

UTILIZACIÓN DE ADSORBENTES BASADOS EN QUITOSANO y ALGINATO SÓDICO PARA LA ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+}

Elena Díaz de Apodaca Díaz, M^a Carmen Villarán Velasco, Francisca Río Pérez, Camilo Augusto Ramírez López, Leire Lorenzo Ibarreta

Fundación LEIA, Centro de Desarrollo Tecnológico. Parque Tecnológico de Álava.

c/ Leonardo da Vinci, 11, 01510 Miñano (Álava), España. Correo electrónico: elenad@leia.es

RESUMEN

Se han sintetizado distintos adsorbentes basados en dos polímeros de origen natural, el alginato sódico y el quitosano, para determinar su capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , que pueden estar presentes en efluentes acuosos. Se ha determinado cuál es el adsorbente más adecuado para cada uno de los iones metálicos estudiados. Asimismo, se han determinado las propiedades de hinchamiento de estos polímeros y, una vez seleccionado el adsorbente óptimo, se ha procedido al estudio del proceso de regeneración, estableciendo las condiciones que permitan la recuperación del metal adsorbido y la reutilización de los polímeros sintetizados en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración.

Experimentalmente se ha visto que el pH de adsorción óptimo es ligeramente ácido (~ 4-5,5) para todos los cationes metálicos estudiados. Para los cationes Pb^{2+} y Co^{2+} , el adsorbente que mejores resultados ha proporcionado está basado en alginato sódico, siendo mucho más efectivo para el Pb^{2+} . Para el catión Cr^{3+} se ha seleccionado un adsorbente de quitosano entrecruzado con epiclorohidrina y para el Cu^{2+} , el más adecuado ha sido el formado por quitosano entrecruzado con etilenglicoldiglicidil éter. Las condiciones de regeneración establecidas para los adsorbentes seleccionados permiten la utilización de los polímeros en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración sin una pérdida importante en su eficacia.

Palabras claves: Quitosano, alginato sódico, iones metálicos, regeneración, propiedades de hinchamiento.

1. INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación de las aguas es, sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal (1). Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias papeleras, pinturas y pigmentos, recubrimientos, etc.).

La recuperación de metales de efluentes acuosos puede llevarse a cabo de acuerdo a diferentes tratamientos (2,3). Además de los tratamientos mecánicos de las aguas residuales (sedimentación) o de los biológicos (lodos activados), se utilizan algunos tratamientos químicos para la eliminación de estos metales pesados. Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, la oxidación-reducción, intercambio iónico, separación sólido-líquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas. Pero el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos que tienen que estar sujetos a restricciones o las bajas eficacias del proceso en el caso de las membranas. De aquí, la necesidad de buscar procesos alternativos más económicos basados, por ejemplo, en la utilización de polímeros naturales o sintéticos.

La adsorción en carbón activo ha sido ampliamente estudiada. Se han considerado también otros adsorbentes con el fin de encontrar materiales más eficientes y menos costosos. Así, se está estudiando la adsorción en organismos vivos (bacterias, hongos, algas, etc.) o por compuestos extraídos de estos organismos (4,5). Estos materiales son abundantes y respetuosos con el medioambiente. Entre estos últimos se encuentran el quitosano y el alginato.

El quitosano, poli(β -1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosa, se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina, que es un polímero natural extraído de los caparazones de los crustáceos, tales como gambas, cangrejos, insectos y camarones. La capacidad del quitosano para formar complejos con distintos iones metálicos está siendo de gran interés para los investigadores (6-8). La comparación entre los diferentes estudios realizados es complicada debido a la gran variabilidad de condiciones experimentales empleadas. Este polímero se caracteriza por un elevado número de grupos amino libres que

son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros (1,9,10).

Las propiedades ácido-base del quitosano conducen a la protonación de los grupos amino a pHs ácidos. Estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas (11,12). La protonación de los grupos amino provoca la disolución total o parcial del quitosano en soluciones ácidas (excepto en disoluciones de ácido sulfúrico). En este caso, es necesario el refuerzo de su estabilidad química mediante un entrecruzamiento químico, por ejemplo, con glutaraldehído (13). La reacción del grupo aldehído con los grupos amino da lugar a la formación de funciones imina y, por tanto, a la insolubilidad del polímero.

El alginato es otro de los biopolímeros ampliamente investigado para la eliminación de metales de disoluciones acuosas diluidas (14). El alginato comercial existe en forma de polvo como alginato sódico y forma disoluciones viscosas al disolverse en agua. Generalmente se prepara en forma de alginato cálcico cuando es utilizado en la eliminación de metales. El mayor componente del alginato es el ácido algínico, un polímero compuesto de cadenas lineales de β -D-ácido manurónico y α -L-ácido gulurónico unidos por enlaces 1,4 (15). Ambos bloques poseen grupos carboxilo y grupos hidroxilo como lugares potenciales para la captación de iones metálicos (16). Los estudios de carga superficial han demostrado que la disponibilidad de estos lugares depende del pH (17).

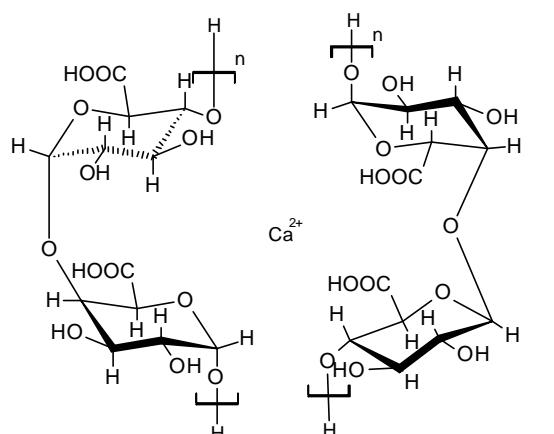
El modelo propuesto para la formación de geles de alginato cálcico es el "modelo caja de huevo" ("egg-box model") aceptado en la actualidad. Este modelo requiere el mecanismo de unión cooperativa de dos o más cadenas. La cadena plegada de unidades de ácido gulurónico del alginato sódico se muestra como una estructura bidimensional similar a una caja de huevos de cartón arrugado con intersticios en los cuales se sitúan y coordinan los iones calcio. El modelo puede extenderse a tres dimensiones. Mientras el calcio ayuda a mantener las moléculas juntas, su naturaleza polimérica y su agregación unen al calcio más firmemente; esto ha sido denominado "enlace cooperativo". La estructura de las cadenas de ácido gulurónico proporciona distancia entre los grupos carboxilo e hidroxilo lo que permite un alto grado de coordinación del calcio (18).

El objetivo de este trabajo es la síntesis y posterior comparación del comportamiento de adsorción de varios adsorbentes derivados del quitosano y el alginato cálcico frente a cuatro iones metálicos: Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{3+} . Una vez seleccionado el adsorbente óptimo para cada ión metálico, se estudiarán los procesos de regeneración, de manera que se consiga

la utilización de los polímeros desarrollados en ciclos sucesivos de adsorción-regeneración y la recuperación de los metales adsorbidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y reactivos. Alginato sódico (viscosidad media), quitosano (mínimo 85% desacetilación) y epiclorohidrina (99%) suministrados por Sigma. Etanol 96%, cloruro de calcio dihidratado, sulfato de cobre (II) pentahidratado, borohidruro de sodio, ácido acético glacial, ácido cítrico, ácido clorhídrico 37%, ácido nítrico, amoniaco, hidracino hidróxido (100%), sulfato de cromo (III) x-hidratado y oxalato de dietilo de Panreac. Metanol, glutaraldehído (solución acuosa al 25%), hidróxido sódico, acetaldehído, sulfato de cobalto (II) heptahidratado, ácido etilendiaminotetraacético sal disódica dihidratado y cobre en polvo suministrados por Merck. Etilenglicol-diglicidil-éter de Fluka. Nitrato de plomo (II) de Probus. Kits para determinación de metales (Hach-Lange). Para la preparación de todas las disoluciones se utilizó agua Milli-Q (tipo I).



Sección del modelo "caja de huevos" para el alginato cálcico

Figura 1. Representación esquemática para los adsorbentes basados en alginato sódico.

2.2. Síntesis de los adsorbentes.

2.2.1. Adsorbentes basados en alginato sódico. Se sintetizaron cuatro adsorbentes en base alginato sódico. La formación de los mismos tuvo lugar por precipitación de la solución de alginato sódico, gota a gota, sobre una disolución de cloruro cálcico. Se emplearon dos concentraciones de alginato sódico: 2,5 y 3,5% y dos de cloruro cálcico: 0,5 y 0,05 M. Las esferas resultantes se dejaron en agitación suave en la solución de cloruro cálcico durante 24 horas y posteriormente se lavaron con abundante agua destilada.

2.2.2. Adsorbentes basados en quitosano

Quitosano^(*). Los adsorbentes se sintetizaron por precipitación de una solución al 2% de quitosano disuelto en ácido acético al 2%, sobre otra disolución de hidróxido sódico. Se utilizaron dos concentraciones de hidróxido sódico: 0,5 y 1,0 M. Las esferas de quitosano formadas se mantuvieron 24 horas en la solución de NaOH y luego se lavaron con abundante agua destilada hasta llegar a la neutralidad. El polímero resultante es soluble en ácidos diluidos y presenta pobres propiedades mecánicas.

Para evitar la disolución del adsorbente y mejorar su resistencia mecánica, se procedió al entrecruzamiento de los adsorbentes basados en quitosano con tres agentes entrecruzantes distintos, glutaraldehído, epiclorohidrina y etilenglicol-diglicidil-éter, en concentraciones 1,5 y 10^{-1} M. En todos los casos, los adsorbentes resultantes son insolubles en ácidos diluidos.

Quitosano entrecruzado con glutaraldehído. La preparación de este adsorbente derivado del quitosano tuvo lugar por la formación de una base de *Schiff* entre los grupos amino del quitosano y el glutaraldehído. Para ello, las esferas de quitosano sintetizadas en el punto anterior^(*) se lavaron con metanol y se suspendieron en una disolución de una determinada concentración de glutaraldehído en metanol con agitación muy suave. Después de 6 horas se añadió una cantidad de borohidruro de sodio (para la reducción del doble enlace) y se dejó la mezcla en agitación otras cuatro horas. Las esferas resultantes se lavaron con etanol y abundante agua destilada.

Quitosano entrecruzado con etilenglicol-diglicidil-éter. Se añadieron las esferas de quitosano sintetizadas en el apartado anterior^(*) a una solución de determinada concentración de etilenglicoldiglicidil-éter. Se calentó la mezcla durante 3 horas a una temperatura entre 50 y 60°C manteniendo una agitación constante. Finalmente, las esferas formadas se filtraron y se lavaron con abundante agua destilada.

Quitosano entrecruzado con epiclorohidrina. El procedimiento para la fabricación de este adsorbente fue el siguiente: Se preparó una solución de epiclorohidrina conteniendo la cantidad necesaria de hidróxido sódico para proporcionar un pH = 10 y se le añadieron las esferas de quitosano sintetizadas anteriormente^(*). La mezcla se calentó durante 2 horas, con agitación, a una temperatura entre 40 y 50°C. Después de este tiempo, las esferas resultantes se filtraron y se lavaron con abundante agua destilada.

En los dos primeros casos, el entrecruzamiento tiene lugar con el grupo amino del quitosano. En el último, el entrecruzamiento se produce por el grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$.

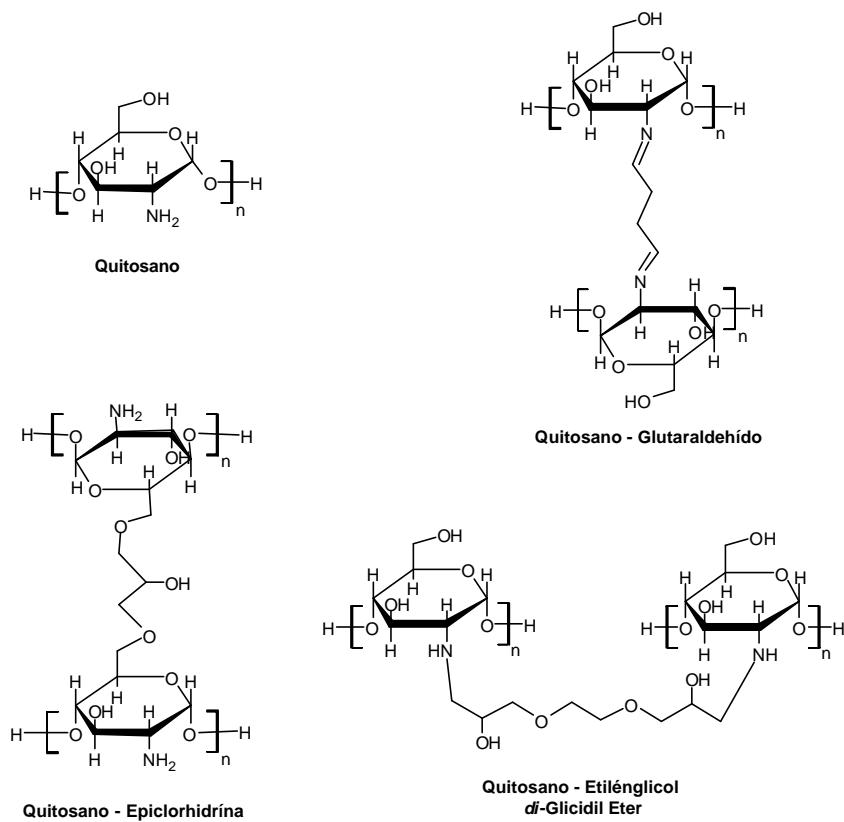


Figura 2. Representaciones esquemáticas para los adsorbentes basados en quitosano entrecruzado con glutaraldehído, etilenglicoldiglicidil-éter y epiclorohidrina.

Las denominaciones para cada uno de los adsorbentes serán las siguientes:

- Alginato cárlico 3,5 g/100 mL - 0,5 M CaCl₂: Adsorbente 1
- Alginato cárlico 3,5 g/100 mL - 0,05 M CaCl₂: Adsorbente 2
- Alginato cárlico 2,5 g/100 mL - 0,5 M CaCl₂: Adsorbente 3
- Alginato cárlico 2,5 g/100 mL - 0,05 M CaCl₂: Adsorbente 4
- Quitosano 2% - NaOH 1,0M: Adsorbente 5
- Quitosano 2% - NaOH 0,5M: Adsorbente 6
- Quitosano + glutaraldehído 10⁻² M: Adsorbente 7
- Quitosano + glutaraldehído 5.10⁻² M: Adsorbente 8
- Quitosano + glutaraldehído 10⁻¹ M: Adsorbente 9
- Quitosano + epiclorohidrina 10⁻² M: Adsorbente 10
- Quitosano + epiclorohidrina 5.10⁻² M: Adsorbente 11
- Quitosano + epiclorohidrina 10⁻¹ M: Adsorbente 12
- Quitosano + etilenglicol-diglicidil-éter 1.10⁻² M: Adsorbente 13

- Quitosano + etilenglicol-diglicidil-éter $5 \cdot 10^{-2}$ M: Adsorbente 14
- Quitosano + etilenglicol-diglicidil-éter 10^{-1} M: Adsorbente 15

2.3. Caracterización de los adsorbentes. El grado de hinchamiento o índice de hidratación H_p se ha determinado gravimétricamente por medio de la ecuación:

$$H_p = \frac{(\text{peso adsorbente hidratado}) - (\text{peso adsorbente seco})}{(\text{peso adsorbente seco})} \times 100$$

El contenido en agua, W_f , del adsorbente en el equilibrio se calcula mediante la expresión:

$$W_f = \frac{(\text{peso adsorbente a hinchamiento máximo}) - (\text{peso adsorbente seco})}{(\text{peso adsorbente a máximo hinchamiento})} \times 100$$

2.4. Experimentos de adsorción. Tanto para la determinación del pH óptimo de adsorción como para el cálculo de las isotermas de adsorción, las pruebas se realizaron partiendo disoluciones acuosas sintéticas de cada uno de los metales, en una concentración aproximada de 100 ppm, a partir de sulfato de cobre, nitrato de plomo, sulfato de cromo y sulfato de cobalto. Se emplearon 100 mL de disolución y los experimentos se llevaron a cabo por duplicado, en batch, a temperatura ambiente y con agitación magnética suave durante 24 horas. El pH de las soluciones se controló con ácido clorhídrico. Las esferas de adsorbente se eliminaron por filtración y los análisis de los metales en el filtrado, tomados al principio y la final del experimento, se realizaron por espectroscopia UV-Visible.

Para la determinación del pH óptimo, en todos los casos se utilizaron 125 mg de polímero seco y para el cálculo de las isotermas, las cantidades de polímero seco se variaron entre 15 y 500 mg dependiendo del metal.

Los dos modelos de isotermas de adsorción más extensamente utilizados (19) para la recuperación de un único componente, son los correspondientes a las ecuaciones de *Langmuir* y *Freundlich*. Ambos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (sorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente).

En general, los valores experimentales de adsorción de cationes inorgánicos no cumplen la condición de que todas las superficies del adsorbente tienen la misma afinidad para las diferentes especies químicas del sorbato, por lo que describen una curva en lugar de la recta esperada por la isoterma de *Langmuir* (20). Por ello, las isotermas de adsorción en estos casos se ajustan al modelo de *Freundlich*. De hecho, los sitios de adsorción no son nunca energéticamente homogéneos y tienen una afinidad variable, pues se hacen menos negativos a medida que aumenta la densidad de adsorción, de modo que los primeros sitios son más favorables. En estos casos, se supone que en el intervalo proporcional de la isoterma, la probabilidad de que un sitio tenga una energía libre de adsorción determinada (afinidad) es una función exponencial, la cual puede ser descrita por la isoterma de *Freundlich* representada por la siguiente ecuación:

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

donde, q_e es la cantidad de sorbato por unidad de adsorbente, K es la constante de adsorción de *Freundlich*, $(1/n)$ es un coeficiente estequiométrico que controla la concentración efectiva del contaminante (ión metálico) y C_e la concentración de sorbato en la disolución, ambas en las condiciones de equilibrio para cada concentración. Linealizando esta ecuación se obtiene:

$$\log q_e = \log K + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e$$

El valor de K se obtiene de la ordenada en el origen y el de n a partir de la pendiente de la recta, siendo ambos parámetros empíricos.

2.5. Experimentos de regeneración. Una vez evaluada la capacidad quelante de los adsorbentes desarrollados, se procedió al estudio de los procesos de regeneración más adecuados, de forma que se permita la recuperación del metal adsorbido y la regeneración del biopolímero para su utilización en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración sin que se produzcan pérdidas de su capacidad quelante.

Para todos los metales estudiados, los procesos de regeneración se han realizado en discontinuo (“batch”), estableciendo en primer lugar, las condiciones de regeneración óptimas. En una segunda etapa, se efectuaron tres ciclos sucesivos de adsorción-regeneración, para ver el comportamiento de los adsorbentes tras la regeneración. Al igual que para las adsorciones, se prepararon 100 mL de solución a determinadas concentraciones de regenerante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los adsorbentes. Características de hinchamiento. La tabla 1 resume los resultados obtenidos para todos los adsorbentes sintetizados en cuanto a su grado de hinchamiento y contenido de agua en el equilibrio.

Tabla 1. Grado de hinchamiento y contenido de agua en el equilibrio.

<i>Adsorbente</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
H_p	1313,6	1582,3	1502,8	1914,1	4085,2	4068,5	2922,5	2457,0
W_f	92,7	94,1	93,8	95,0	97,9	97,5	96,7	96,1

<i>Adsorbente</i>	9	10	11	12	13	14	15
H_p	2509,9	3401,1	3669,8	3394,8	3232,3	3056,4	2538,4
W_f	96,2	97,1	97,3	97,1	97,2	96,8	96,2

En la mayoría de los casos, se observa un ligero incremento del contenido de agua en el equilibrio al disminuir la concentración de precipitante o de entrecruzante empleado. Esto hace que la distancia entre entrecruzamientos sea mayor y que el tamaño de los poros de la red aumente, incrementándose así la capacidad de absorción de agua. Tanto en el caso del quitosano precipitado con hidróxido sódico como en el de entrecruzado con epichlorohidrina, no se aprecian diferencias en la capacidad de hinchamiento para las concentraciones estudiadas.

Por otra parte, se han introducido pequeñas cantidades de todos los adsorbentes en disoluciones acuosas a distintos pH, con objeto de comprobar su resistencia en distintos medios. Todos los adsorbentes, excepto los formados por quitosano sin entrecruzar (adsorbentes 5 y 6), resultaron insolubles en medios ácidos.

3.2. Experimentos de adsorción.

3.2.1. Efecto del pH. El primer paso fue la determinación del pH de máxima adsorción para cada uno de los metales con todos los adsorbentes sintetizados. Los pH estudiados han sido: 2, 3, 4 y el pH propio de la disolución de cada metal. Estudios a pH mayores provocaban la precipitación de los metales. En todos los casos, los ensayos se han

realizado manteniendo constante la cantidad de adsorbente seco (0,125 g), tomando muestras al principio y al final del experimento.

Excepto para el Pb^{2+} , se observó que el pH óptimo de adsorción es el de la propia disolución del metal sin tratar (pH 4,8 para el Cu^{2+} , 5,1 para el Cr^{3+} , 5,70 para el Co^{2+}). Para el ión plomo, el pH óptimo estuvo en torno a 4,0. En todos los casos, según va disminuyendo el pH por debajo de 4, se produce una disminución de la capacidad de adsorción, llegando a reducirse drásticamente a pHs cercano a 2. Esto puede explicarse debido a que, a pH ácidos se produce la protonación de los grupos quelantes o de intercambio iónico de los adsorbentes, quedando inutilizados para la adsorción del metal (21, 22).

La realización de estos experimentos permitió, además, la selección de una concentración de agente precipitante o de entrecruzante óptima de cada uno de los adsorbentes sintetizados, para el posterior cálculo las isotermas de adsorción. Los polímeros que se seleccionaron por sus mejores resultados de adsorción fueron los siguientes:

- ❖ Alginato sódico 25%-cloruro cálcico 0,05 M (adsorbente 4)
- ❖ Quitosano 2%-NaOH 1 M (adsorbente 5)
- ❖ Quitosano-glutaraldehído $5 \cdot 10^{-2}$ M (adsorbente 8)
- ❖ Quitosano-epiclorohidrina 10^{-2} M (adsorbente 10)
- ❖ Quitosano-etilenglicoldiglicidil éter 10^{-2} M (adsorbente 13)

3.2.2. Isotermas de adsorción. En las siguientes figuras se representan las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente para los metales estudiados con los adsorbentes seleccionados:

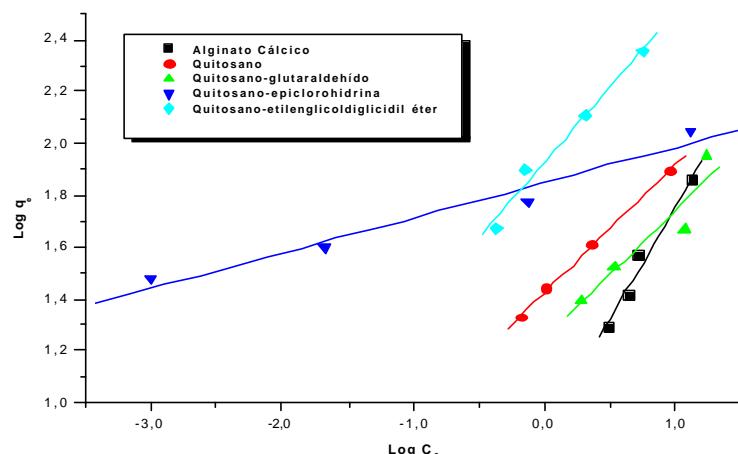


Figura 3. Isotermas de adsorción de *Freundlich* para el catión Cu^{2+} .

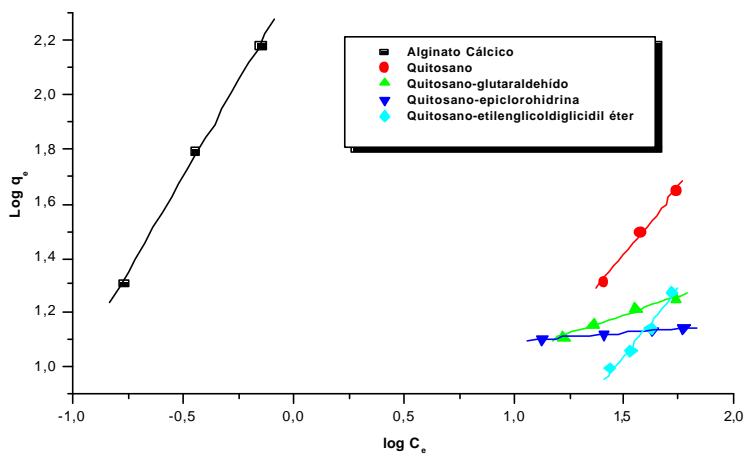


Figura 4. Isotermas de adsorción de *Freundlich* para el catión Pb^{2+} .

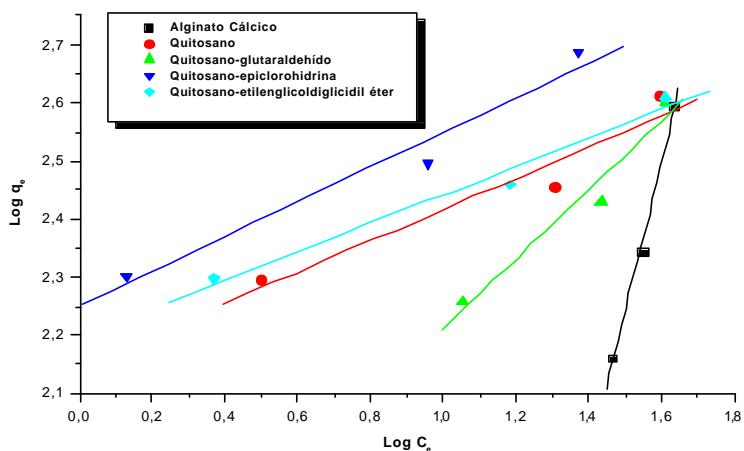


Figura 5. Isotermas de adsorción de *Freundlich* para el catión Cr^{3+} .

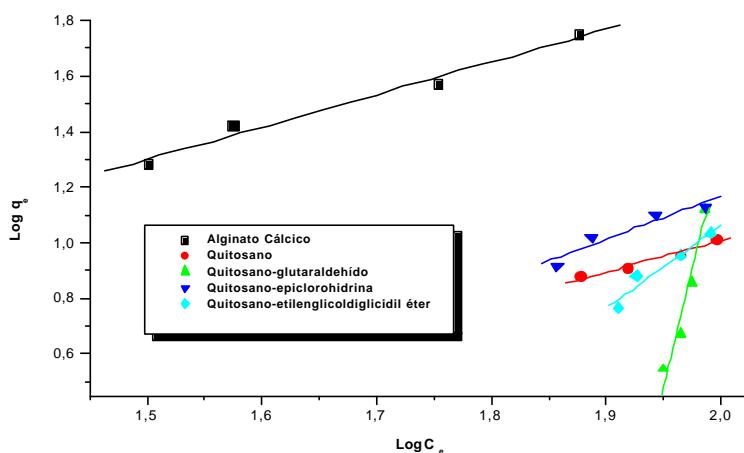


Figura 6. Isotermas de adsorción de *Freundlich* para el catión Co^{2+} .

Si se realiza una representación gráfica de barras comparativa de la constante de adsorción k para cada metal con los cinco adsorbentes seleccionados, puede concluirse que existe un adsorbente adecuado para cada uno de los metales estudiados. Así, por ejemplo, para el Pb^{2+} y el Co^{2+} , el adsorbente que mejores resultados proporciona es el alginato cálcico (adsorbente 4), hecho que sugiere que, para ambos metales, la adsorción ocurre principalmente por intercambio iónico. Por otra parte, si se observan las representaciones gráficas para ambos metales, se ve que la constante de capacidad de adsorción es mucho más elevada para el caso del Pb^{2+} lo que indica que el alginato cálcico es mucho mejor adsorbente para el plomo que para el cobalto.

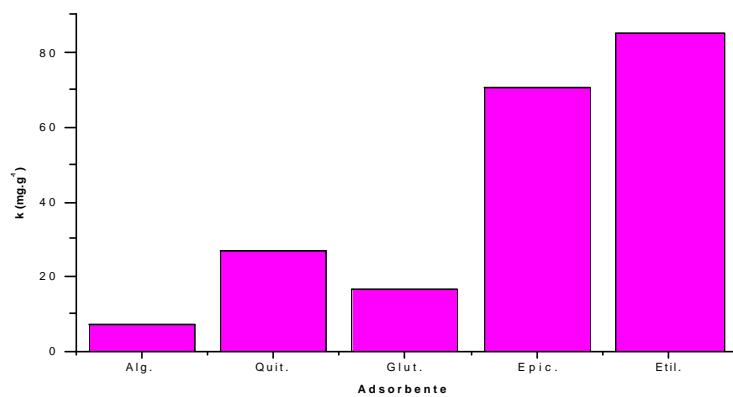


Figura 7. Comparativa de adsorbentes para el catión Cu^{2+} .

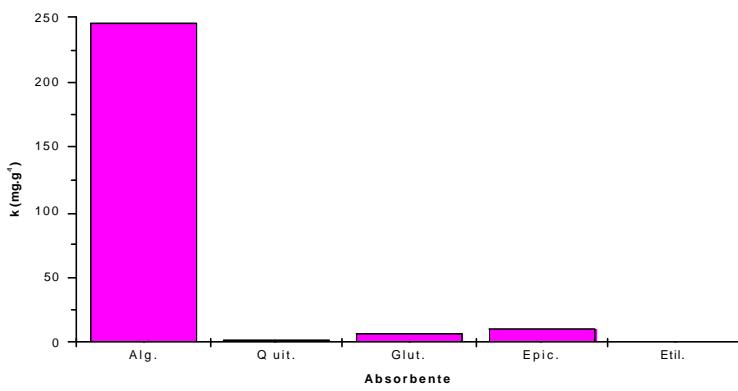


Figura 8. Comparativa de adsorbentes para el catión Pb^{2+} .

Para el Cr^{3+} , es el adsorbente de quitosano entrecruzado con epiclorohidrina (adsorbente 10) el que proporciona mejores resultados de adsorción destacando también el elevado valor que presenta la constante de capacidad de adsorción, k . Para el Cu^{2+} , el

adsorbente óptimo es el quitosano entrecruzado con etilenglicoldiglicidil éter (adsorbente 13). En ambos casos, parece que es la quelación la forma dominante de adsorción frente al intercambio iónico.

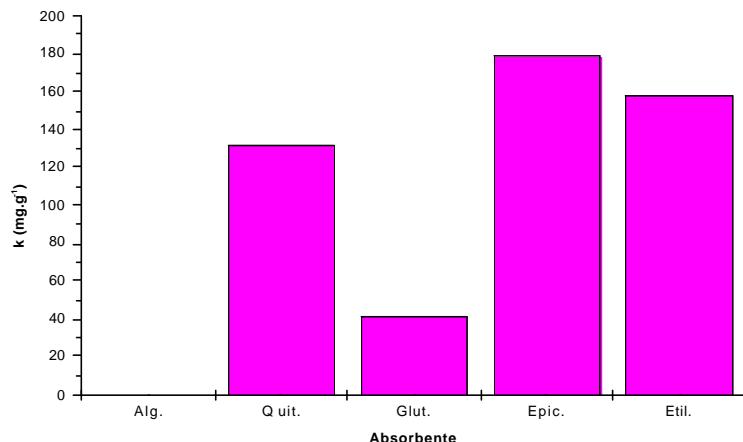


Figura 9. Comparativa de adsorbentes para el catión Cr^{3+} .

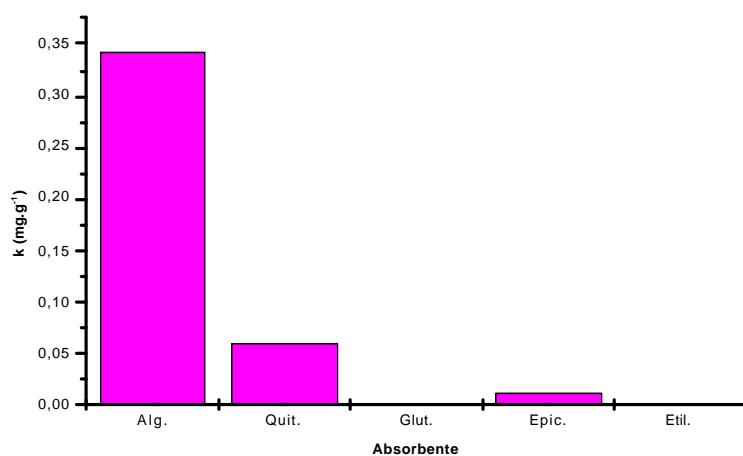


Figura 10. Comparativa de adsorbentes para el catión Co^{2+} .

3.3. Experimentos de regeneración. Los estudios de regeneración se realizaron únicamente con el adsorbente que presentaba mejor capacidad de adsorción para cada uno de los metales estudiados, esto es: adsorbente 4 para los cationes Pb^{2+} y Co^{2+} , adsorbente 10 para el catión Cr^{3+} y adsorbente 13 para el catión Cu^{2+} .

Se barajaron varios agentes de intercambio iónico como el ácido clorhídrico, ácido nítrico y el cloruro cálcico o la utilización de un agente quelante para muchos metales como es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Sin embargo, la utilización de este último,

aunque proporciona buenos resultados (no mostrados aquí), traería como consecuencia altos costes en los procesos de regeneración de los adsorbentes. Por lo tanto, hecho este análisis se concluyó que lo más adecuado con miras a una posible utilización de los adsorbentes a escala industrial, era utilizar como agente regenerante un producto que muestre buena capacidad regeneradora y bajo precio.

En la tabla 2 aparecen reflejadas las disoluciones de regeneración empleadas para cada uno de los adsorbentes y las cantidades óptimas del mismo (en peso seco) seleccionadas a partir de los ensayos de adsorción.

Tabla 2. Disoluciones de regeneración utilizadas para cada adsorbente.

Metal	Adsorbente seleccionado	Disolución de regeneración		
Cu^{2+}	Quitosano- etilenglicoldiglicidil éter (0,125g polímero seco)	HNO_3	0,05 M	
			0,10 M	
			0,50 M	
		HCl	0,05 M	
			0,10 M	
			0,50 M	
		EDTA	0,05 M	
			0,10 M	
			0,50 M	
Pb^{2+}	Alginato cálcico (0,050 g polímero seco)	CaCl_2	0,001 M	
			0,01 M	
			0,10 M	
			0,50 M	
			1,00 M	
Cr^{3+}	Quitosano-epiclorohidrina (0,050 g polímero seco)	HNO_3	0,05 M	
			0,10 M	
			0,50 M	
		HCl	0,05 M	
			0,10 M	
			0,50 M	
Co^{2+}	Alginato cálcico (0,375 g polímero seco)	CaCl_2	0,001 M	
			0,01 M	
			0,10 M	

Para el plomo y el cobalto, y como resultado de estudios anteriores realizados en nuestro laboratorio, se realizaron pruebas con cloruro cálcico a varias concentraciones y varios pH de disolución regenerante, ~2,5 y 8,5 (pH de la disolución de cloruro cálcico sin

modificar), determinándose como concentración óptima 1,0 M para el plomo y 0,1 M para el cobalto. Se observó que el pH no tenía una influencia marcada sobre el proceso de regeneración así que se utilizó el pH de la disolución de cloruro cálcico sin modificar.

Una vez establecidas las condiciones de regeneración para ambos metales, se realizaron tres ciclos sucesivos de adsorción-regeneración en los que se pudo apreciar que para el plomo, el adsorbente empleado, alginato cálcico, mantiene su capacidad de adsorción prácticamente inalterada al cabo de tres ciclos. Sólo se produce una ligera disminución del 4% en la segunda adsorción y esta pérdida se mantiene constante para el tercer ciclo. En el caso del cobalto, el comportamiento es similar, sólo que la pérdida de eficacia es más acusada, en torno al 25%. Esta disminución de la eficacia de adsorción puede deberse a una modificación del adsorbente, bien debido a un envenenamiento por parte de los metales o bien por una modificación de sus grupos funcionales que los hace menos afines al metal, disminuyendo por tanto la capacidad de adsorción.

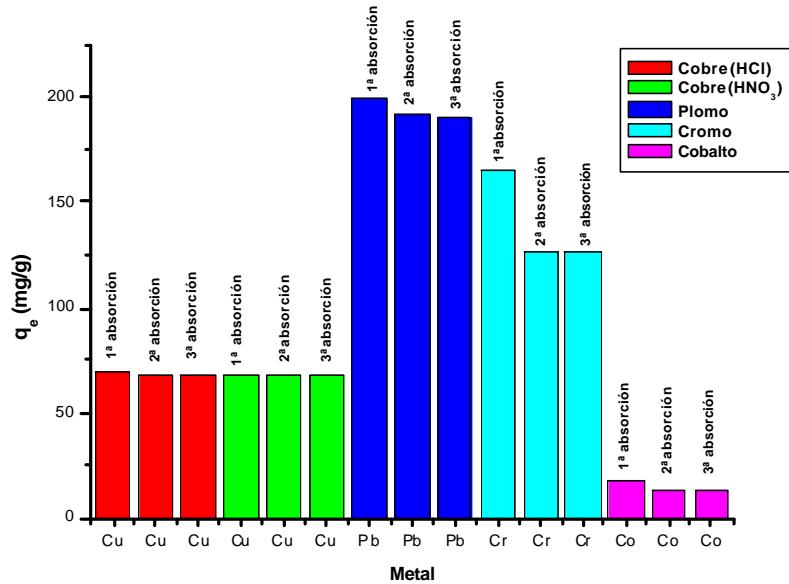


Figura 11. Capacidad de adsorción en tres ciclos sucesivos.

En cuanto a los cationes cobre y cromo, como los adsorbentes seleccionados son ambos derivados del quitosano, se ha estudiado el mismo proceso de regeneración para ambos. Para la determinación de las condiciones óptimas de regeneración, se seleccionaron dos ácidos inorgánicos, HCl y HNO₃, que se ensayaron a distintas concentraciones, obteniéndose los mejores resultados para HCl 0,10 M y HNO₃ 0,05 M.

Durante los ciclos de adsorción-regeneración se observó que, si bien estos ácidos proporcionaban buenos resultados de regeneración, inutilizaban los adsorbentes para un segundo proceso de adsorción. Este punto se solucionó incluyendo en el proceso de regeneración un tratamiento con compuestos amoniacales, como paso previo a la realización de las subsiguientes adsorciones.

Para el cobre se observó que la capacidad de adsorción no disminuye en los sucesivos ciclos, lo que sí ocurre para el caso del cromo donde, al igual que para el cobalto, se produjo una disminución en torno al 25% para la segunda adsorción que se mantiene constante para el tercer ciclo. En la Figura 11 se muestra una comparativa de la capacidad de adsorción en los sucesivos ciclos para todos los metales estudiados.

4. CONCLUSIONES

- Todos los adsorbentes sintetizados presentan contenidos de agua bastante elevados. En la mayoría de los casos, se produce una disminución de este valor al aumentar la concentración de precipitante o de entrecruzante empleado.
- En las condiciones estudiadas, la cantidad de hidróxido sódico utilizada para la formación de los adsorbentes basados en quitosano no parece afectar a su capacidad de adsorción, pero es necesario proceder a un entrecruzamiento de los adsorbentes de quitosano para proporcionarles una mayor resistencia mecánica y a medios ácidos. Para los adsorbentes basados en alginato sódico se obtienen mejores resultados con menor concentración de cloruro cálcico.
- Existe una concentración de entrecruzante óptima por encima de la cual se produce un empeoramiento de la capacidad de adsorción de los adsorbentes debido al menor tamaño de los poros de la red que dificulta la difusión del metal, hecho que se ve reflejado en la constante de velocidad de adsorción.
- Se ha seleccionado un adsorbente óptimo para los iones metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{3+} pero, a la vista de los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción, puede concluirse que ninguno de los polímeros sintetizados resulta efectivo para la eliminación de Co^{2+} .
- Se han establecido unas condiciones de regeneración para los adsorbentes seleccionados para cada uno de los metales, que permiten la utilización de los polímeros en sucesivos

ciclos de adsorción-regeneración sin una pérdida importante en su capacidad tras la realización de tres ciclos.

5. Agradecimientos. Los autores agradecen al MITYC (Ministerio de Industria Turismo y Comercio) la ayuda concedida en el Programa PROFIT de CENTROS (Programa Nacional de Ciencia y Tecnologías Químicas. Subprograma de Investigación Química Orientada) para la realización de este proyecto de investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. C. Jeon, W.H. Höll, *Hydrometallurgy*, **71**(3-4), 421 (2004)
2. Y. Zhu, A.K. Sengupta, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1990 (1992)
3. C.G. Maghami, G.A.F. Roberts, *Makromol. Chem.*, **189**, 2239 (1988)
4. E. Remoudarki, M. Tsezos, A. Hatzikoyan, V. Karakoussis “*Mechanism of palladium biosorption by microbial biomass. The effects of metal ionic speciation and solution cations*”, en “*Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century. Process Metallurgy*”. Amils, R., Ballester, A. (Editores). Elsevier, Amsterdam, 449 (1999)
5. M. Ruiz, A.M. Sastre, M.C. Zikan,, E. Guibal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(1), 153 (2001)
6. H. Hauer en Muzzarelli R.A.A., Parisier, E.R. (Editores). Proc. First Int. Conf. Chitin/chitosan, Cambridge (USA): MIT Sea Grant Program, **78-7**, 263 (1978)
7. R. Bassi, S.O. Prasher, B.K., *Simpson. Environ. Technol.*, **20**(11), 1177 (1999)
8. E. Guibal, C. Milto, O. Eteradossi, C. Gauffier, A. Domard, *Int. J. Biol. Macromol.*, **24**, 49 (1999)
9. M. Rahzi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Eur. Polym. J.*, **38**(8), 1523 (2002)
10. P. Chassary, T. Vincent, J. Sánchez, L.E. Macaskie, E. Guibal, *Hydrometallurgy*, **76**, 131 (2005)
11. J. Guzman, I. Saucedo, J. Revilla, R. Navarro, E. Guibal, *Langmuir*, **18**(5), 1567 (2002)
12. W.S. Wan Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.*, **50**(2), 181 (2002)
13. T.-Y. Hsien, G.L. Rorrer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(9), 3631 (1997)
14. L.K. Jang, D. Nguyen, G. Geesey, *Water Res.*, **29**, 307 (1995)
15. A. Martinsen, G. Skjak-Brack, O. Smidsrod, *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 79 (1989)
16. F. Veglio, A. Esposito, A.P. Reverberi, *Hydrometallurgy*, **65**, 43 (2002)
17. J. Chen, Z. Lewandoski, F. Roe, P. Surapaneni, *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 755 (1993)
18. D. J. McHugh. Capítulo 2 “*Production, properties and uses of alginates in Production and utilization of products from comercial seaweeds*”. Dennis J. McHugh (editor). Department of Chemistry, University Collage. University of South Wales. Australian Defence Force Academy, Campbell, ACT 2600, Australia. Roma, 1987.

19. J. Serarols “Adsorción de cobre y zinc con resinas impregnadas XAD-2. Superficie de equilibrio, un nuevo concepto para la adsorción”. Tesis Doctoral. Universitat de Girona (2000)
20. “Aprovechamiento de residuos vegetales procedentes de procesos industriales para la concentración y separación de iones metálicos-APROVECHAME”. PPQ2002-04131-C02-01/02, financiado por el Ministerio de Educación y Cultura de España.
21. I. Katime, E. Rodríguez, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A38(5-6)**, 543-558(2001)
22. E. Rodríguez, I. Katime, *J. Appl. Polymer Sci.*, **90(2)**, 530-536 (2003)