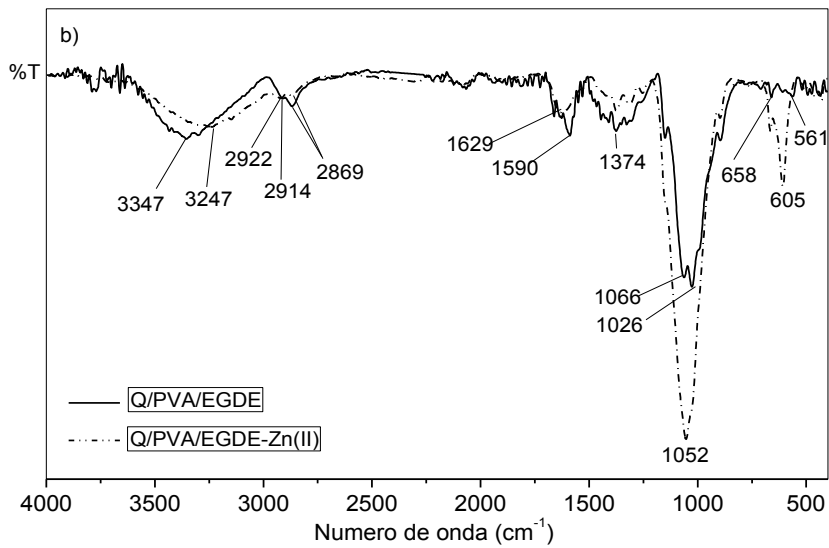
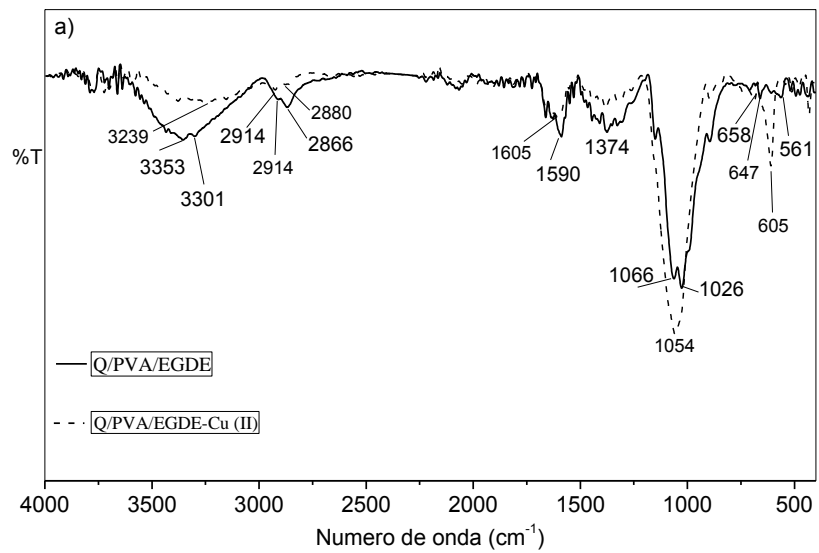


Figura 4. Espectros IR para el Q/PVA/EGDE antes y después de la adsorción de Cu (II) y/o Zn (II)

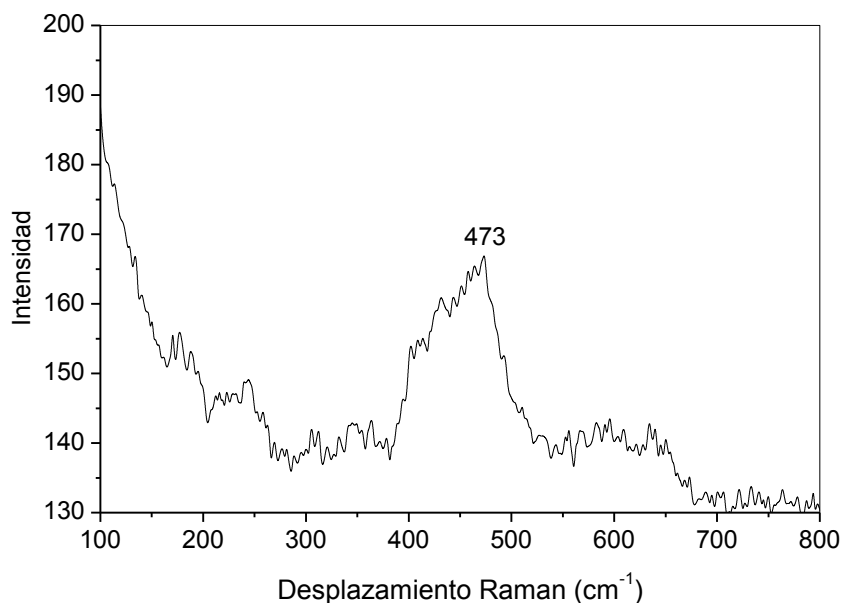


Figura 5. Espectro Raman de Q/PVA/EGDE-Cu (II).

El difractograma de rayos X del material adsorbente (Q/PVA/EGDE) en polvo muestra 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 et al., (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 (figura 6).

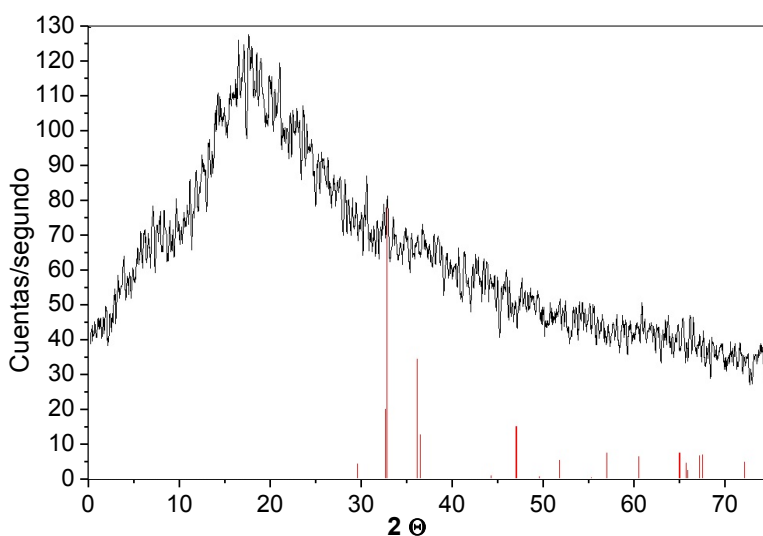


Figura 6. Difractograma del Q/PVA/EGDE.

3.2. Punto de carga cero (pH-ZPC)

La figura 7 muestra la curva de ΔpH vs pH_{ini} . El pH del punto de carga cero (pH-ZPC) del adsorbente sintetizado fue de 7.5. Esto implica que a este pH la carga neta de la superficie es cero. Por encima de este pH la carga neta es negativa como resultado de la desprotonación de los grupos amino, y por debajo de este pH se tiene una carga neta positiva a consecuencia de la protonación de los grupos $-\text{NH}_2$ presentes en quitosano, estos resultados son similares a los obtenidos por Ngah, et al., (2004) y Arh-Hwang, et al., (2008).

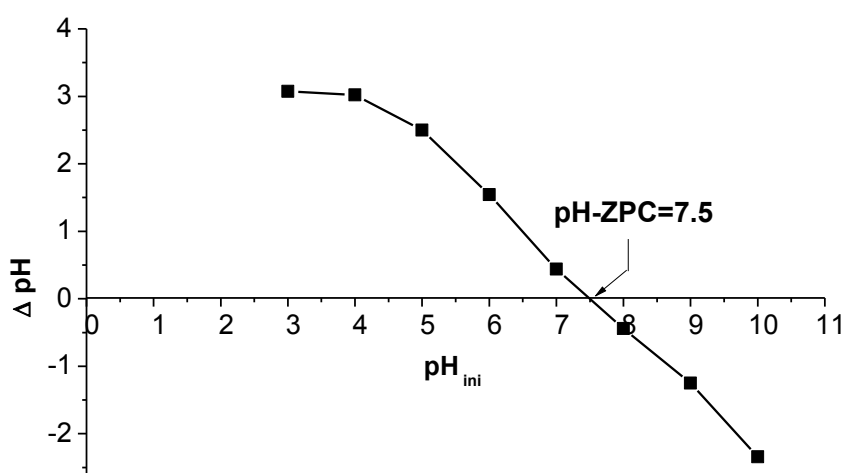


Figura 7. Punto de cero de carga del Q/PVA/EGDE.

El pH-ZPC es de gran importancia en las ciencias ambientales para el estudio de superficies sólidas, esto es porque describe la habilidad de un adsorbente para remover contaminantes tóxicos peligrosos (Kamari y Ngah, (2009)). Jha, et al., (1998) y Verbych, et al., (2005), reportaron valores de pH-ZPC de 8.56 y 7 respectivamente para quitosano, mientras que Jeon y Holl, (2004) reportaron un valor de 5.53 para quitosano aminado. La variación de este pH para el quitosano puede ser debida al grado de desacetilación, así como a la naturaleza u origen de este.

3.3. Estabilidad del Q/PVA/EGDE en soluciones ácidas

El Q/PVA/EGDE no fue estable en soluciones ácidas a valores de pH bajos (Tabla 2); a pH de 1, hubo pérdida de peso relativamente alta después de haberse puesto en contacto, el adsorbente con cada solución ácida. El $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ y HNO_3 fueron los ácidos

más agresivos a la muestra, ya que la pérdida de peso en estos casos fueron 74 y 48% respectivamente. Además, hubo desprendimiento de pequeñas fracciones del material a un pH de 1, debido a una posible incompatibilidad del entrecruzante (EGDE) a los ácidos, que provocó la disolución parcial del quitosano y posiblemente del PVA. A un pH de 4 se determinó buena estabilidad del material, por lo cual es recomendable su uso a $\text{pH} \geq 4$, pero menor al pH de precipitación de cada metal.

Tabla 2. Estabilidad del Ch/PVA/EGDE en soluciones ácidas.

Ácido	pH	% pérdida de peso	Apariencia	Fragmentación
HCl	1	36	blanco	✓
	2	3	“	
	4	0	“	
HNO ₃	1	48	“	✓
	2	8	“	
	4	0	“	
H ₂ SO ₄	1	20	blanco	✓
	2	3	opalescente	✓
	4	0	blanco	
C ₂ H ₄ O ₂	1	74	“	✓
	2	0	“	
	4	0	blanco	

3.4. Efecto de la relación Q/PVA sobre la capacidad de adsorción del material

A partir de las pruebas preliminares para determinar la capacidad de adsorción del material para Cu (II) o Zn (II) en solución acuosa, durante 48 horas, para los tres materiales sintetizados con relación de Q/PVA de 35/65, 50/50 y 65/35 %w, se obtuvieron los resultados de capacidad mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Relación entre la capacidad de adsorción y la proporción de Q/PVA.

Relación de Q/PVA (% en peso)	Capacidad de adsorción (mg/g)	
	Cu (II)	Zn (II)
35/65	78.35 ± 0.36	7.98 ± 0.47
50/50	78.08 ± 0.33	10.33 ± 2.27
65/35	77.48 ± 0.57	12.01 ± 0.75

Se observa que la mejor relación de Q/PVA para la adsorción de Cu (II) fue la 35/65 por una diferencia muy ligera en comparación con las otras dos relaciones. Para el caso del Zn (II) se observa que a medida que disminuye la cantidad de PVA y aumenta la de Q, la capacidad también aumenta, sin embargo esta representa aproximadamente el 15 % de la obtenida para el Cu (II). Con base en lo anterior y considerando que se realizarían experimentos con soluciones bicomponente, se utilizó la capacidad del material con cobre para establecer que la relación más apropiada fue 35/65. Además, se consideró el precio del Q respecto al PVA, el cual comúnmente es 5 mayor (alibaba.com), por lo cual es recomendable utilizar la menor cantidad posible de Q sin comprometer la capacidad de remoción de metales pesados.

3.5. Efecto del pH de la solución de Cu (II) y Zn (II) sobre la capacidad de adsorción del adsorbente

El pH de las soluciones fue de suma importancia, ya que afecta fuertemente la capacidad de adsorción del adsorbente. Tanto para el Cu (II) como para el Zn (II) se observó que la adsorción aumentó a medida que lo hizo el pH de la solución (figura 8), sin embargo, el incremento fue mayor en el caso del Cu (II), con el cual la capacidad máxima se alcanzó en un intervalo de pH de 4.5 a 6.8. Por otra parte, con el Zn (II) no hubo una mejora significativa con el aumento del pH. A pesar de esto, fue posible establecer que la mejor capacidad para el Zn (II) resultó a un intervalo de pH de 4 a 6.9.

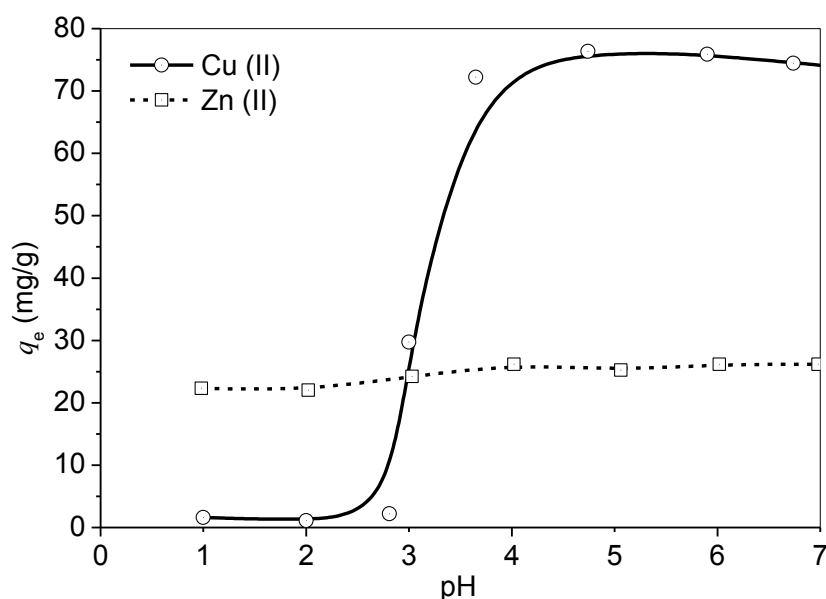


Figura 8. Efecto del pH sobre la adsorción de Cu (II) y Zn (II).

A un pH por arriba de 4, Hernández et al., (2008) indican que el proceso de acomplejamiento se realiza principalmente con los grupos amino, debido a que la posición estereoquímica de los grupos $-OH$ es favorable.

El incremento en la capacidad a medida que aumenta el pH de la soluciones se puede explicar por el hecho de que a un pH bajo más protones están disponibles para protonar a los grupos amino y formar $-NH_3^+$, reduciendo el número de sitios de enlace para el catión metálico (Nghah, et al., (2004)).

Estos resultados permitieron determinar que a un pH de 5, fue el óptimo para las soluciones con que se realizaron los experimentos en lotes para las cinéticas e isotermas, y para los experimentos en continuo (columna). Además de que a este pH se previno la formación de precipitados de $Cu(OH)_2$ o $Zn(OH)_2$, ya que a un pH por arriba de aproximadamente 6.4 ocurre este proceso de forma simultánea con la adsorción de los iones.

3.6. Experimentos de adsorción de Cu (II) y Zn (II) por lotes

A continuación, se presentan los resultados de los experimentos de adsorción que involucraron la determinación de las cinéticas e isotermas de adsorción, utilizando soluciones mono y bicomponente, estas últimas para analizar la influencia (competencia) que tiene un ion sobre el otro cuando se encuentran en la misma disolución. Cabe mencionar que las capacidades de adsorción determinadas con las cinéticas con Cu (II) en soluciones simples a varias temperaturas se utilizaron para analizar la termodinámica del proceso de adsorción. Un estudio similar se realizó para el Zn (II) a partir de los resultados de equilibrio obtenidos a partir de las isotermas.

Los datos de isotermas a $25^\circ C$ tanto para cobre como zinc en soluciones mono y bicomponente permitieron determinar y corroborar (comparado con la entalpia de los parámetros termodinámicos) si el proceso de adsorción predominante fue quimisorción o fisisorción.

3.6.1. Cinéticas mono y bicomponente (competitiva)

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 figura 9 y los resultados de los parámetros cinéticos se presentan en la Tabla 4, la cinéticas monocomponente se realizaron a una concentración inicial de 20 mg/L y se

puede ver que los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden para el caso del Cu (II) (R^2 de 0.95) y al de pseudo-primer orden para el Zn (II) (R^2 de 0.85). Estos ajustes presuponen un proceso de adsorción química, lo que 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 a partir de la energía de adsorción.

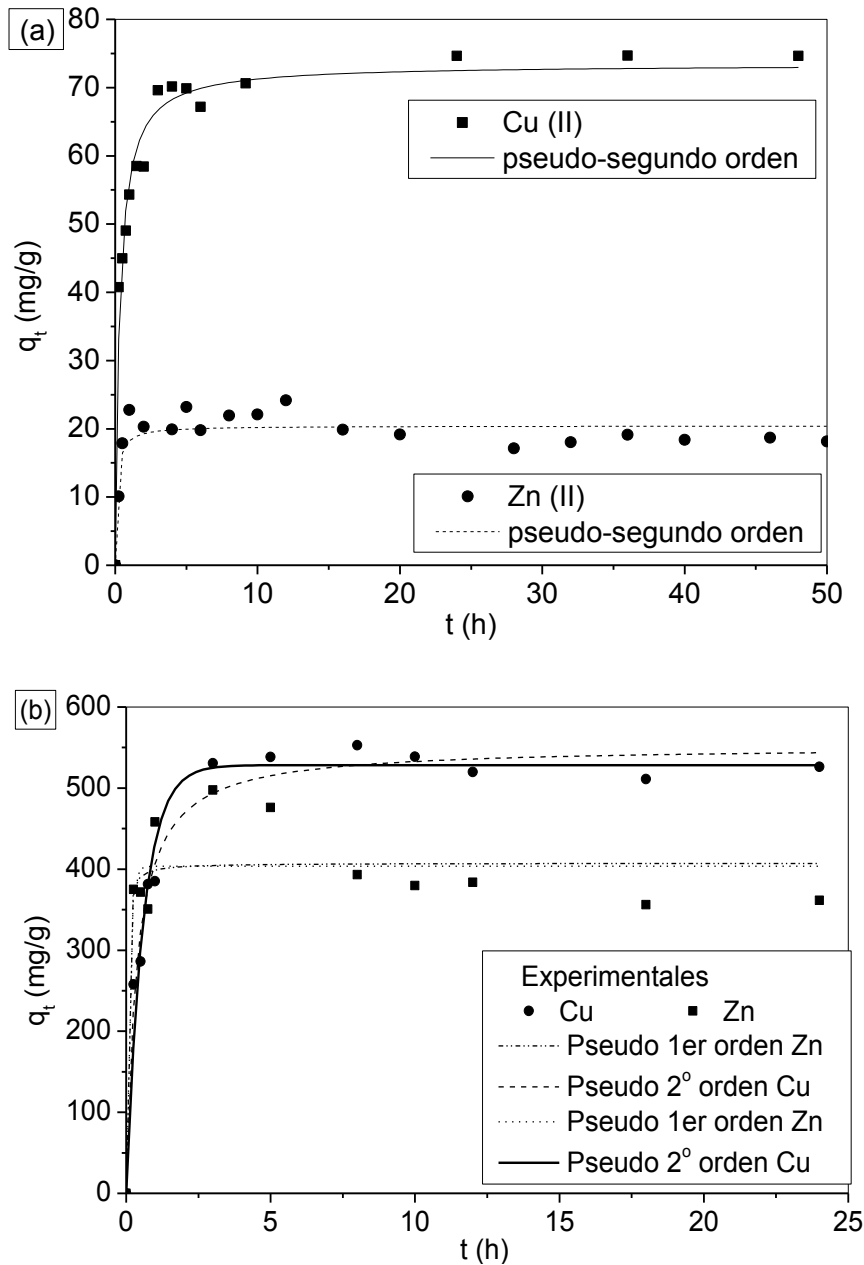


Figura 9. Cinética de adsorción monocomponente (a) y bicomponente (b).

Las cinéticas con las soluciones bicomponente utilizando una concentración inicial de 150 mg/L de cada ion, fue representada correctamente con ambos modelos cinéticos

(figura 9b). Sin embargo, en la Tabla 5 el coeficiente de correlación R^2 muestra que el modelo que describió ligeramente mejor el comportamiento del proceso de adsorción de los metales en solución bicomponente fue el de pseudo-segundo orden.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu (II) y Zn (II).

Modelo cinético	Parámetros			Relación $q_{e, \text{Cu (II)}} / q_{e, \text{Zn (II)}}$
		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	

Al relacionar las capacidades de adsorción resultantes que se presentaron en las Tablas 4 y 5, 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 mantuvo en 6 h para el Cu (II) y en 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 fue similar al reportado por Li et al., (2011).

Tabla 5. Parámetros cinéticos para adsorción de Cu (II)/Zn (II) solución bicomponente

Modelo cinético	Parámetros			Relación $q_{e, \text{Cu (II)}} / q_{e, \text{Zn (II)}}$
		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	

3.6.2. Isotermas mono y bicomponente (competitiva)

Se observó que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración inicial del metal en solución. Las curvas de ajuste a los datos

experimentales, obtenidas con los modelos no lineales de Langmuir y Freundlich, así como al modelo lineal simple ($q_e = m \cdot C_e$), se muestran en las figuras 10a y 10b, y las constantes de ajuste en la Tabla 6. En esta tabla también se incluye la energía de adsorción calculada con el modelo de Dubinin-Raushkevich.

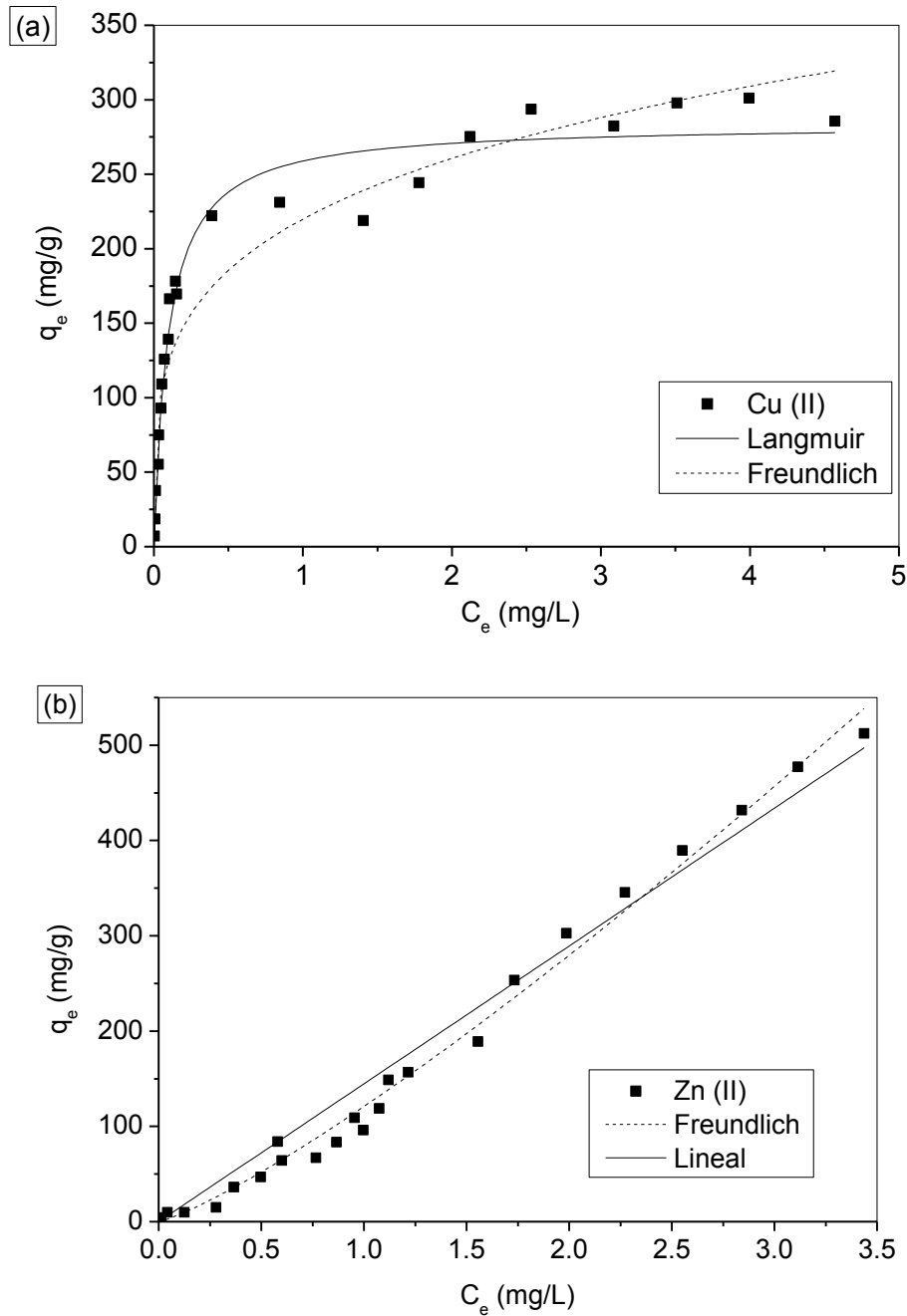


Figura 10. Ajuste de los datos de equilibrio a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Como se puede ver en la figura 10a, 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 describe 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 (R^2 de 0.98), sin embargo con el modelo de Langmuir no se ajustan.

Tabla 6. 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_m (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

Por otra parte, el ajuste de los datos de equilibrio al modelo de Dubinin-Raushkevich (figura 11) permitió determinar la energía de adsorción E , cuyo calculo está basado en la teoría del potencial de Polanyi, la cual permite clasificar el proceso de adsorción como fisisorción o quimisorción. Para el Cu (II), el proceso se describió mejor con el modelo de Langmuir y el valor de la energía de adsorción de $E=5.2$ kJ/mol, que puede considerarse cercano a 8 (Chen et al., 2008) determinó que el proceso de adsorción aproxima a adsorción química, por lo que es posible que coexistan los dos tipos de adsorción, predominando la física, mientras que para el Zn (II) el proceso determinado fue completamente físico ($E=0.9$ kJ/mol). La definición del tipo de proceso estuvo basada en investigaciones realizadas por Chen et al., (2008) donde reportó que el comportamiento del proceso de adsorción fue descrito como físico en el intervalo de energía de adsorción de 1 a 8 kJ/mol, mientras que una energía superior a 8 kJ/mol está relacionada con adsorción química.

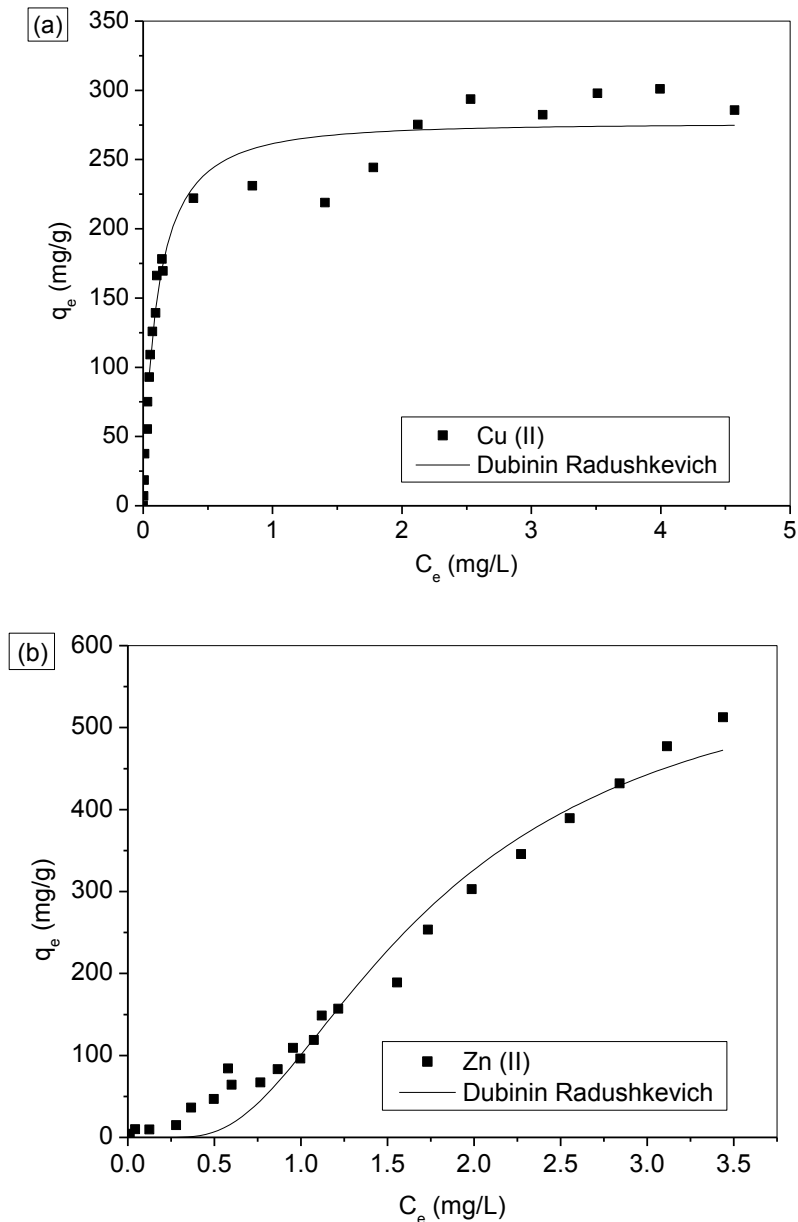


Figura 11. Isothermas de adsorción de Cu (II) (a) y de Zn (II) (b) ajustadas con el modelo de Dubinin-Raushkevich.

Los resultados obtenidos para el equilibrio de adsorción con soluciones bicomponente fueron similares a los obtenidos para soluciones monocomponente. Si se comparan las figuras 10a y 12a se puede ver que la presencia de Zn (II) (con una concentración inicial constante de 50 mg/L) en la solución bicomponente (figura 12a) favorece la capacidad de adsorción del material adsorbente para Cu (II), ya que en la solución monocomponente la capacidad experimental fue en promedio de 285 mg/L y para la solución bicomponente aumento hasta un valor de alrededor de 1345 mg/L. Para el caso

de la capacidad de adsorción de Zn (II), cuando a éste se incrementó su concentración y la del Cu (II) se mantuvo constante a 50 mg/L, se observó que la capacidad máxima (en el rango de concentración estudiado) se mantuvo casi constante, ya que aumentó ligeramente en 5 mg/L en competencia respecto a la solución monocomponente.

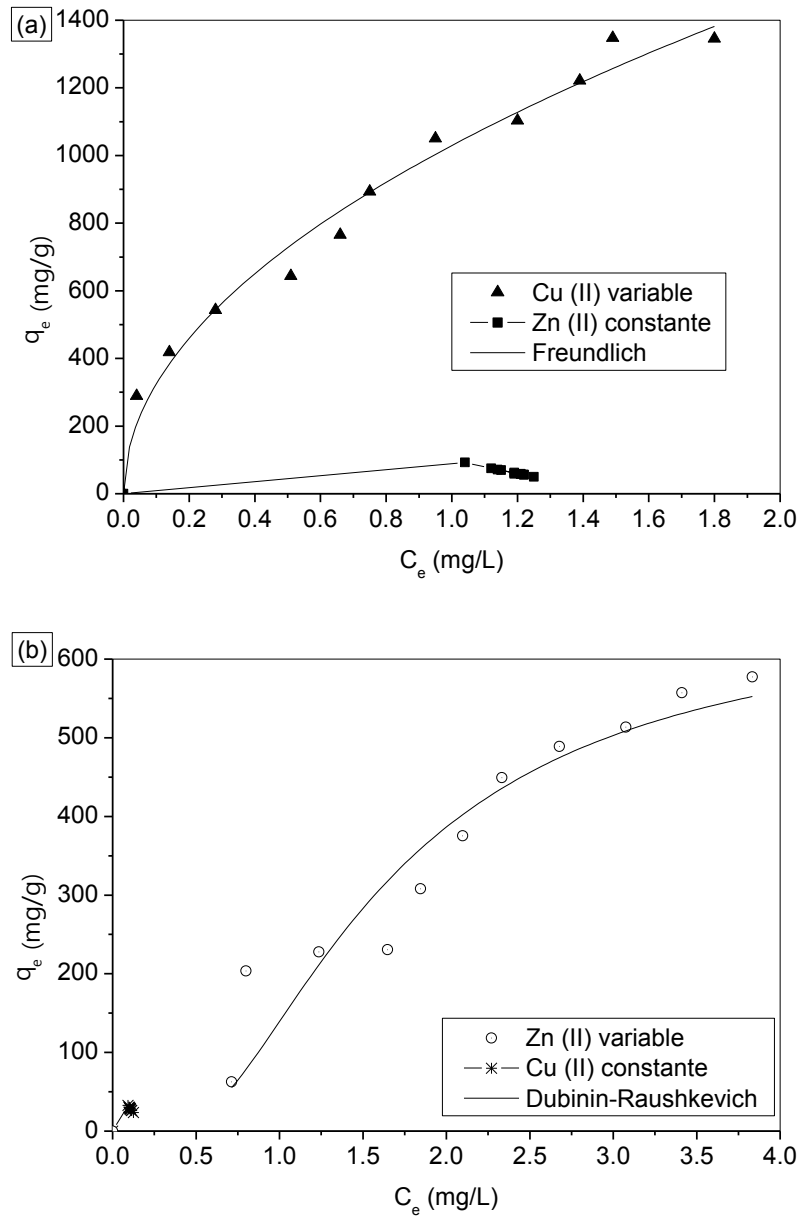


Figura 12. Isothermas de adsorción Cu (II)/Zn (II) en competencia: (a) concentración de Cu (II) variable, (b) concentración de Zn (II) variable.

El modelo de Langmuir extendido fue probado, pero no se ajustó en absoluto a los resultados experimentales de equilibrio para las soluciones bicomponente. Estadísticamente el modelo de Freundlich fue al que mejor se ajustaron los datos del Cu

(II) y los de Zn (II) (ver Tabla 7), sin embargo la capacidad máxima calculada con el modelo de Dubinin-Raushkevich (1338 mg/L de Cu (II) y 657 mg/L de Zn (II)) se asemeja más al máximo obtenido experimentalmente (1345 mg/L de Cu (II) y 577 mg/L de Zn (II)) en el rango de concentración de las soluciones bicomponente estudiadas.

Tabla 7. Constantes de ajuste de los modelos de isothermas 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_m (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 7, la magnitud de esta energía denota un tipo de adsorción física (Chen et al., 2008) en ambos casos, en que los metales se encontraron en competencia, lo cual pudo 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) fue mayor que para el Zn (II) en solución acuosa, lo cual concuerda con lo reportado por Rinaudo en el (2006), además, el adsorbente presentó buena capacidad para remover Cu (II) en solución acuosa, inclusive aumenta su capacidad cuando se encuentra presente el Zn (II) en la misma solución.

3.6.3. Termodinámica de adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Además de las cinéticas de adsorción a 25 ° C que se presentaron arriba, para el Cu (II) se obtuvieron tres cinéticas más a 35, 45 y 45 °C. Para el Zn (II) también se hicieron experimentos a estas temperaturas, sin embargo, estos corresponden a isothermas. Con

estos resultados se calcularon los parámetros termodinámicos, entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y energía libre de Gibbs (ΔG°). Las curvas obtenidas de estos experimentos, cinéticas e isothermas, se muestran en la figura 13a y 13b, respectivamente.

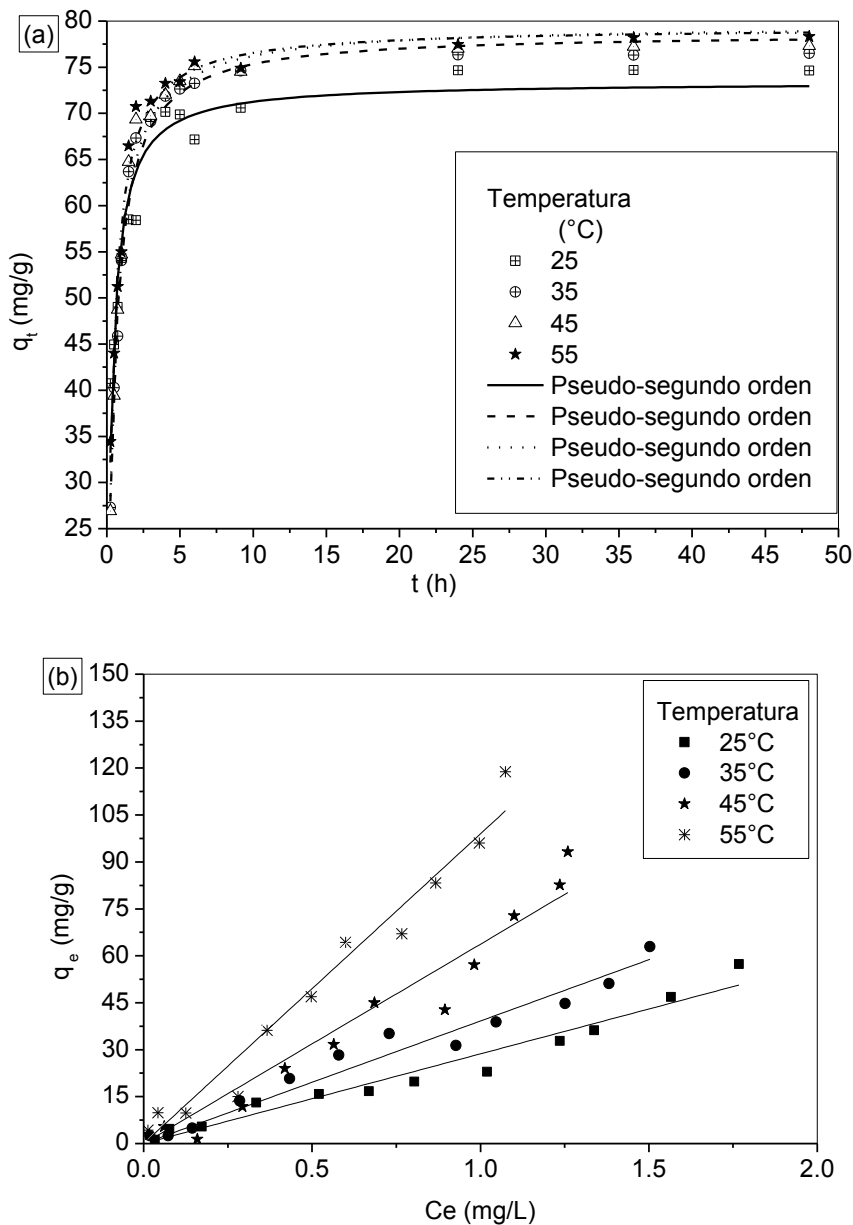


Figura 13. Cinéticas (a) de Cu (II) e isothermas (b) de Zn (II) a varia temperaturas.

La capacidad de adsorción máxima no aumentó significativamente en las cinéticas cuando la temperatura cambia de 25 a 55 °C, por lo que el suministro de energía no mejoró el proceso de adsorción de Cu (II) de manera que justifique su uso. A pesar de esto, el equilibrio se alcanzó entre 6 y 7 horas, además de que la capacidad para el cobre resultó mayor que para el zinc y se podría aprovechar este material para remover

principalmente cobre a 25 °C o a 55 °C, ya que a pesar del incremento en la temperatura, no se observó daño alguno sobre el material a esta temperatura, producto del entrecruzamiento químico al que fue sometido el material (estabilidad térmica). Cabe denotar que no se utilizaron los resultados de las cinéticas con zinc a más altas temperaturas porque los resultados se observaron muy dispersos por arriba de 25°C, por lo que los cálculos termodinámicos se realizaron con datos de equilibrio obtenidos de las isotermas con zinc a diferentes temperaturas. En la Tabla 8 y 9, se muestra un resumen de los parámetros termodinámicos calculados.

Tabla 8. Termodinámica de adsorción de Cu (II).

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
25	-19.7 ± 0.1		
35	-21.4 ± 0.1	28.6 ± 1.8	0.16 ± 0.006
45	-23.0 ± 0.1		
55	-24.6 ± 0.2		

Tabla 9. Termodinámica de adsorción de Zn (II).

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
25	-8.1 ± 0.4		
35	-9.7 ± 0.3	39.5 ± 4.8	0.16 ± 0.01
45	-11.3 ± 0.2		
55	-12.9 ± 0.2		

Es importante observar que la entalpía del proceso de adsorción suele ser la prueba principal para distinguir entre fisisorción y quimisorción. Los resultados mostrados en las Tablas 8 y 9, denotan que el proceso de adsorción predominante con ambos metales en solución fue fisisorción, aunque podría considerarse que también está presente la adsorción química. Esto con base a Atkins, (1999), donde menciona que la fisisorción comúnmente se presenta cuando se tienen valores de entalpías por debajo de los 40 kJ/mol. Por otra parte los valores positivos de estas entalpías muestran que fue un proceso endotérmico por lo que el aumento de la temperatura favoreció ligeramente al proceso, mientras que la ΔG y su tendencia negativa al aumentar la temperatura, fueron representativas de un proceso espontáneo y que favorece al proceso de adsorción (Futalan, et al., 2011). Los resultados obtenidos, difieren de los reportados por Futalan,

et al., (2011), en cuyos experimentos removió Cu (II) mediante quitosano inmovilizado en bentonita, el reportó valores positivos para ΔG a 35, 45 y 55 °C (y ΔG negativa para 25 °C), además de una entalpia y entropía negativas. Por otra parte, los resultados que reportó Kamari y Ngah, (2009) son similares a los que se encontraron en la presente investigación, ya que ellos reportaron valores de ΔG negativas y una ΔH de 31.5 kJ/mol utilizando quitosano modificado con H_2SO_4 .

3.7. Experimentos de adsorción en columna

Las curvas de ruptura obtenidas para la remoción de Cu (II) mediante Q/PVA/EGDE, presentadas en la figura 14, muestran la forma de S característica de la concentración dinámica de adsorción, como efecto de la transferencia de masa. Estas curvas son presentadas para dos alturas de lecho (5 y 7.5 cm), manteniendo un flujo constante de 3.5 mL/min y para dos diferentes flujos (2 y 3.5 mL/min) con una altura de 5cm. En el primer caso, se puede observar el incremento en la capacidad de adsorción a mayor altura de lecho, lo cual es producto de tener mayor cantidad de adsorbente presente. Por otra parte, la capacidad disminuye con el incremento del flujo (de 2 a 3.5 mL/min), esto debido a la disminución del tiempo de contacto de la solución con el material adsorbente.

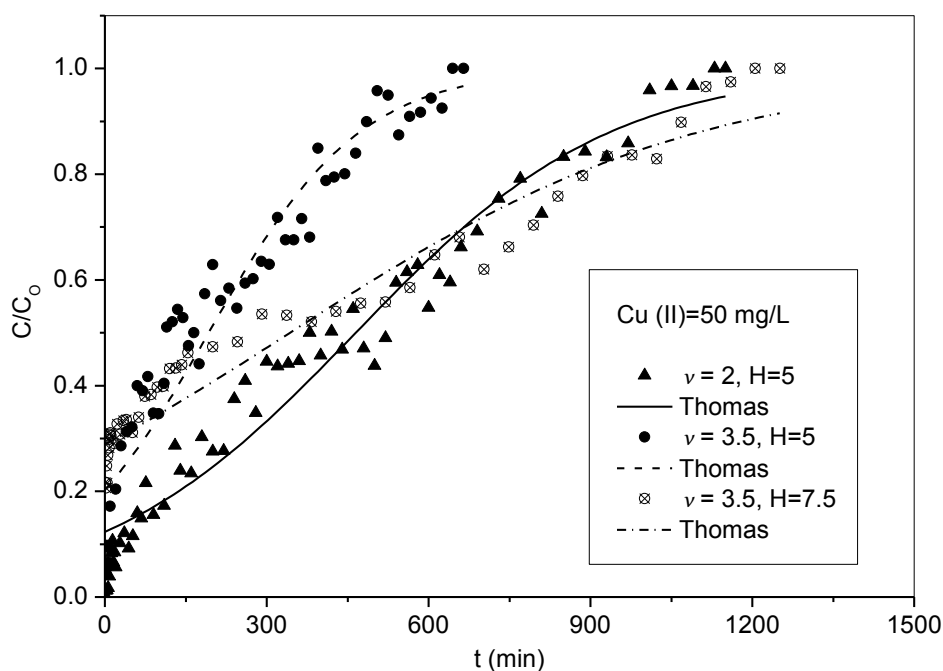


Figura 14. Curvas de ruptura para la adsorción de Cu (II).

Para el caso de las curvas de ruptura del Zn (II), no se observó una diferencia significativa (figura 15) como en el caso del Cu (II), cuando se varió el flujo de alimentación o la altura del lecho empacado. Esto a consecuencia de la baja selectividad que mostró el adsorbente para el Zn (II). Esta baja capacidad que se alcanza con Zn (II) también se pudo observar en los resultados de la cinética comparada con la del Cu (II).

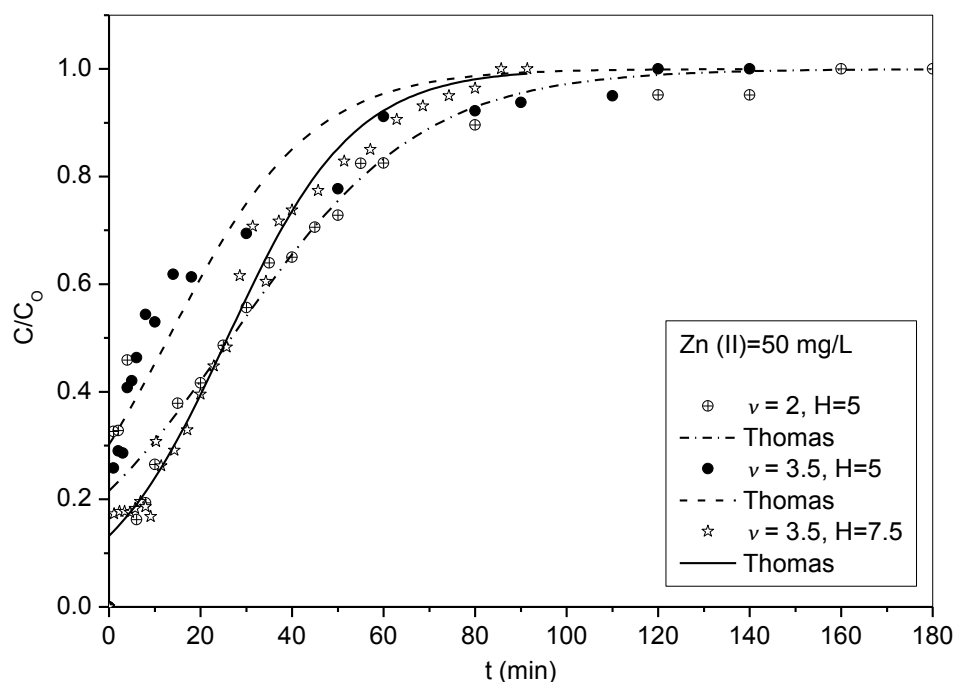


Figura 15. Curvas de ruptura para la adsorción de Zn (II).

En general, la capacidad de adsorción para cualquier metal en solución aumentará con el incremento del tiempo de contacto (menor velocidad de flujo de la solución) o con el aumento de la altura del lecho, debido al incremento de la cantidad de adsorbente y con esto el aumento del número de sitios disponibles para la adsorción. En la Tabla 10 se resume los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo de Thomas y al modelo de Yoon-Nelson, en esta tabla también se tiene la capacidad de adsorción (q_0) y la constante cinética de Thomas. Además, se calculó el tiempo medio de servicio ($\tau_{0.5}$), que corresponde al tiempo en que el 50% del adsorbente se encuentra saturado del metal correspondiente. Así también, se determinó el tiempo de saturación total (t_{SAT}), calculado cuando la concentración de entrada es la misma que la de salida. Con estos dos tiempo se determinó la altura de la zona de transferencia (Z_m) que denota la altura crítica en la mayoría de los cálculos de diseño de columnas empacadas que involucran

adsorción o intercambio iónico.

Tabla 10. Parámetros y constantes de ajuste del modelo de Thomas y Yoon-Nelson.

Modelo	Cu (II)			Zn (II)			
	Co = 50 mg/ L; w = 0.345 g base seca						
Thomas	v (mL/min)	2	3.5		2	3.5	
	H (cm)		5	7.5	5	7.5	
	q ₀ (mg/g)	236 ± 6	98 ± 4.5	174 ± 9	14 ± 1	8 ± 1	13 ± 0.3
	k _{TH} (mL/min mg)	0.085 ± 0.003	0.15 ± 0.009	0.053 ± 0.003	0.96 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.5 ± 0.07
	R ²	0.96	0.92	0.92	0.92	0.90	0.98
	Yoon-Nelson	k _{YN} (1/min)	0.004 ± 0.0002	0.007 ± 0.0004	0.002 ± 0.0001	0.05 ± 0.005	0.06 ± 0.01
τ _{0.5} (min)		464 ± 11	192 ± 9	343 ± 18	26.7 ± 2	12 ± 2	26 ± 0.7
R ²		0.96	0.91	0.92	0.92	0.90	0.98
t _{SAT} (min)		1133	645	1204	160	120	86
Z _m (cm)		3.0	3.5	5.4	4.2	4.5	5.2

Ambos modelo presentaron un buen ajuste, ya que sus coeficientes de correlación R² fueron ≥ 0.9. La tendencia de la constante cinética de Yoon-Nelson (k_{YN}) a aumentar a medida que disminuye el τ_{0.5} ha sido explicada por Liu and Sun, (2012), como producto del aumento en la resistencia de la fuerza impulsora del lado líquido del proceso de adsorción. Esta tendencia también fue observada en el caso de la constante cinética de Thomas (Aziz, et al., 2014).

Los resultados experimentales en continuo también se probaron con los modelos de Adams-Bohart y el modelo BDST, sin embargo no se logró ajustar dichos resultados.

3.8. Regeneración del material adsorbente: pruebas en lotes

La regeneración de los biosorbentes es importante en aplicaciones industriales donde es necesaria la remoción de metales pesados de las aguas residuales, incluso potables. Los resultados sobre la reutilización del adsorbente Q/PVA/EGDE realizados en lotes se muestran en las Tablas 11 y 12. En el presente trabajo se reportan 4 ciclos de adsorción-regeneración, es importante mencionar que el objetivo principal de estos experimentos fue solo el determinar si era posible o no regenerar el material y no evaluar la dinámica de regeneración en columna. La cinética de desorción mostró que el tiempo de contacto

necesario para regenerar el adsorbente fue de 30 min., con pruebas en lotes, manteniendo agitación continua a 200 rpm y a 25 °C. La concentración de cada ion para saturar el adsorbente con cobre o zinc fue de 50 mg/L.

Las concentraciones en el equilibrio reportadas en la Tabla 11, corresponden a la concentración de los cationes metálicos en las soluciones regenerantes en cada uno de los tres ciclos. Una alta concentración de estos metales, en este caso fue indicativo de una buena capacidad para regenerar el adsorbente. Para el Cu (II), puede verse que la Ce en la solución regenerante disminuye a mitad que avanzan los ciclos de regeneración, esto con los tres tipos de agentes regenerantes utilizados, con un pH de 2 y 3. En el caso de las soluciones con pH 4 puede verse que no se logró una buena regeneración en el primer ciclo (Ce baja), sin embargo, mejoró en el segundo ciclo pero disminuyó nuevamente en el tercero. Este último comportamiento de aumento y disminución de Ce también fue similar al obtenido con el Zn (II), pero al final en el tercer ciclo se observa una clara disminución de Ce implicando una baja capacidad de regeneración del material (excepto con HCl y EDTA a un pH de 2) (ver figura 16 y 17). La baja remoción del catión en solución, a medida que avanzan los ciclos de regeneración, se le atribuyó a la posibilidad de que el quitosano sea soluble en soluciones de estos agentes a altas concentraciones, tal como lo reporta Ngah et al., (2004) en el que utilizó HNO₃ y EDTA como agentes regenerantes. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los experimentos de estabilidad del material en soluciones ácidas. Estos resultados permitieron determinar que el pH de regeneración más apropiado (apoyado por los resultados de estabilidad) fue de 3.

Tabla 11. Concentración en el equilibrio de Cu (II) y Zn (II) después de cada ciclo de regeneración.

Ciclo		Ce (mg/L)								
		HCl (pH)			HNO ₃ (pH)			EDTA (pH)		
		2	3	4	2	3	4	2	3	4
Cu (II)	1	38.7	26.2	5.0	35.1	25.4	6.0	38.7	26.2	5.0
	2	11.8	17.7	20.5	11.3	14.5	20.9	8.7	11.6	13.3
	3	10.3	12.6	9.1	9.1	10.2	11.2	9.8	6.2	8.4
Zn (II)	1	8.0	14.5	9.4	25.4	18.3	18.0	8.0	14.5	9.4
	2	16.9	21.7	13.3	7.2	7.7	6.9	31.4	25.8	8.0
	3	50.0	9.3	5.6	8.5	13.6	5.7	38.8	7.6	9.3

Los resultados presentados y discutidos de la tabla anterior, son mostrados gráficamente en la Figura 16, y 17 y en la Tabla 12, se presentan las capacidades de adsorción del material, obtenidas después de regenerar (con soluciones a un pH de 3) y volver a saturar el material adsorbente con cada uno de los cationes metálicos en solución acuosa, utilizando una concentración igual a la utilizada con el material virgen.

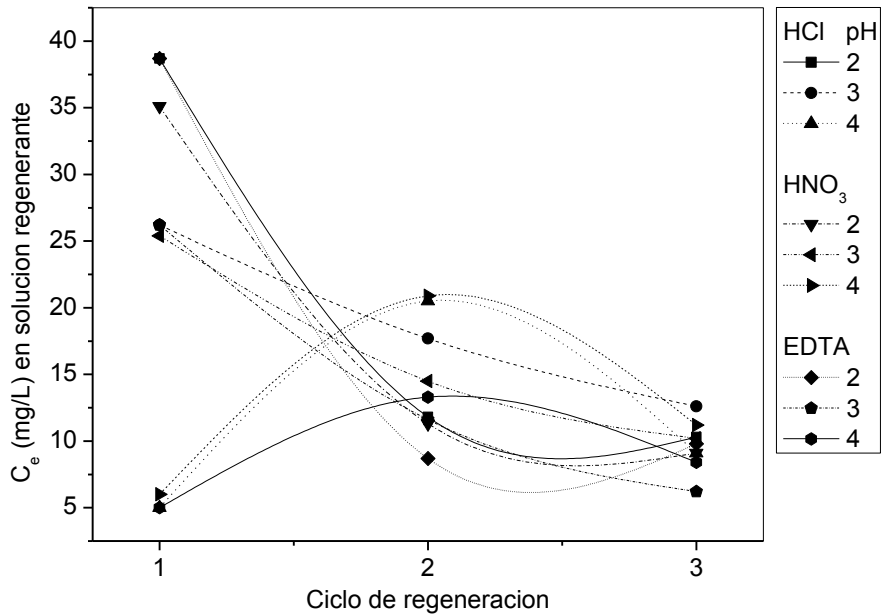


Figura 16. Perfil de concentración de Cu (II) en el equilibrio en Q/PVA/EGDE después de ser regenerado.

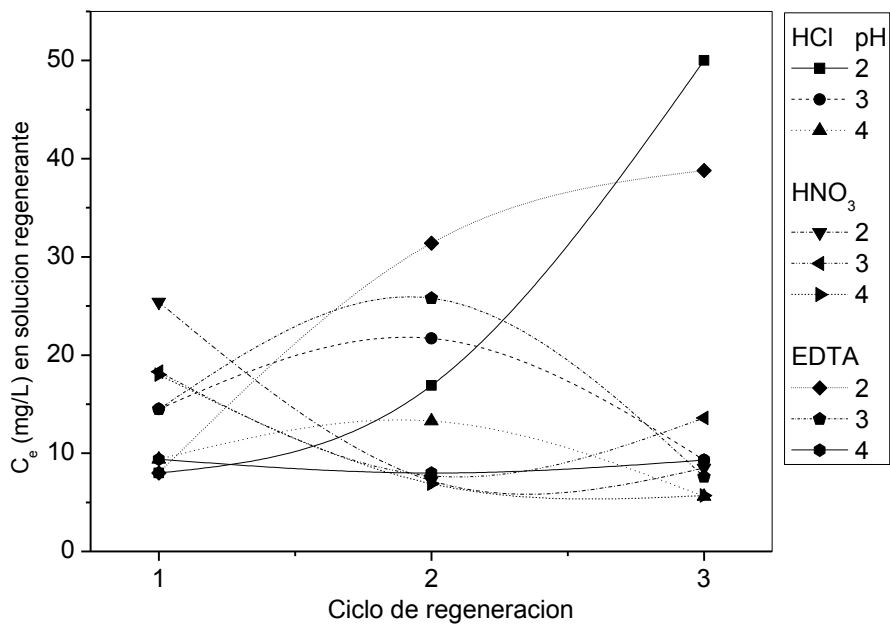


Figura 17. Perfil de concentración de Cu (II) en el equilibrio en Q/PVA/EGDE después de ser regenerado.

De los resultados de capacidad de adsorción (q_e) de Cu (II) presentados, se determinó que esta disminuye a medida que se regenera el adsorbente, ya que al inicio la capacidad con el material virgen fue de 178.6 mg/g y después de los ciclos de regeneración 1, 2 y 3, esta disminuye hasta valores de 3.2 en el caso específico del uso del agente regenerante HNO₃.

Tabla 12. q_e después de cada ciclo de adsorción-desorción.

Ciclos	Cu (II)			Zn (II)		
	q_e (mg/g)			q_e (mg/g)		
	HCl	HNO ₃	EDTA	HCl	HNO ₃	EDTA
0	178.6	178.6	178.6	6.4	6.4	6.4
1	89.5	91.8	19.8	6.5	5.5	79.7
2	17.1	14.0	14.8	43.0	11.1	114.4
3	7.1	3.2	14.2	5.7	14.5	36.7

Con el Zn (II) se observa que hubo una mejora en la capacidad de adsorción a medida que avanzan los ciclos de regeneración. Puede verse en la tabla de resultados de capacidad, que esta fue mejor cuando se utilizó EDTA, y esto fue atribuible a que es un agente quelante capaz de formar complejos con iones de Cu (II) o Zn (II), en comparación con los otros agentes (Nghah et al., 2004).

4. CONCLUSIONES

El material sintetizado resultante fueron perlas porosas, los poros de la superficie externa fueron de menor tamaño que los del interior, además de tener un tamaño irregular. En el espectro de FT-IR/ATR obtenido después de que el 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. La presencia de Cu (II) fue corroborada mediante espectroscopia RAMAN. El material resultó ser amorfo de acuerdo al difractograma del material. Los resultados de estabilidad mostraron que el Q/PVA/EGDE no es estable en soluciones acidas a un pH de 2, ya que hubo pérdida de peso después de poner en contacto el adsorbente y dichas soluciones, por lo que se recomienda utilizar este adsorbente a pH mayores a 4, además que las pruebas de capacidad de adsorción con soluciones a diferentes pH mostraron que el pH óptimo estuvo por arriba de 4, por lo que los experimentos de adsorción se realizaron utilizando soluciones de cada metal en solución a un pH de 5. Las pruebas preliminares de adsorción, permitieron determinar que la proporción de Q/PVA más apropiada fue de 35/65 en comparación con las proporciones de 50/50 y 65/35.

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 describió mejor, estadísticamente el comportamiento de la isoterma obtenida 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 la capacidad de adsorción de Zn (II). La energía de adsorción calculada, permitió determinar que el proceso de adsorción que prevalece fue fisisorción, para el caso del Zn (II) en soluciones mono y bicomponente, así mismo para soluciones bicomponente de Cu (II), sin embargo para soluciones monocomponente el proceso se aproximó a quimisorción lo cual estuvo acorde con el ajuste de las cinéticas al modelo de pseudo-segundo orden. Los resultados

muestran que la selectividad del material por el Cu (II) >>> Zn (II) y que tiene buen potencial para remover Cu (II) en solución acuosa, inclusive teniendo a estos iones en competencia. Por otra parte, el estudio termodinámico mostró que el proceso de adsorción que prevaleció fue endotérmico y que se llevó a cabo de manera espontánea. Además, el valor de entalpía corroboró los resultados obtenidos con la energía de adsorción, acerca de que el proceso que predominó fue fisisorción.

El modelo de Thomas y el de Yoon-Nelson representaron adecuadamente el comportamiento del proceso de adsorción en continuo. Los resultados mostraron que a mayor altura de lecho empacado se alcanzó una mayor capacidad de adsorción y un tiempo de saturación más alto. Este comportamiento también se observó cuando el flujo de alimentación de la solución disminuyó, lo cual es coherente ya que el tiempo de contacto entre el lecho y los cationes aumenta.

Los experimentos de regeneración permitieron determinar que la capacidad de adsorción del Q/PVA/EGDE, disminuye a medida que se regenera más veces, por lo que su uso implica evitar su uso con soluciones a pH por debajo de 3, además de tener en consideración la disminución de la capacidad al regenera el adsorbente.

5. FUENTES CONSULTADAS

1. Arh-Hwang C., Sheng-Chang L., Chia-Yuan C., Chia-Yun C. (2008). Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* 154: 184–191.
2. Atkins, P. W., & De Paula, J. (1999). *Química física*. Omega.
3. Aziz, A. S. A., Manaf, L. A., Man, H. C., & Kumar, N. S. (2014). Column dynamic studies and breakthrough curve analysis for Cd (II) and Cu (II) ions adsorption onto palm oil boiler mill fly ash (POFA). *Environmental Science and Pollution Research*, 21(13); 7996-8005.
4. Bell, R.R. and Saunders, G.C. (2005). “Cadmium Adsorption on Hydrous Aluminium (III) Oxide: Effect of Adsorbent Polyelectrolyte”. *Applied Geochemical*, 3: 529–536.
5. Bailey, S. E., T. J., Olin, R. M., Bricka, and Adrian, D. D. (1999). “A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals”. *Water Research*, 33: 2469–2479.
6. Chen A.H., Liu S.C., Chen C.Y. (2008). Comparative adsorption of Cu(II), Zn (II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *J Hazard Mater* 154: 184-191.
7. CIS, International Occupational Safety and Health Information Centre (1999). “Metals. In *Basics of Chemical Safety*”, Chapter 7, Geneva: International Labour Organization.
8. Crini, G. (2005). “Recent Developments in Polysaccharide–Base Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment”. *Progress in Polymer Science*, 30: 38–70.
9. Dalida M.L., Mariano A.F., 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.
10. Díaz de Apodaca E., Villarán Velasco M. C., Río Pérez F., Ramírez López C. A, Lorenzo Ibarreta L. (2007). Utilización De Adsorbentes Basados En Quitosano y Alginato Sódico para la Eliminación de Iones Metálicos: Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ y Co²⁺, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8: 20-37.

11. Dubinin M.M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapours for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chem Rev* 60: 235-266.
12. Freeons, D. (1991). Chitosan, does it have a place in agriculture? *Proc. Plant Growth Regul. Soc. Am.*, 11–19.
13. Futralan, C. M., Kan, C. C., Dalida, M. L., Hsien, K. J., Pascua, C., & Wan, M. W. (2011). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate polymers*, 83(2), 528-536.
14. Gavrilesco, M. (2004). Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. *Engineering in Life Science*, 4: 219–232.
15. Guibal E (2004) Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep Purif Technol* 38: 43-74.
16. Harish Prashanth, K. V. and. Tharanathan, R. N. (2007). “Chitin/Chitosan: Modifications and Their Unlimited Applications Potential–An Overview”. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 18: 117–131.
17. Han, R., Wang, R., Zou, W., Wang, Y., Shi, J. (2007). Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 145: 331–335
18. Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., & Tang, M. (2009). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1), 284-297.
19. 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 Pollut.* 2013; 224: 1562–1573.
20. Hernández, R. B., Franco, A. P., Yola, O. R., López-Delgado, A., Felcman, J., Recio, M. A. L., & Mercê, A. L. R. (2008). Coordination study of chitosan and Fe³⁺. *Journal of Molecular Structure*, 877(1): 89-99.
21. Hernández-Hernández KA, Solache-Ríos M, Díaz-Nava MC (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: 1562–1573.

22. Helios K., Wysokinski 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. *Vib. Spectrosc.* 55: 207–215.
23. Ho, Y.S., McKay, G. (1998). Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans Inst Chem Eng* 76: 332–340.
24. Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451-465.
25. Ho, Y.S. (2004). *Pseudo-Isotherms using a second order kinetic expression constant*, Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands, *Adsorption* 10: 151-158.
26. Ho, Y.S. (2006). Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Pol. J. Environ. Stud.* 15: 81-86.
27. Ho, Y.S. (2009). Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* B136: 681-689.
28. Huheey, J.E. (1997) *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Prentice hall
29. Jin L., Bai R. B. (2002). Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. *Langmuir*, 18: 9765–9770.
30. Jha, I. N., Iyengar, L., & Rao, A. P. (1988). Removal of cadmium using chitosan. *Journal of Environmental Engineering*, 114(4), 962-974.
31. Kamari, A., & Ngah, W. W. (2009). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H₂SO₄ modified chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(2), 257-266.
32. Li, L.J., Liu, F.Q., Jing, X.S., Ling, P.P., Li, A.M. (2011). Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: isotherm and kinetic modeling, *Water Res.* 45: 1177–1188.
33. Liu D, Sun D (2012) Modeling adsorption of Cu(II) using polyanilinecoated sawdust in a Fixed-bed column. *Environ. Eng. Sci.* 29: 461–465.
34. Muzzarelli, R.A.A. (1973). *Natural Chelating Polymers*, Ed. Pergamon, Press New York, NY, USA, p.p. 83.

35. Malafaya, P. B., G. Silva, and R. L. Reis (2007). "Natural-Origin Polymers as Carriers and Scaffolds for Biomolecules and Cell Delivery in Tissue Engineering Applications". *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 59: 207–233.
36. Majeti, N.V., Kumar, R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46: 1–27.
37. Nadia, A.A., Wesam A.K., Hussein, H.A.J. (2011). Preparation, Characterization, and Diltiazem HCl Release Study of Chitosan/poly(vinyl alcohol) Microspheres, *Nat J Chem* **41**: 113-126.
38. Ngah W.S.W., Kamari, A, Koay, Y.J. (2004). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *Int. J. Biol. Macromol.* 34: 155–161.
39. Nieto J.M., Peniche C.C. and Del Bosque J. (1992). Preparation and characterization of a chitosan-Fe (III) complex. *Carbohydrate Polymers*, 18, 221–224. Ravi Kumar MNV (2000) A Review of Chitin and Chitosan Applications. *React Funct Polym* **46**: 1-27.
40. Piron E, and Domard A. (1998). Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction. *Int J Biol Macromol* **22**, 33–40
41. Qi, L. and Xu, Z. (2004). "Lead Sorption from Aqueous Solutions on Chitosan Nanoparticles". *Colloids and Surface A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 251: 183-190.
42. Ravi, K.M.N.V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46:1–27.
43. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, I., and Le Cloirec, P. (2002). "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies". *Environmental Science & Technology*, 36: 2067-2073.
44. Rinaudo, M. (2006). "Chitin and Chitosan: Properties and Applications". *Progress in Polymer Science*, Vol. 31: 603–632.
45. Sorlier, P., Denuzière, A., Viton, C. and Domard A. (2001). "Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan". *Biomacromolecules*, Vol. 2: 765–772.
46. Tang, L.G., Hon David, N.S. (2001). Chelation of chitosan derivatives with zinc ions II. Association Complexes of Zn²⁺ onto O, N-Carboxymethyl chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*. **79**: 1476–1485.

47. Villada-Villada, Y. A., Hormaza-Anaguano, A., & Casis, N. (2014). Use of rice husk for the removal of methylene blue in fixed-bed columns. *Tecno Lógicas*, 17(33), 43-54.
48. Verbych, S., Bryk, M., Chornokur, G., & Fuhr, B. (2005). Removal of copper (II) from aqueous solutions by chitosan adsorption. *Separation science and technology*, 40(8), 1749-1759.
49. Xin, H., Qiao-li, Z., Nai-yun, G. (2007). Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. *Journal of Environmental Sciences* 19: 1287–1292.
50. Yaneval, Z., Koumanova, B., Meshko, V. (2009). Mass transfer mechanism of nitrophenols sorption in a fixed bed column, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Volume 44, Issue 2, 12 March 2009, Pages 151-156.
51. Yehua, Z., Jun, H., Jianlong, W. (2011). Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn (II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, *Journal of Hazardous Materials*. 155–161.
52. 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.
53. Wan Ngah W.S., Endud CS, Mayanar R. (2002). Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reac. Funct. Polym.* 50: 181-190.
54. Wan Ngah W.S., Kamari A., Koay Y.J. (2004). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *Int J Biol Macromol* 34:155-61.
55. Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances* 27: 195–226.
56. Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, Printed in Germany.

57. Wu, F.Ch. Tseng, R.L. & Juang, R.S. (2002). Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan-encapsulated activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 1269-1279
58. Zikakis, J.P. (1984). *Chitin, Chitosan and Related Enzymes*, Ed. Academic Press, Orlando, FL, USA, p.p XVII.
59. <http://www.alibaba.com/>