

Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre

S. Castro, R. Cerda, N. Betanco, F. Canelo, X. López, A. García y M. Benavente.*

Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química (PMCIQ)
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)
PO Box 5595, Managua, Nicaragua
E-mail: benavente@kth.se

(recibido/received: 1-Noviembre-2013; aceptado/accepted: 21-Diciembre-2013)

RESUMEN

En este trabajo, se estudió el equilibrio y la cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) en quitosano y Cr(VI) en quitosano modificado con cobre. Para ello, soluciones de iones metálicos a diferentes concentraciones, fueron puestas en contacto con el adsorbente y se agitaron por un período de 3 – 4 h. Al final del proceso, las muestras fueron analizadas en un espectrómetro de absorción atómica. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los iones metálicos fueron evaluados aplicando las isothermas de Langmuir y Freundlich; mientras los datos cinéticos fueron evaluados utilizando los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Los resultados del proceso demostraron que los iones fueron eficazmente adsorbidos por el quitosano (Cd y Ni) y por el Cu-quitosano (Cr). Además, se comprobó que los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr(VI) y Ni(II) se ajustan al modelo de Langmuir; mientras que los datos experimentales del Cd(II) fueron mejor ajustados por el modelo de Freundlich. Mediante el uso de la isoterma de Langmuir se determinó la capacidad máxima de adsorción de cromo (29.7 mg/g Cu-quitosano), cadmio (102.0 mg/g quitosano) y níquel (83.31 mg/g quitosano). Los resultados de la cinética de adsorción de los iones metálicos mostraron que los datos experimentales fueron mejor ajustados por el modelo de pseudo-segundo orden; es decir, el paso limitante en la velocidad es la reacción de adsorción y no la transferencia de masa.

Palabras claves: isothermas de adsorción; cinética de adsorción; modelos cinéticos; metales pesados; quitosano; Cu-quitosano

ABSTRACT

In this paper, the equilibrium and adsorption kinetics of Cr(VI), Cd(II) and Ni(II) onto Chitosan and Cu-chitosan was studied. Metal ion solutions at different initial concentration were put in contact with chitosan and Cu-chitosan and the mixture was agitated by 3 – 4 h. Afterwards, the samples were analyzed by atomic absorption spectroscopy. The experimental data of adsorption equilibrium were evaluated by application of Langmuir and Freundlich isotherms; while the kinetics experimental data were evaluated using kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order. The results showed that the metallic ions were effectively adsorbed by the chitosan (Cd and Ni) and Cu-chitosan (Cr). Besides, it was found that the experimental data of adsorption equilibrium of Cr(VI) and Ni(II) fit the Langmuir model, while the equilibrium adsorption data of Cd(II) were better fitted by Freundlich model. The maximum adsorption capacity of chromium (29.7 mg/g Cu-chitosan), cadmium (102.0 mg/g chitosan) and nickel (83.31 mg/g chitosan) was determined using the Langmuir model. The results of adsorption kinetics of the metallic ions showed that the experimental data were better adjusted by pseudo-second order model. Therefore, the rate-limiting step is the adsorption reaction and not mass transfer processes.

Keywords: adsorption kinetics; isotherm; chitosan; Cu-chitosan; heavy metals; kinetic models

* Autor para la correspondencia

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas ambientales en Nicaragua es la contaminación de los recursos hídricos. Industrias tales como los talleres de cromado y niquelado, fundición, fabricación de baterías, refinación de petróleo, pesticidas, fabricación de pigmento y talleres de fotografía generan una gran cantidad de metales pesados que pueden producir daños en los ecosistemas acuáticos y en la salud humana.

Los metales pesados, incluso a bajas concentraciones por ser bioacumulables, pueden ocasionar perjuicios a la salud por la digestión directa del agua contaminada. El Cr(VI), el cual es muy tóxico, tiene efectos carcinogénicos en animales y mutagénicos en humanos y bacterias (Lavado-Meza et al., 2012). Por su parte, El cadmio es un tóxico que causa, en el ser humano, alteraciones a nivel enzimático, renal, respiratorio y digestivo (Ramírez, 2002) y el exceso de níquel puede dar lugar a un incremento en la sangre de colesterol, lípidos y glucosa (Mercadal, 2002) y en el organismo disminuye la tasa de hemoproteínas, ya que se produce una inhibición de su síntesis y un aumento de la degradación del grupo hemo, por inducción de hemooxigenasa en los riñones e hígado (Mercadal, 2002).

Para la remoción de metales pesados se han utilizado diversos métodos tales como coagulación, intercambio iónico, osmosis inversa y precipitación. Sin embargo, estos métodos resultan muy costosos y en algunos casos, no se logran alcanzar los límites establecidos por las normas reguladoras de la calidad de agua del país (Benavente, 2008). Como una alternativa ante esta problemática y además, económica, es la utilización de quitosano, un polímero natural que se extrae de los desechos de crustáceos, hongos e insectos (Pastor de Abram, 2004).

El quitosano es un polisacárido que presenta un gran poder de adsorción y es capaz de fijar una gran variedad de metales (Pastor de Abram, 2004). Además, el quitosano presenta numerosas aplicaciones en distintas áreas, principalmente en la industria alimenticia, farmacia, cosmética y tratamiento de aguas naturales y efluentes (Benavente, 2008).

El objetivo principal de este trabajo fue determinar la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI), Cd(II) y Ni(II) en quitosano; así como analizar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción de los iones metálicos en el adsorbente, a través de los modelos de

pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Este conocimiento podrá ser utilizado en la aplicación del quitosano en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

METODOLOGÍA

Material

a) Quitosano y Cu-quitosano

El quitosano, con un tamaño de partícula <0.22 mm, fue preparado a partir de quitina extraída de caparazón de camarón, utilizando la técnica propuesta por Hernández y Escorcía (2009). La materia prima fue proporcionada por la empresa Camarones de Nicaragua, S.A. (CAMANICA). Por su parte, el quitosano modificado con cobre (Cu-quitosano) fue preparado poniendo en contacto 1 L de una solución de Cu de 50 mg/L con 5 g de quitosano (Benavente, 2008).

b) Soluciones de iones metálicos

Las soluciones de los iones metálicos a diferentes concentraciones (en un rango de 25 – 750 mg/L) fueron preparadas a partir de soluciones estándares de 1000 mg/L de Cromo (VI) (marca Fischer), 1000 mg/L de Cadmio (II) (marca Merck) y de 1000 mg/L de Níquel (II) (marca Fischer).

Método

a) Estudio comparativo de la adsorción de Cr(VI) en quitosano y Cu-quitosano.

Para llevar a cabo este estudio, 2.00 g del adsorbente se pusieron en contacto con 1 L de una solución de 4.64 mg/L de Cr(VI), ajustada a pH 4.0, por un tiempo de 2 h y una velocidad de agitación de 450 rpm. Luego, la mezcla fue filtrada y un análisis de Cr(VI) en un Espectrómetro de Absorción Atómica GBC AAS932, fue llevado a cabo para determinar la concentración del ión en la solución.

b) Equilibrio de Adsorción

Se prepararon seis soluciones de ión metálico de 50.0 mL, a diferentes concentraciones (25, 170, 315, 460, 605, 750 mg/L). El pH de cada solución fue ajustado a 6.0 (para Cd y Ni) y 4.0 (para Cr (VI)) con una solución de NaOH 0.1M y/o una solución de HCl 0.01M. El pH

de la solución fue medido con un pH-metro Orión 410A. Las soluciones fueron adicionadas en un matraz Erlenmeyer de 150 mL y se le agregaron 0.5 g del bioadsorbente a cada solución. Los matraces fueron colocados en un shaker y se agitaron a 250 rpm por 3 horas. Posteriormente, las soluciones se filtraron y se determinó la concentración de cada ión metálico en un Espectrofotómetro de Adsorción Atómica GBC AAS 932 Plus.

c) Experimentos de cinética de adsorción

Se prepararon 1.2 L de una solución de Cr(VI) y 1 L de soluciones de Cd(II) y Ni(II), y se vertieron en un vaso de precipitado de 2 L. Al igual que en el caso anterior, el pH de la solución de Cr(VI) se ajustó a 4.0 y el pH de las soluciones de Cd(II) y Ni(II) se ajustaron a 6.0. Se adicionaron 2.5 g del adsorbente y la mezcla se agitó por 4 horas utilizando un agitador magnético, a una velocidad de agitación de 450 rpm.

Cada período de tiempo (entre 2–120 min) se tomó una alícuota de 5 mL, la cual fue filtrada para separar las trazas de adsorbente. Las muestras fueron analizadas para determinar la concentración de los iones metálicos.

Isotermas de Adsorción

La capacidad de adsorción, q_e (mg/g) se calculó mediante la siguiente ecuación (Nghah et al, 2005):

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

Donde C_o es la concentración inicial del ión metálico en la solución (mg/L), C_e es la concentración del ión metálico en el equilibrio (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g)

La isoterma de adsorción fue modelada de acuerdo a: (a) la relación de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{e,max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (2)$$

Donde $q_{e,max}$ es la máxima capacidad de adsorción del metal (mg/g), y b es la constante de equilibrio de adsorción (L/mg), éste parámetro representa una medida de la energía de adsorción. Los valores numéricos de $q_{e,max}$ y b son obtenidos de la pendiente y el intercepto, respectivamente, de la forma lineal de la isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{e,max}} C_e + \frac{1}{q_{e,max} b} \quad (3)$$

Y (b) la relación de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

Donde K_F , la constante de Freundlich (mg¹⁻ⁿ·Ln/g) y n , el exponente de Freundlich, son parámetros empíricos. n es usualmente <1 (Gerente et al., 2007). Los valores numéricos de K_F y n son obtenidos del intercepto y la pendiente, respectivamente, de la forma lineal de la isoterma de Freundlich:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (5)$$

Modelos cinéticos

La cinética de adsorción del ión metálico puede estar influenciada por la reacción de adsorción y la transferencia de masa. Para identificar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción de Cr(VI), Cd(II) y Ni(II) en el adsorbente, se consideran las siguientes etapas (Benavente, 2008):

- La transferencia de masa del ión metálico del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.
- La adsorción del ión metálico en el adsorbente.
- La difusión interna del ión metálico en el adsorbente.

Para evaluar los datos experimentales obtenidos para cada ión metálico, los modelos simplificados de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden fueron aplicados (Gerente et al., 2007).

La ecuación de pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren fue la primera ecuación de velocidad para la adsorción en un sistema líquido basado en la capacidad de un sólido:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

Donde k_1 es la constante de pseudo-primer orden (min⁻¹), q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y para un tiempo t (Gerente et al., 2007). Los valores numéricos de k_1 y q_e son obtenidos de la pendiente y del intercepto, respectivamente, de la forma lineal de la ecuación de pseudo-primer orden, la cual es

utilizada para el análisis cinético de los datos experimentales:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

El modelo de pseudo-primer orden asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del ión metálico del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente (Ho y McKay, 1998).

La ecuación de pseudo-segundo orden o ecuación cinética de quimisorción está dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Donde k_2 es la constante de pseudo-segundo orden (g/mg·min) (Gerente et al., 2007). Los valores numéricos de k_2 y q_e son obtenidos de la forma lineal de la ecuación de pseudo-segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio comparativo de la adsorción de Cr(VI) en quitosano y Cu-quitosano

El cromo es un elemento que puede existir, a altos potenciales ($E > 0$), en la forma de valencia III y valencia VI (Milovanovic, 2011). En la forma trivalente, el cromo presenta muy baja toxicidad incluso es un nutriente esencial, necesario para el metabolismo de los azúcares y para muchas reacciones enzimáticas. Mientras que en la forma hexavalente, se ha documentado que es muy tóxico ya que puede dañar el ADN e inducir mutaciones genéticas (Montauban-González, 2013).

Los resultados preliminares del porcentaje de remoción (%Rem) de Cr(VI) en quitosano y quitosano-Cu se presentan en la Tabla 1. En el rango de trabajo y bajo las condiciones experimentales, los resultados muestran que el porcentaje de remoción de Cr(VI) fue mayor cuando se utilizó el quitosano modificado con cobre (Cu-quitosano).

Tabla 1. Porcentaje de Remoción de Cr(VI) en quitosano y Cu-quitosano a pH 4.

No	Descripción	Cr (VI)* (mg/L)	%Rem
1	Concentración inicial	4.64	-
2	Quitosano	2.13	54.17
3	Cu-quitosano	0.26	94.33

*Concentración de cromo en solución

El Cr(VI) es un elemento ácido que solo puede existir en forma de anión estable Cromato o dicromato, en dependencia del pH (Milovanovic, 2011). La adsorción de cromo en el quitosano se produce por el enlace entre el anión dicromato con el grupo amino (NH_3^+) presente en el adsorbente, por un mecanismo de interacción electrostática (Ecuación 10):



El mecanismo de adsorción de cromo depende del pH y de la especiación de los iones metálicos en la solución (Vold et al., 2003). El quitosano es una base débil y el equilibrio de hidrólisis descrito por la ecuación (11) depende del pH de la solución. A un pH 4.0, más del 50% de los grupos aminos se encuentran protonados en la forma de NH_3^+ (Guibal, 2004), lo cual puede permitir la adsorción del cromo por atracción electrostática.



Por otra parte, la inserción del catión metálico Cu(II) en el quitosano produjo un mejoramiento en la adsorción del anión dicromato por parte del adsorbente. La adsorción del anión dicromato en el Cu-quitosano puede deberse a la fuerte atracción electrostática entre dicromato y el Cu enlazado a los grupos amino (NH_2) en el quitosano; donde el principal mecanismo de interacción para el Cu puede ser por quelación (Vieira et al., 2007).

Rhazi et al. (2002) propuso la siguiente estructura para el complejo Cu-quitosano:

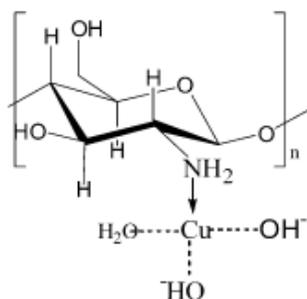


Fig.1 Estructura propuesta para el complejo Cu-quitosano (Rhazi et al., 2002)

Donde los grupos hidroxilos (OH⁻) pueden ser sustituidos por un anión dicromato Cr₂O₇²⁻, proponiéndose la siguiente estructura:

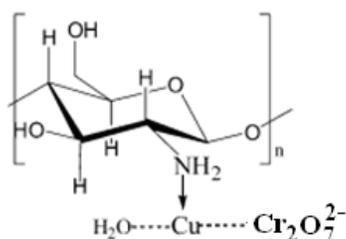


Fig. 2 Estructura propuesta para la adsorción de ión dicromato en Cu-quitosano.

Para confirmar la hipótesis, primero se analizó la solución resultante de la adsorción para determinar si había cobre presente como resultado del intercambio iónico; sin embargo, se comprobó que la concentración de ión cobre en la solución fue de 0.13 mg/L, lo cual permitió descartar esta posibilidad. Posteriormente, espectros IR fueron obtenidos para el adsorbente, antes y después de los procesos de adsorción, en un Espectrofotómetro FT-IR ALPHA T Bruker para observar los posibles cambios en la estructura química de la biomasa. Estos espectros IR se muestran en la Fig. 3.

En el espectro del quitosano se puede observar que de 3600 a 3200 cm⁻¹ exhibe una banda ancha de adsorción debido a la vibración de estiramiento de los grupos O-H y N-H; de 2927 a 2871 cm⁻¹ exhibe un doble pico asignado al grupo -CH debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos -CH y -CH₂. El pico en 1665 cm⁻¹ es debido a las vibraciones de flexión del grupo amino -NH₂ (referido como la banda de amida I). La banda de absorción a 1562 cm⁻¹ es generalmente atribuible a las vibraciones de deformación de N-H; mientras que 1430 cm⁻¹ se asigna a las vibraciones de flexión del grupo -NH. La banda a 1100 cm⁻¹ es debido a C-O-C en el anillo de piranosa. y la banda en 1026 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de estiramiento del grupo CO (Silverstein et al., 2005).

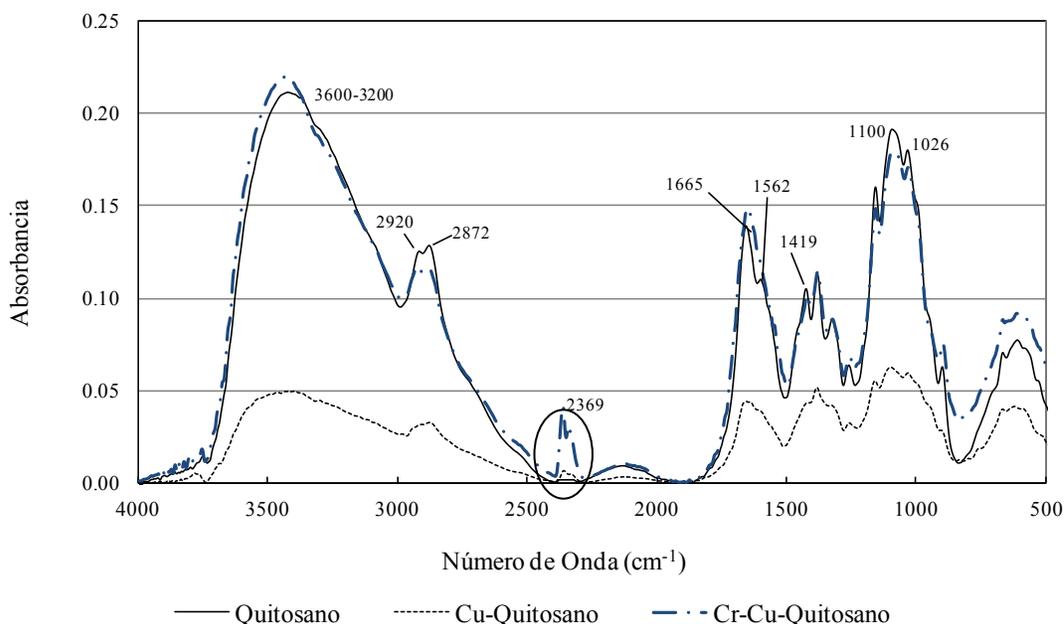


Fig. 3 Espectros IR de (a) Quitosano antes del proceso de adsorción y (b) Quitosano después del proceso de adsorción de cobre y (c) Cu-Quitosano después del proceso de adsorción de cromo hexavalente.

Al comparar el espectro del adsorbente con aquel modificado con cobre (Fig.3a y Fig. 3b, respectivamente), se puede observar cambios en la intensidad de las bandas de absorción de 3600–3370 cm^{-1} , atribuibles a los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$. Estos cambios indican la formación de complejos, los cuales aumentan las energías de los enlaces debido a los iones metálicos adsorbidos (Solovtsova et al., 2009). Así también, puede observarse un pico muy débil en la región de 2340 cm^{-1} (señalado con un círculo) que puede ser atribuido a la interacción $\text{Cu}-\text{N}$ (Miller y Wilkins, 1952).

Por otro lado, la comparación entre los espectros de Cu-quitosano antes (Fig. 3b) y después de la adsorción de cromo hexavalente (Fig. 3c) muestra un cambio en la intensidad de la banda de absorción de 2430 cm^{-1} , lo cual puede indicar la interacción entre cobre y el anión dicromato (Miller y Wilkins, 1952). Así también, la Fig. 3b muestra un pico agudo en la región de 1419 cm^{-1} atribuido a la interacción entre el grupo NH_3^+ y el anión dicromato (Miller y Wilkins, 1952).

Equilibrio de Adsorción

A continuación se describen los resultados de la aplicación de los modelos de las isothermas de Langmuir y de Freundlich a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los iones metálicos en el adsorbente.

Isoterma de Adsorción de $\text{Cr}(\text{VI})$

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción del ión dicromato en Cu-quitosano fueron evaluados utilizando los modelos de la isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich.

En la Fig. 4 se presenta el gráfico de los valores experimentales de la adsorción específica (C_e/q_e) en función de la concentración del ión metálico en equilibrio (C_e), y la forma lineal de la ecuación de Langmuir.

Estos resultados muestran que la adsorción de cromo (VI) en Cu-quitosano correlaciona bien los datos experimentales ($R^2 > 0.99$), lo cual sugiere que el modelo de Langmuir interpreta los resultados razonablemente bien. Esto implica que la adsorción de $\text{Cr}(\text{VI})$ en el adsorbente se limita a una adsorción monocapa (van Loon y Duffy, 2005).

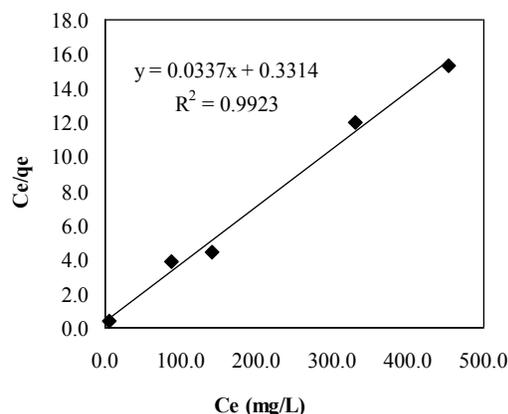


Fig.4 Forma lineal de la isoterma de adsorción de cromo(VI) en Cu-quitosano a pH 4, usando la ecuación de Langmuir.

La Fig. 5 muestra el gráfico del $\log q_e$ en función del $\log C_e$, y la forma lineal de la Ecuación de Freundlich. Estos resultados muestran un R^2 de 0.98 indicando una menor correlación del modelo con los resultados experimentales.

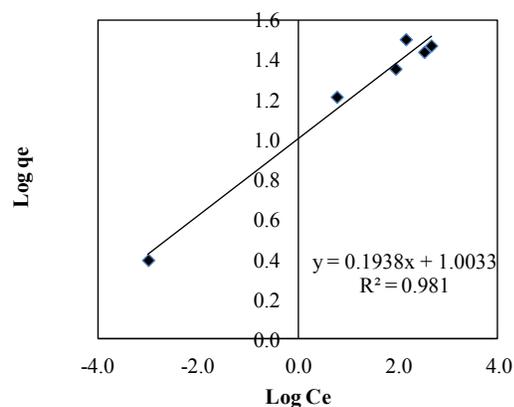


Fig.5 Forma lineal de la isoterma de $\text{Cr}(\text{VI})$ en Cu-quitosano a pH 4, usando la ecuación lineal de Freundlich.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de los modelos de de Langmuir y Freundlich para el equilibrio de adsorción de $\text{Cr}(\text{VI})$ en Cu-quitosano.

El parámetro de Langmuir o coeficiente de adsorción b , refleja la fuerza con que se adsorbe el $\text{Cr}(\text{VI})$ en el adsorbente. El valor bajo de b revela que el ión dicromato no se adsorbe fuertemente en la superficie del adsorbente, indicando también un bajo grado de recubrimiento.

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cr(VI) en Cu-quitosano a pH 4.

Langmuir	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)
	29.70	0.102
Freundlich	KF (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /g)	n
	10.076	0.194

Por otro lado, la Tabla 2 también muestra que la capacidad de adsorción de Cr(VI) es muy baja en comparación con otros adsorbentes. Lavado-Meza et al. (2012) obtuvieron una máxima capacidad de adsorción de Cr(VI) en carbón activado de 50.25 mg/g.

En el gráfico de la Fig. 6 se muestra el ajuste de los datos experimentales con los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich. Observándose un mejor ajuste del modelo de Langmuir con los datos experimentales

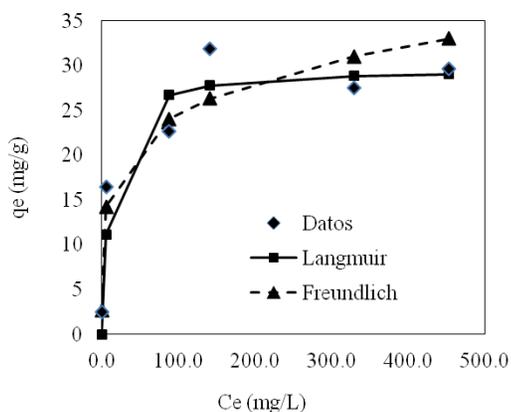
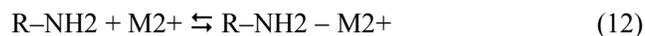


Fig. 6 Ajuste de los datos experimentales de la adsorción de Cr(VI) en Cu-quitosano a los modelos de Langmuir y de Freundlich.

Isoterma de adsorción de Cd(II) y Ni(II)

En solución, el cadmio y el níquel pueden existir en forma de cationes lo cual permite, a pH 6, que puedan adsorberse en el quitosano por el siguiente mecanismo:



El pH de la solución permite una favorable adsorción del ión metálico en el adsorbente, ya que a bajo pH puede ocurrir la competencia, por parte de los iones H⁺, por los sitios activos en el adsorbente (Benavente,

2008). Mientras que a pH altos, puede ocurrir la precipitación de los iones metálicos debido a la formación de hidróxidos metálicos.

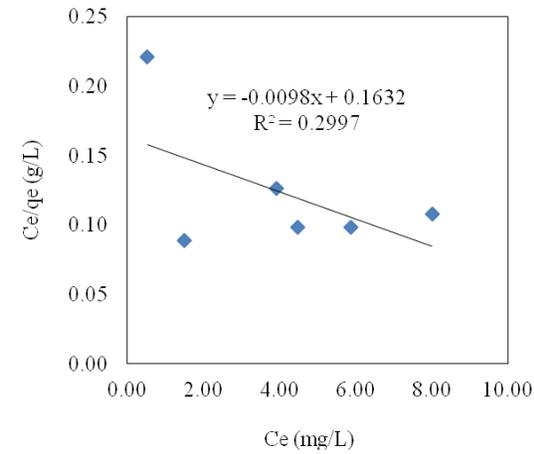
En las Fig. 7a y 7b se presenta la forma lineal de las isotermas de Langmuir y Freundlich, respectivamente, para los iones Cd(II) y Ni(II). Estos resultados revelan que la adsorción de cadmio en quitosano correlaciona bien los datos experimentales ($R^2 > 0.96$) para el modelo de Freundlich, pero no para el modelo de Langmuir, sugiriendo que la adsorción de este ión metálico puede ser por multicapa.

Los resultados al aplicar el modelo de Langmuir, concuerdan con aquellos encontrados por Letie et al. (2005) ya que los datos de las isotermas de adsorción de Cd(II) en Microesferas de N-carboximetilquitosano no fueron bien descritos por las ecuaciones de Langmuir. Así también, los resultados encontrados por Evans et al. (2002) en la aplicación de quitosano en el equilibrio de adsorción de cadmio, fueron bien ajustados por la relación de Freundlich.

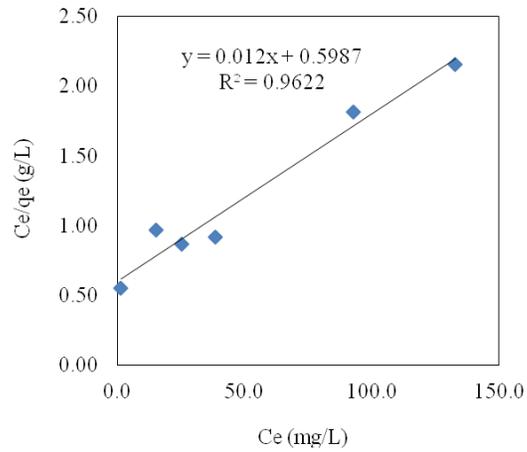
Por su parte, los datos del equilibrio de adsorción de níquel en quitosano fueron bien descritos por los modelos de Langmuir y Freundlich ($R^2 > 0.96$) sugiriendo que la adsorción del ión Ni(II) puede ser por monocapa o por multicapa. Resultados similares fueron hallados por Popuri et al. (2009) ya que los datos experimentales fueron bien ajustados por ambos modelos con un $R^2 > 0.96$.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros obtenidos con el modelo de Langmuir y de Freundlich. Estos resultados muestra que la máxima capacidad de adsorción de Cd(II) y Ni(II) fueron de 102.0 mg/g y 83.0 mg/g, respectivamente. Estos valores revelan que el quitosano tiene una buena capacidad para adsorber estos iones metálicos de soluciones acuosas; sin embargo, estos resultados fueron más bajos que los obtenidos por Letie et al. (2005), 193.7 mg Cd/g; y por Popuri et al. (2009), 120.5 mg Ni/g. Esto puede deberse al hecho de que estos autores trabajaron con quitosano modificado, los que les permitió mejorar la capacidad de adsorción.

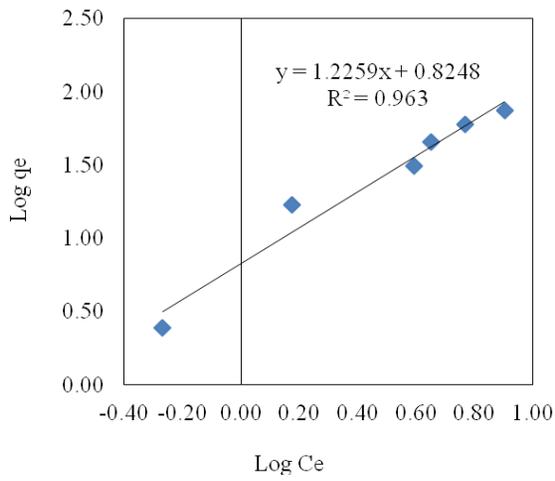
La Fig. 7c ilustra la capacidad de adsorción de los iones metálicos (qe) adsorbidos en quitosano versus la concentración en el equilibrio (Ce). Estos resultados revelan que los datos experimentales se ajustan a los modelos propuestos.



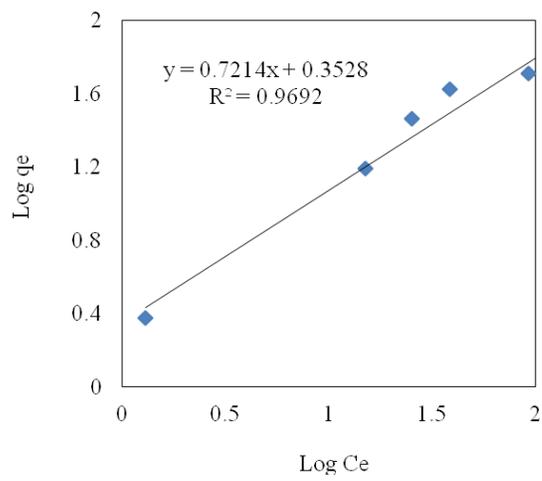
(a) Cadmio (VI)



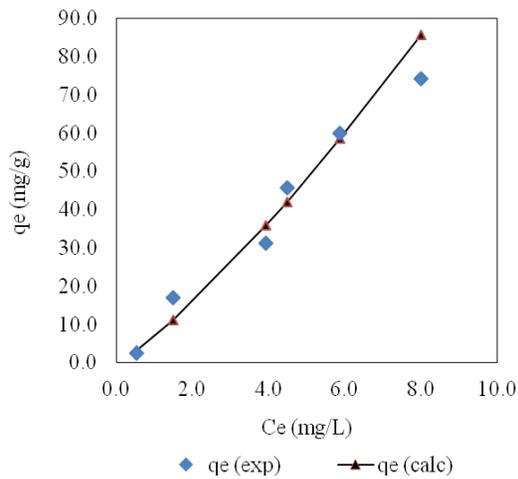
(a) Níquel (II)



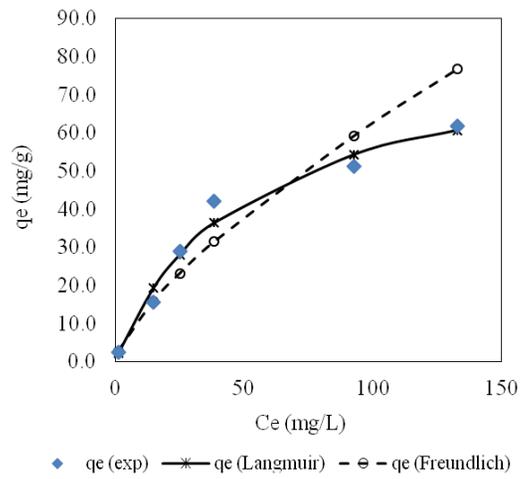
(b) Cadmio (II)



(b) Níquel (II)



(c) Isotherma de Freundlich para Cd (II)



(c) Isotherma de Langmuir y Freundlich para Ni (II)

Fig. 7 Aplicación de la forma lineal de la isoterma de (a) Langmuir y (b) Freundlich para el equilibrio de adsorción de Cd(II) y Ni(II). (c) Ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos.

Tabla 3. Parámetros de las isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) y Ni(II) en quitosano a pH 6.

Ión Metálico	Langmuir		Freundlich	
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{g}$)	n
Cadmio	102.0	0.060	6.680	1.226
Níquel	83.31	0.020	2.253	0.714

Para evaluar la adsorción según la forma de la isoterma, se utiliza el Parámetro de equilibrio ó Parámetro de Langmuir (RL), el cual debe ser calculado en la amplitud de las concentraciones iniciales (C_o) del proceso (Flores et al., 2001).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \quad (13)$$

C_o se considera como la concentración de referencia para el equilibrio, tal que $C_e < C_o$ en el rango de concentraciones de C_e . Además, C_e y C_o deben cumplir la ecuación de Langmuir. Analizando la isoterma sobre los valores de RL se obtiene:

Parámetro	Irreversible	Favorable	Desfavorable
RL	= 0	$0 < RL < 1$	> 1

Para el caso del equilibrio de adsorción de Cr(VI) y Ni(II), los cuales tuvieron una buena correlación con el modelo de Langmuir, se tienen los siguientes resultados:

Tabla 4 Parámetro de Langmuir (RL) para los iones metálicos Cr(VI) y Ni(II) en Cu-quitosano y quitosano, respectivamente.

Metal	Cromo (VI)	Níquel (II)
b (L/mg)	0.102	0.020
C_o (mg/L)	RL	RL
25.0	0.282	0.667
170.0	0.055	0.227
315.0	0.030	0.137
460.0	0.021	0.098
605.0	0.016	0.076
750.0	0.013	0.063

La Tabla 4 muestra que todos los valores de RL en el rango de concentración inicial (C_o) utilizado en el estudio del equilibrio de la adsorción, están entre 0 y 1 lo que indica un caso muy favorable; observándose, orden.

además, que en ambos casos, RL tiende a 0 cuando C_o incrementa. Esto indica que la adsorción se aproximará a ser máxima aún a bajas concentraciones (Flores et al., 2001).

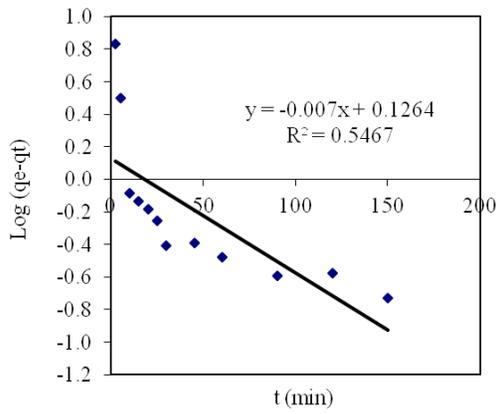
Cinética de Adsorción

La aplicación de los modelos cinéticos a los datos experimentales de la adsorción del ión metálico en función del tiempo, se realizó para evaluar cuál de los modelos propuestos es el que mejor describe la cinética y el paso limitante en la adsorción del ión metálico en el adsorbente.

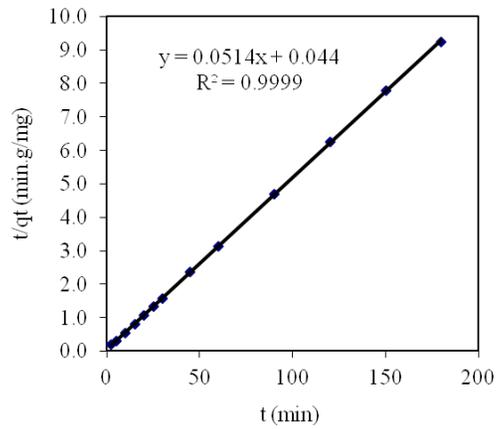
La Fig. 8 muestra la aplicación de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción de Cr(VI), Cd(II) y Ni(II) en Cu-quitosano y quitosano. Los resultados muestran que para el caso del cromo y el níquel la mejor correlación ($R^2 > 0.96$) fue obtenida para el modelo de pseudo-segundo orden, indicando que para ambos casos la etapa determinante es la reacción de adsorción, propiamente dicha, y no la transferencia de masa.

Estos resultados concuerdan con aquellos encontrados por Rajiv-Gandhi et al. (2010). Los autores encontraron que el proceso de adsorción del Cr(VI) sigue el mecanismo de pseudo-segundo orden. Similares hallazgos para la cinética de adsorción de Ni(II) fueron también encontrados por Popuri et al. (2009) a una concentración del ión metálico de 100 mg/L; ya que los datos experimentales fueron bien ajustados por el modelo de pseudo-segundo orden con un $R^2 > 0.96$.

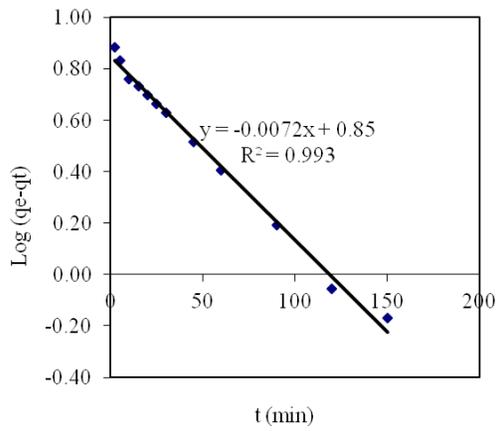
En el caso de la cinética de adsorción de cadmio, los resultados muestran que los dos modelos aplicados correlacionan bien los datos experimentales ($R^2 > 0.96$). Similares resultados fueron reportados por Ferrah et al. (2013), cuyos datos en el proceso de adsorción de Cd fueron mejor descritos por el modelo de pseudo-primer



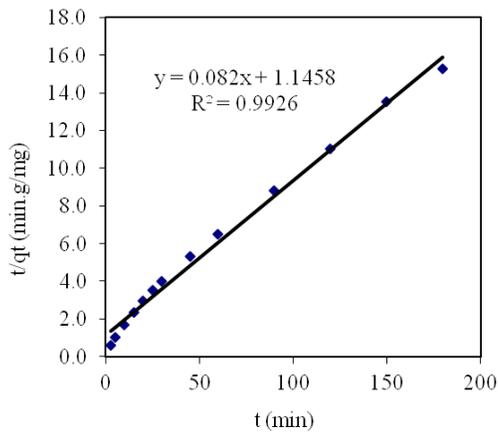
(a) Cromo (VI)



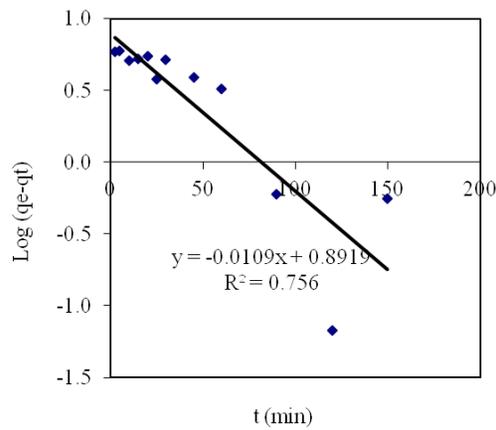
(b) Cromo (VI)



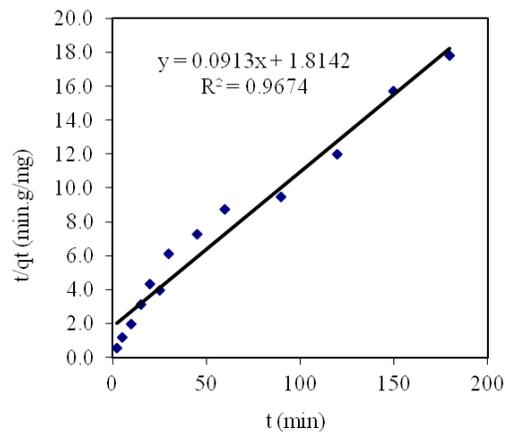
(a) Cadmio (II)



(b) Cadmio (II)



(a) Níquel (II)



(b) Níquel (II)

Fig. 8 Aplicación de los modelos cinéticos de (a) Pseudo-primero orden y (b) Pseudo-segundo orden, para la adsorción de Cr(VI) en Cu-quitosano y de iones Cd(II) y Ni(II) en quitosano.

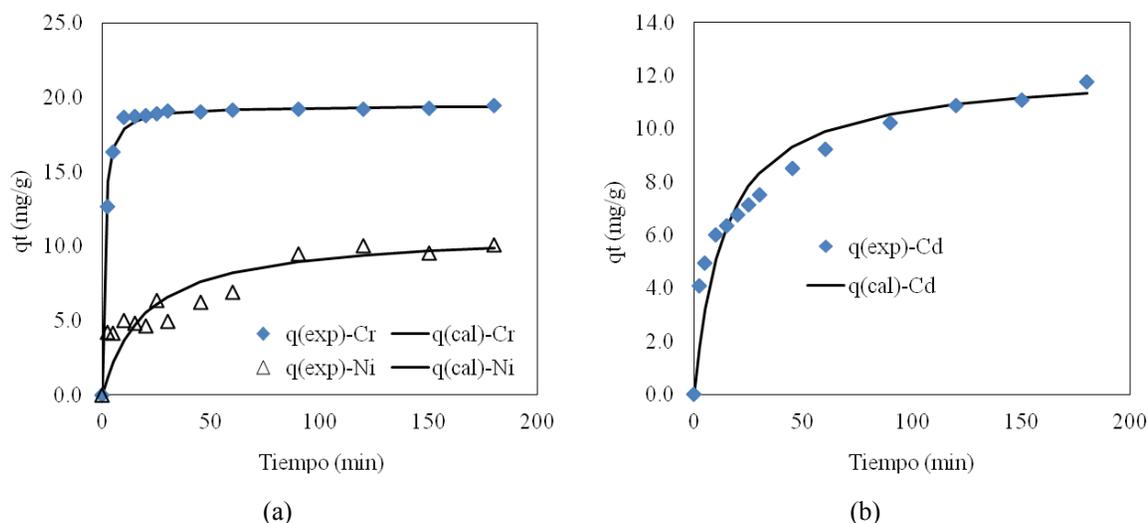


Fig. 9 Datos experimentales vs. Modelo de pseudo-segundo orden de (a) cromo (VI) y níquel (II), y (b) cadmio (II) a una concentración inicial de 50 mg/L, a un tamaño de partícula del adsorbente de < 0.22 mm y velocidad de agitación de 450 rpm.

La Fig. 9 muestra el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción. En los gráficos de esta Figura se puede observar que la velocidad de adsorción fue rápida al inicio del proceso y para el cadmio y el níquel, se vuelve gradualmente lenta hasta alcanzar el equilibrio, a aproximadamente 150 min de iniciado el proceso. En el caso del Cr(VI) el equilibrio se alcanzó a un tiempo de 30 min.

La Tabla 5 muestra los parámetros de los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden, de los iones metálicos a una concentración inicial de 50.0 mg/L, una masa de quitosano de 2.50 g y un tamaño de partícula <0.22 mm. Observándose que la velocidad de adsorción para el mecanismo de pseudo-segundo orden (k_2) de Cr(VI) es aproximadamente 10 veces más rápida que la velocidad de adsorción de Cd(II) y Ni(II).

Tabla 5. Constantes de velocidad de pseudo-primero orden (k_1) y pseudo-segundo orden (k_2) para los diferentes iones metálicos.

IÓN metálico	k_1 (1/min)	k_2 (g/mg·min)
Cromo (VI)	0.0161	0.060
Cadmio (II)	0.0166	0.0058
Níquel (II)	0.0251	0.0046

CONCLUSIONES

El estudio mostró que el cromo (VI) es mejor adsorbido por el Cu-quitosano a un pH entre 4.0. A este pH, el cromo VI se encuentra principalmente como ión dicromato y se adsorbe por atracción electrostática con el ión cobre presente en el quitosano

Se comprobó que los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr(VI) y Ni(II) se ajustan al modelo de Langmuir; mientras que los datos experimentales del Cd(II) fueron mejor ajustados por el modelo de Freundlich. Además, se determinó que la máxima capacidad de adsorción para el cromo (VI) es de 29.7 mg/g Cu-quitosano, de cadmio (II) es de 102.0 mg/g quitosano y de níquel es de 83.31 mg/g quitosano.

El valor obtenido del Parámetro de Langmuir (RL) indicó que la adsorción de cromo y níquel en Cu-quitosano y quitosano, respectivamente, es muy favorable sugiriendo, además, que la adsorción puede ser máxima aún a bajas concentraciones

La cinética de adsorción de los iones metálicos Cr(VI), en forma de anión dicromato, Cd(II) y Ni(II) se ajusta mejor al modelo de pseudo-segundo orden, indicando que el paso controlante en la reacción global es la adsorción.

Los datos obtenidos a partir del estudio del equilibrio y la cinética de adsorción de cromo hexavalente, cadmio y níquel podrán ser utilizados para el diseño de un filtro para la remoción de estos iones metálicos de efluentes industriales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Ingeniería y al Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química (PMCIQ), por el apoyo suministrado para la realización y publicación de este trabajo.

NOTACIÓN

b	Constante de equilibrio de Langmuir	[L/mg]
C ₀	Concentración inicial del ión metálico	[mg/L]
C _e	Concentración del ión metálico en el equilibrio	[mg/L]
K _F	Constante de Freundlich	[mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /min]
k ₁	Constante de la velocidad de reacción de pseudo-primer orden	[1/min]
k ₂	Constante de la velocidad de reacción de pseudo-segundo orden	[g/(mg·min)]
N	Exponente de Freundlich	—
q _e	Capacidad de adsorción en el equilibrio	[mg/g]
q _t	Capacidad de adsorción en un tiempo t	[mg/g]
R _L	Parámetro de equilibrio de Langmuir	—
R ²	Coefficiente de correlación	—
%Rem	Porcentaje de remoción	[%]

REFERENCIAS

Benavente, M. (2008), *Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies*. Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, ISBN 978-7178-896-0. ISSN 1654-1081.

Evans, J., Davids, W., MacRae, J. y Amirbahman, A. (2002). *Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells*. Water Research. Vol. 36, pp. 3219-3226.

Flores, J.A., Ly, M., Tapia, N. y Maldonado, H. (2012). *Biosorción con Quitosano: Estudios de Equilibrio*. Rev. Quim. Vol. 15(2), pp. 133-147.

Ferrah, N., Abderrahim, O., Amine Didi, M. y Villemin, D. (2013). *Sorption Efficiency of a New Sorbent towards Cadmium(II): Methylphosphonic Acid Grafted Polystyrene Resin*. Journal of Chemistry, ID 980825.

Gerente, C., V. K. C. Lee, P. L. Cloirec y G. McKay (2007). *Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. Vol. 37, pp. 41-127.

Guibal, E. (2004). *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*. Sep. Purif. Technol. Vol. 38, pp. 43-74.

Hernández, D. y D. Escorcía (2009). *Propuesta Técnica para la obtención de quitina a partir de caparzones de crustáceos a nivel de planta piloto*. Trabajo monográfico para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Ho YS, McKay GA. (1998). *Comparaison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removals on various sorbents*. Trans IChemE. Vol.76, pp. 332.

Lavado-Meza, C., Sun Kou, M. y Recuay-Arana, N. (2012). *Remoción de Cr(VI) empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto*. Rev. Soc. Quim. Vol. 78(1), pp. 14-26.

Leite, F., Damasceno C., Ferreira, R. y Santos-Dias, F. (2005). *Adsorción de Cd(II) de soluciones acuosas con Microesferas de N- carboximetilquitosano*. Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol. 6(3), pp. 213-236.

Mercadal, G. (2002). *Estudio Comparativo de los Derivados del Níquel*. Revista Mexicana de Ingenieros Civiles. Vol. 134, pp. 42-45.

Milanovich, J. (2011). *Desarrollo y Optimización de un Método para la determinación de Cr6+ en Matrices Complejas*. Tesis de grado. Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales. Alicante, España.

Miller, F. A y Wilkins, Ch. H. (1952). *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*. Analytical Chemistry, Vol. 24(8), pp 1256.

Montauban-González, R. (2013). *Determinación de Cr(II) y Cr(VI) mediante técnicas electroquímicas de análisis*. Tesina de grado para optar al título de Licenciatura en Bioquímica. Facultad de Ciencias, Universidad de la República.

Ngh W.S., Ab Ghani S., Kamari A., (2005). *Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution*

on chitosan and cross-linked chitosan beads. Bioresource Technology 96, pp. 443 – 450.

Pastor de Abram, A., Ed. (2004). Aplicaciones en Alimentación y Control Ambiental. Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Perú, Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial 2004.

Popuri, S., Vijaya, Y., Boddu, V. M. y Abburi, K. (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. Bioresource Technology. Vol. 100, pp. 194-199.

Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. Anales de la Facultad de Medicina, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Vol. 63(1), pp. 51-64.

Rajiv-Gandhi, M., Viswanathan, N. y Meenakshi, S. (2010). Adsorption mechanism of hexavalentchromium removal using Amberlite IRA 743 resin. Ion Exchange Letters. Vol. 3, pp. 25-35.

Rhazi, M., J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero y A. Alagui (2002). Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. Polymer. Vol. 43, pp. 1267-1276.

Silverstein, R. M., Webster, F. X., y Kiemle D. J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, INC, Seven Edition, New York.

Solovtsova, O., Grankina T, Krasil'nikova O, Serebryakova N, y Shinkarev S. (2009). Adsorption of copper cations at chitosan samples prepared by lyophilic drying. Prot Met Phys Chem Surf, pp. 45:36.

Van Loon G., Duffy J.S., (2005). Environmental Chemistry. Oxford University Press, Second Edition, New York, pp. 308 – 309.



Martha Benavente se graduó de Licenciada en Química en la UNAN-León, en 1987. Obtuvo el grado de MSc en Ingeniería Química en la Universidad de Chile, en 2005 y el grado de LicEng en Ingeniería Química en el Real Instituto Tecnológico (KTH) de Suecia, en 2008. Actualmente está realizando sus estudios de PhD en Ingeniería Química en la misma institución. Sus intereses de investigación incluyen: procesamiento de biopolímeros a partir de crustáceos, remoción de metales pesados de aguas naturales y residuales. Profesor Titular, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería y Coordinadora del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.