

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE QUITOSANO-EGDE-PVA PARA ADSORCIÓN DE Cu(II)

Luis García-Rivas^{1,2}, Beatriz García-Gaitán*¹, Rocío C Antonio-Cruz², Rosa Elvira Zavala-Arce¹, Mariana Granados-García¹, Iris I Dadó-Lujano¹, Juan Reyes-Gómez³, J. Gabriel Luna-Bárceñas⁴

1) División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Ex Rancho La Virgen, Metepec, México, México. 52140. *Correo electrónico:* beatrizgmx@yahoo.com

2) División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta, S/N, Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, México. 89440

3) Facultad de Ciencias de la Universidad de Colima, Bernal Díaz del Castillo # 340, Col. Villas San Sebastián, Colima, Colima, México. 28045

4) CINVESTAV-Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente # 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro. México. 76230

RESUMEN

En los últimos años se observa un mayor énfasis en el estudio de los procesos de adsorción de metales pesados de las aguas de desecho utilizando adsorbentes de origen biológico. El quitosano, (β -1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranos, extraído de la quitina es considerado buen adsorbente de metales [1, 2]. Modificaciones físicas y químicas se han desarrollado para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente. Por lo anterior, en este trabajo se sintetizaron esferas de hidrogel a base de quitosano (Q) y polivinil alcohol (PVA) entrecruzadas con el epóxido simétrico etilenglicol diglicidil éter (EGDE), las cuales se emplearon en un proceso de adsorción tipo *batch* en soluciones acuosas conteniendo iones Cu(II). La caracterización del hidrogel consistió en la determinación del porcentaje de agua y sus análisis mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier* y microscopía electrónica de barrido.

Palabras clave: Hidrogeles, adsorción, cobre, etilenglicol diglicidil éter, quitosano, entrecruzado.

ABSTRACT

In recent years a greater emphasis in the study of adsorption process of heavy metal ions in wastewater has been observed, using biological origin adsorbents. Chitosan (β -1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose, extracted from chitin, is considered as a good metal adsorbent [1,2]. Physical and chemical modifications have been developed to enhance its quality, capability and adsorbent selectivity. Therefore, in this work were synthesized hydrogel beads based in chitosan (Q) and polyvinyl alcohol crosslinked with the symmetric epoxyde ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE), which were used in a batch type adsorption process for aqueous solutions containing Cu(II) ions. Hydrogel characterization consisted in the water percentage determination and its analysis through *Fourier* transform infrared (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words: Hydrogels, adsorption, copper, ethylene glycol diglycidyl ether, chitosan, crosslinked

1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes más frecuentes del agua son, materia orgánica, microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, *metales pesados*, plaguicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos. De estos, los metales pesados son considerados entre los contaminantes más serios de los ecosistemas acuáticos, ya que generalmente no son eliminados por procesos naturales como los contaminantes orgánicos y estos pueden entrar en las cadenas alimenticias mediante los procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación. Los elementos tóxicos como Hg, Cd, Pb, Cr, Cu y As, son acumulados en el sedimento donde este puede ser resuspendido en formas químicas biodisponibles produciendo intoxicaciones agudas o crónicas [3].

Los metales pesados en altas concentraciones son dañinos para el ser humano, la flora y fauna

acuática y terrestre. La capacidad nociva de los metales se debe principalmente a que la mayoría de ellos son no biodegradables. Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y sobretodo, que las industrias reduzcan la concentración hasta niveles que no generen problemas de toxicidad.

Recientemente y como una respuesta a este problema se han desarrollado procedimientos para tratar de contrarrestar la contaminación en los cuerpos de agua. Entre estos, se encuentra la bioadsorción que es una propiedad de superficie mediante la cual ciertos sólidos (de origen biológico) captan con preferencia determinados metales de una solución concentrándolos en su superficie. Para lo cual muchos materiales de origen biológico han sido estudiados como adsorbentes para remover iones metálicos del agua en efluentes industriales [4]. Uno de esos materiales es el quitosano, polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos y en los exoesqueletos de crustáceos [5].

El quitosano es un biomaterial que se ha utilizado para la adsorción de metales pesados como Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Mn(II), Ag(I), este hecho se debe a la capacidad de este polímero de sufrir reacciones de quelación [6,7]. Una de las desventajas de utilizar este material es que a soluciones con un pH bajo el quitosano sufre cierta disolución. Una forma de evitar la disolución en medio ácido es modificándolo estructural y funcionalmente mediante reacciones químicas de entrecruzamiento [8].

Varios autores han propuesto un procedimiento para aumentar la porosidad que involucra la disolución de hojuelas de quitosano en una solución ácida seguida por una precipitación en una solución diluida de hidróxido de sodio [9,10]. Sin embargo, los medios ácidos producen una disolución parcial del polímero y para mejorar la resistencia del sorbente a los ácidos, álcalis u otras sustancias químicas, las partículas de quitosano se han entrecruzado con glutaraldehído, epiclorhidrina, o etilenglicol diglicidil éter [11]. Se ha encontrado que la reacción de entrecruzamiento químico puede reducir la solubilidad de las esferas de hidrogel de quitosano en soluciones acuosas de valores bajos de pH [12].

En años recientes, la mezcla de polímeros se ha hecho uno de los métodos eficaces para proveer nuevos materiales poliméricos deseables para usos prácticos. Se ha reportado que el quitosano mezclado con PVA, tiene buenas propiedades mecánicas y químicas [13]. El PVA es un material sintético no tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable, que ofrece buena resistencia límite a la tensión, flexibilidad y propiedades de barrera al oxígeno y aroma [14]. Como un tema de gran interés, el PVA ha sido usado extensamente en la biomedicina y con fines bioquímicos. El polímero quitosano-PVA ha sido usado en la eliminación de iones plomo de solución acuosa. Sin embargo, las propiedades de la adsorción y los mecanismos de la mezcla de

quitosano-PVA para la eliminación de estos iones metálico ha sido rara vez estudiado [15].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos. Los reactivos empleados de *Sigma-Aldrich* fueron: quitosano de peso molecular medio, poli(vinil alcohol) 99% hidrolizado y etilenglicol diglicidil éter con una pureza del 50%. También se emplearon perlas de NaOH provistas por *J. T. Baker*, y ácido acético glacial 99% puro y solución estándar de Cu (1.000 ppm) suministrados por *Merck*. Se empleó agua desionizada (DI) en toda la experimentación.

2.2. Síntesis de esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA. Para la síntesis del hidrogel Q-PVA entrecruzado con EGDE (Q-EGDE-PVA) se prepararon soluciones de Q y PVA, la primera se realizó disolviendo 0,5 g de quitosano en ácido acético 0,4 M para obtener una solución al 2,5% w (25°C, 200 rpm, 12 horas), mientras que la segunda se preparó disolviendo 1,117 g de PVA en agua desionizada (DI) (70 – 80°C, 300 rpm, 1,5 horas) para obtener una solución 7,7%w. Las soluciones anteriores se mezclaron a 400 rpm, 25°C y 1 hora, posteriormente la mezcla de Q-PVA se goteó con jeringas con agujas hipodérmicas de 0,90 mm de diámetro interno y 38 mm de longitud, en 250 mL de una solución de NaOH 1 M, 250 rpm a 25°C, una vez terminado el goteo las esferas formadas se dejaron en agitación constante a las mismas condiciones durante 2 horas, a continuación las esferas se lavaron hasta que el pH del agua de lavado registró el mismo valor que el del agua DI. La reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo guardando una proporción de 7 mL de esferas de hidrogel más 25 mL de agua DI y 0,1 g de EGDE, ajustando el pH a 12 con NaOH 0,1 M, en un matraz de bola de dos bocas, a 70°C, 125 rpm, atmósfera inerte de N₂ y durante 6 horas. Terminada la reacción, el hidrogel Q-EGDE-PVA se dejó enfriar hasta 15°C y se lavó con agua DI hasta obtener el pH de la misma (pH 5).

2.3. Caracterización del hidrogel Q-EGDE-PVA. A las esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA se les determinó el porcentaje de agua secando muestras a 40°C, en una estufa marca *Binder* hasta peso constante. También se caracterizaron mediante la técnica de FTIR para determinar los grupos funcionales presentes, así como observar si se presentaron cambios por la adsorción de los iones Cu(II). Para lo anterior las esferas se secaron a una temperatura ambiente al vacío hasta obtener peso constante y las muestras secas se analizaron por FTIR, mediante reflectancia total atenuada (ATR) con un espectrómetro marca *Perkin Elmer* modelo *Spectrum One* en el intervalo de frecuencia de 4.000 – 550 cm⁻¹ con 16 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹. Por otro lado, para conocer la morfología del material sintetizado, una muestra del hidrogel fue analizada empleando un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL* modelo JSM-6390LV.

2.4. Adsorción de iones Cu(II). Efecto del pH. Uno de los factores que influyen en la

eficiencia del proceso de adsorción es el pH, así como la solubilidad o precipitación natural de los cationes metálicos, por lo que es necesario determinar la región en la que se conjugue una alta eficiencia de remoción de cationes metálicos con una solubilidad completa de los mismos en el medio acuoso[2]. Para estudiar el efecto de pH en la adsorción de Cu(II) en las esferas de Q-EGDE-PVA, se prepararon soluciones de 20 mg/L a partir de una solución estándar de 1.000 mg/L de Cu con agua DI, los pH's de las soluciones se ajustaron a intervalos de 3 a 8 con NaOH 0,1 M. Se tomaron 0,5 g de esferas de hidrogel y se agregaron a recipientes de plástico de HDPE que contenían 20 mL de solución de Cu(II) a determinado pH. Los recipientes se introdujeron a un agitador de orbital marca *Heidolph Unimax* a 200 rpm y 25°C, sin controlar el pH durante el proceso de adsorción. Después de 48 horas de contacto, se filtró el sobrenadante con ayuda de un kit *Millipore* con filtro durapore PVDF de 0,45 μm de diámetro de poro y se le cuantificó la concentración final de Cu(II) mediante espectroscopia de absorción atómica. El experimento se realizó por triplicado.

Cinética de adsorción. Para determinar el tiempo al que se lleva la máxima adsorción de Cu(II) en el material sintetizado, se prepararon soluciones de las mismas características que el experimento anterior y se les ajustó el pH a 6 con soluciones de NaOH 0,1 y 1 M y HCl 0,1 M, posteriormente se agregaron 0,5 g de esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA y 20 mL de solución a recipientes de HDPE. Los recipientes se introdujeron al agitador de orbital anteriormente mencionado a 200 rpm, 25°C y diferentes tiempos de contacto: 15, 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, las muestras se filtraron de la misma forma anteriormente descrita y se determinó la cantidad de Cu(II) remanente en los sobrenadantes mediante absorción atómica. El experimento se realizó por triplicado.

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

3.1. Porcentaje de agua. El porcentaje de agua retenida en las muestras de las esferas analizadas fue de 95,9%, por lo que el hidrogel Q-EGDE-PVA puede ser clasificado a como un hidrogel de alta hidratación de acuerdo con *Katime* [16]. Este alto contenido de agua permite que haya una alta permeabilidad y buenas propiedades de superficie para la adsorción de iones metálicos.

3.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. En la Figura 1 se muestran los espectros tanto del hidrogel Q-EGDE-PVA sintetizado, como de las esferas que fueron sometidas al proceso de adsorción de iones Cu (II). Ambos materiales presentaron una banda debida al estiramiento del grupo amino en la región de los 3.300 cm^{-1} , para el hidrogel Q-EGDE-PVA sintetizado se presenta en 3.380 cm^{-1} y es originado por el grupo $-\text{NH}_2$ del Q, mientras que para el

hidrogel sometido al proceso de adsorción se observa la señal en 3.307 cm^{-1} , la cual es debida a la vibración de la amina secundaria -NH, esto derivado de la interacción del Cu con el grupo amino del Q. En ambos materiales se presentan las señales: a los 2.876 cm^{-1} debida a la elongación del enlace C-H, presente en los grupos tanto metileno, como metilo; a los 1.640 cm^{-1} originada por la flexión del enlace N-H de la amina y amida; y finalmente a los 1.026 cm^{-1} por el estiramiento C-OH de un alcohol primario [17].

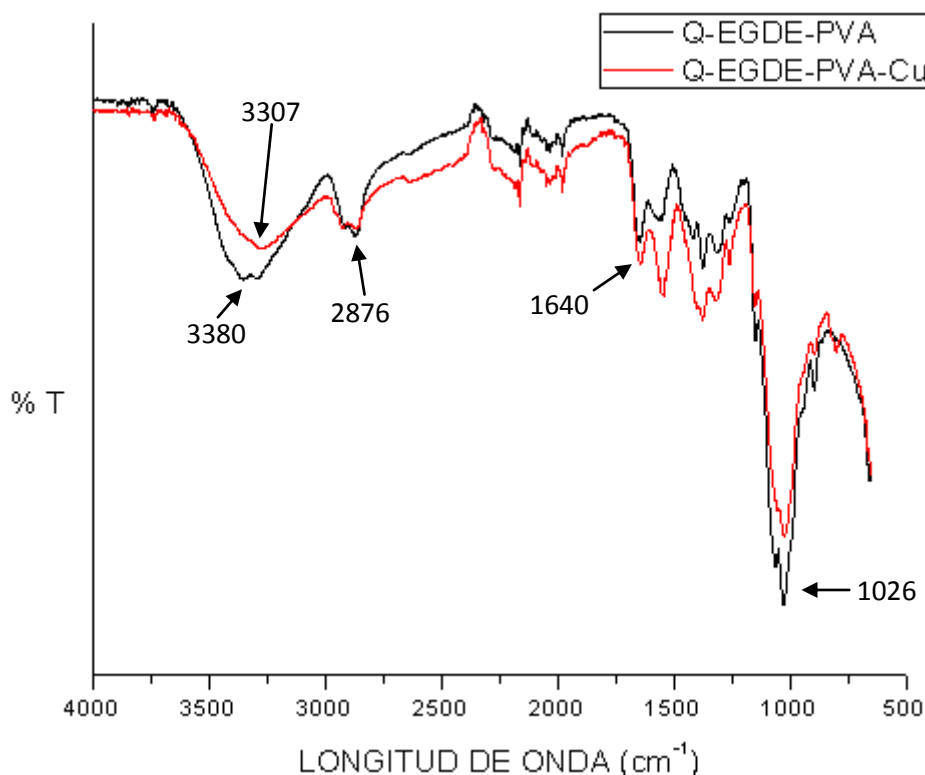
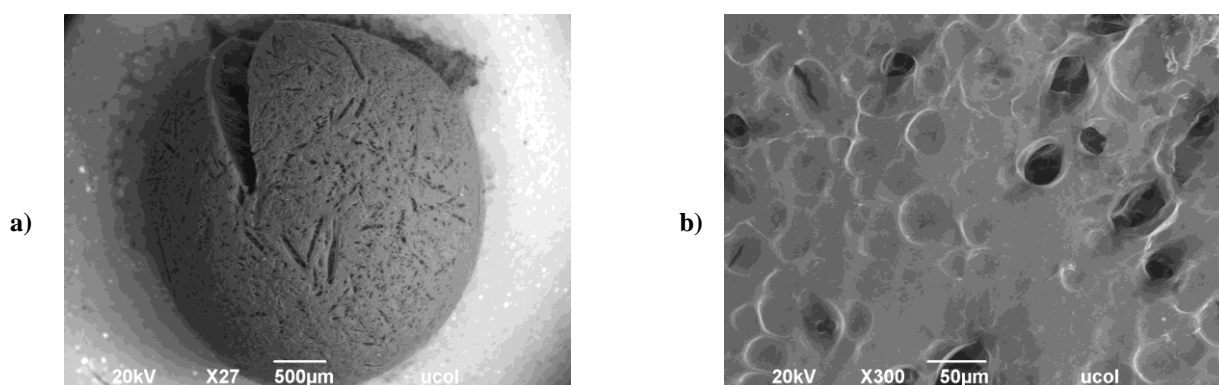


Figura 1. Espectros FTIR de las esferas de hidrogel de Q-EGDE-PVA.

3.3. Microscopía electrónica de barrido. Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido del hidrogel se muestran en la Figura 2, en las mismas se puede apreciar que las esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA presentan una superficie porosa (Figuras 2a y 2b), con depresiones de forma más o menos redondas (Figura 2c) y en cuya superficie deja verse cierta rugosidad (Figura 2d).



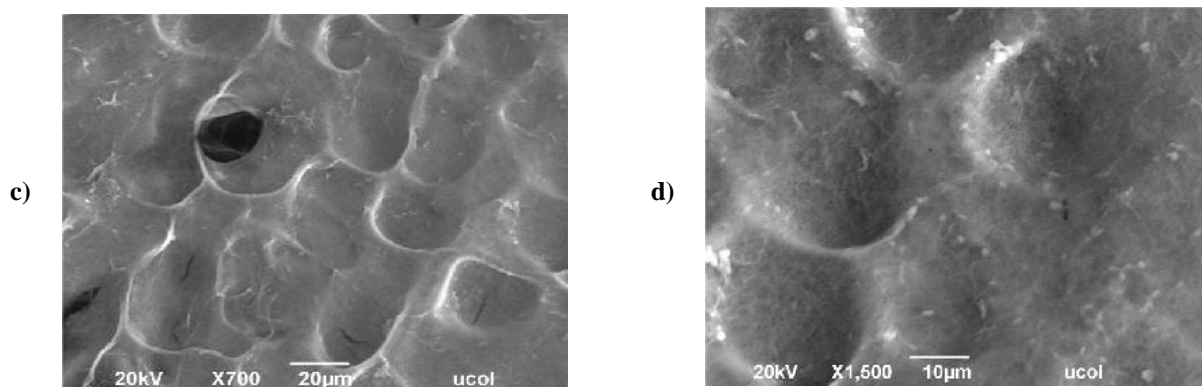


Figura 2. Micrografías del hidrogel Q-EGDE-PVA: a) 27X, b) 300X, c) 700X, d) 1.500X.

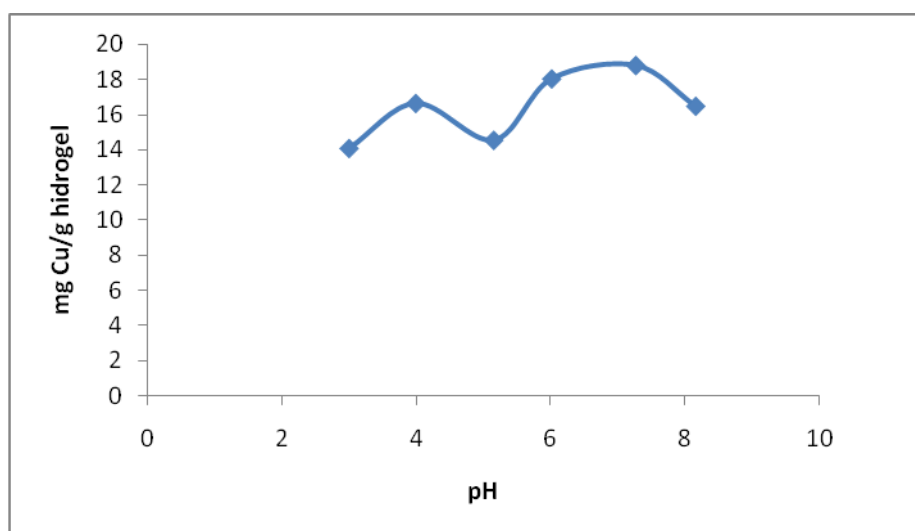


Figura 3. Efecto del pH en la adsorción de iones de Cu(II).

3.4. Adsorción de iones Cu(II).

Efecto del pH. En la Figura 3 se muestra el comportamiento del fenómeno de adsorción en las esferas de Q-EGDE-PVA variando el pH de las soluciones que contenían iones Cu(II) durante un tiempo de contacto de 48 horas, 200 rpm y 25°C. Se puede observar claramente que la mayor cantidad de Cu(II) adsorbido por gramo de material adsorbente se encuentra en el intervalo de pH de 6 – 7. En medio ácido (pH < 7) debido a la alta concentración de H⁺, los sitios activos del adsorbente fueron protonados no permitiendo la interacción con los iones metálicos. Sin embargo, con el incremento del pH, se fue dando la desprotonación de los grupos amino del quitosano y, por lo tanto, el incremento en la adsorción de los iones Cu(II) presentes en la solución.

Cinética de adsorción. La Figura 4 muestra el comportamiento de la cantidad de Cu(II) removido de la solución por miligramo de material adsorbente con respecto al tiempo de contacto en el agitador de orbital a 25°C, se puede observar que en el intervalo de 120 – 180 minutos se logra la máximo adsorción considerando que se ha llegado al equilibrio.

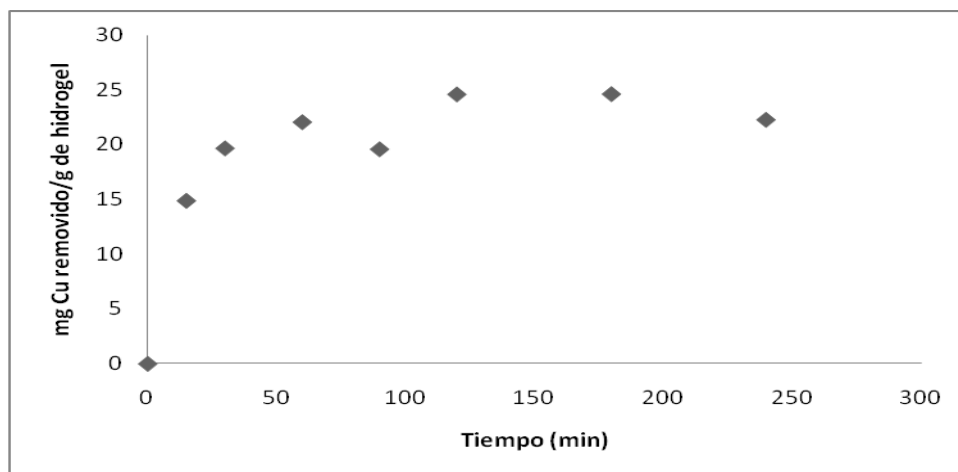


Figura 4. Efecto del pH en la adsorción de iones Cu(II).

Los datos experimentales obtenidos y mostrados en la Figura 4, se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden con la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

donde k_2 es la constante de velocidad para pseudo-segundo orden, ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e y q_t son las cantidades de Cu(II) adsorbido en el material adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en el equilibrio y al tiempo t , respectivamente.

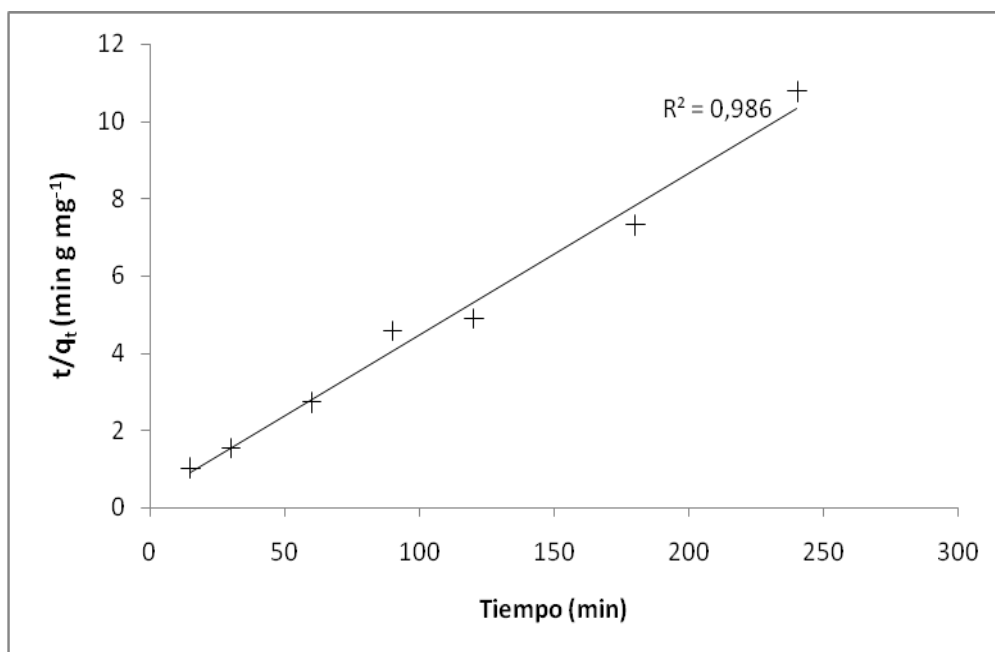


Figura 5. Ajuste a la ecuación de pseudo-segundo orden para la adsorción de Cu(II).

La Figura 5 muestra el ajuste de los datos experimentales a este modelo cinético, se asume que la etapa limitante del proceso es la adsorción química.

4. CONCLUSIONES

Es posible realizar la síntesis de esferas de hidrogel a base de quitosano-polivinil alcohol entrecruzadas con EGDE capaces de adsorber la mayor cantidad de iones Cu(II) a un pH entre 6–7. El alto porcentaje de agua retenida por el hidrogel sintetizado favorece la capacidad de adsorción de Cu(II). Mediante el análisis de FTIR es posible observar los principales grupos funcionales de cada uno de los polímeros, comprobando la presencia de estos en el hidrogel, así como los cambios en las bandas cuando el material se ha usado como medio adsorbente. La morfología de las esferas muestra la existencia de cavidades de manera regular que pueden permitir el mejor transporte de los iones hacia los sitios activos del material. De las pruebas de adsorción se observa que las esferas remueven la mayor cantidad de Cu(II) a los 120 minutos cuando la solución se encuentra a pH inicial de 6 y 25°C, sin control de protones durante el tiempo de contacto, por lo que el material sintetizado representa una alternativa para la remoción de iones como el Cu(II) de aguas residuales que requieran un tratamiento de pulimiento. La cinética de adsorción ajusta satisfactoriamente al modelo cinético de pseudo segundo orden, por lo que la etapa limitante del proceso de sorción es la adsorción química.

Agradecimientos. A la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por la beca No. 052008042-FP para estudios de doctorado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por los recursos otorgados mediante el proyecto 61885. A la M. C. *Araceli Mauricio Sánchez* del Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) unidad Querétaro, por los espectros de infrarrojo. Al Lic. *Darío Pozas Zepeda* del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias de la *Universidad de Colima*, por las micrografías. Al M. E. *Nicandro D. Yslas Rivera* del Laboratorio de Análisis Ambientales de la Universidad Tecnológica del *Valle de Toluca*, por las facilidades para las cuantificaciones en el espectrofotómetro de absorción atómica. A los laboratorios N2 y G del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del *Instituto Tecnológico de Toluca*, por las facilidades prestadas y apoyo para la realización de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bayramoglu G, Denizli A, Bektas S, Arica MY, *Microchem. Journal*, **72**(1), 63 (2002)
- [2] Li N, Bai R, *Separation and Purification Technology*, **42**(3), 237 (2005)
- [3] Rodríguez E, Katime I, *J. Appl. Polymer Sci.*, **90**(2), 530 (2003); Tejeda S, Zarazúa-Ortega G, Ávila-Perez P, García-Mejía A, Carapia-Morales L, Díaz-Delgado C, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **270**, 9 (2006)
- [4] Bayramoglu G, Denizli A, Bektas S, Arica MY, *Microchem Journal*, **72**, 63 (2002)
- [5] Díaz de Apodaca E, Villarán-Velasco MC, Río-Pérez F, Ramírez-López CA, Lorenzo-Ibarreta L, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **8**(1), 20 (2007)
- [6] Pastor de Abram A, Agulló E, Mato R, Peniche C, Tapia C, Heras A, Argüelles W, Goycoolea F, Mayorga A, Kakamatsu J, *Resultado del Proyecto CYTED IV.14: Obtención de quitina y quitosano a partir de desechos crustáceos*, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2004
- [7] Varma AJ, Deshpande SV, Kennedy JF, *Carbohydrate Polymers*, **55**(1), 77 (2004)
- [8] Flores JA, Navarro AE, Ramos KP, Chang L, Ale N, Ly M, Maldonado HJ, *Rev. Soc. Quím. Perú*, **71**(1), 17 (2005)
- [9] Kawamura Y, Mitsuhashi M, Tanibe H, Yoshida H, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **32**, 386 (1999)
- [10] Rorrer GL, Hsien TY, Way JD, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **32**, 2170 (1993)

- [11] Inoue K, Babe Y, Yoshizuka K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2915 (1993)
- [12] Li N, Bai R, *Separation and Purification Technology*, **42(3)**, 237 (2005)
- [13] Jin L, Bai R, *Langmuir*, **18**, 9765 (2002)
- [14] Zheng H, Du Y, Yu J, Huang R, Zhang L, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2558 (2001)
- [15] Ngah W.W.S., Endud C.S., Mayanar R., *React. Funct. Polym.*, **50(2)**, 181-190 (2002).
- [16] Katime I, Katime O, Katime T “*Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares*”, Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2004; Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Torres C, Katime I, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, **30(1)**, 74 (2007)
- [17] Kumar M, Tripathi BP, Vinod KS, *Journal of Hazardous Materials*, **172 (2-3)**, 1041 (2009)