

Aerogeles biopoliméricos como adsorbentes de contaminantes iónicos

Biopolymeric aerogels as ionic contaminant adsorbents

Presentación: 17/10/2023

Melina Kloster

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
melina.kloster@intema.gob.ar

Norma E. Marcovich

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
marcovic@fi.mdp.edu.ar

Mirna A. Mosiewicki

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
mirna@fi.mdp.edu.ar

Resumen

Se obtuvieron aerogeles basados en quitosano a partir de la liofilización de hidrogeles entrecruzados con glutaraldehído. Estos materiales fueron caracterizados mediante medición de densidad, porosidad, grado de hinchamiento y estabilidad en medio acuoso, propiedades que resultaron dependientes de la composición de los mismos. Para probar su comportamiento como adsorbentes, se realizaron ensayos con el colorante aniónico rojo Congo. Los datos experimentales de cinética de adsorción se ajustaron mediante el modelo de pseudo-segundo orden (PSO), mientras que los de equilibrio se modelaron con las isotermas de Freundlich y Sips, dependiendo de la composición del material, indicando heterogeneidad en su superficie.

Palabras clave: Aerogeles, Quitosano, Adsorción, Biopolímero, Remediación ambiental

Abstract

Aerogels based on chitosan were obtained through the freeze-drying ~~from crosslinked~~ of hydrogels cross-linked with glutaraldehyde. These materials were characterized by measuring their density, porosity, swelling degree, and stability in aqueous medium, properties that were found to be composition-dependent. To test their behavior as adsorbents, experiments were conducted using the anionic dye Congo Red. The experimental data for adsorption kinetics were fitted using the pseudo-second-order (PSO) model, while equilibrium data were modeled using the Freundlich and Sips isotherms, depending on the material's composition, indicating heterogeneity on its surface.

Keywords: Aerogels, Chitosan, Adsorption, Biopolymer, Environmental remediation

Introducción

La contaminación del agua con especies iónicas, como son los colorantes y tinturas, es una problemática que afecta a muchas poblaciones del planeta. Estos compuestos, empleados principalmente por la industria textil, se hallan entre los contaminantes más perjudiciales debido a los efectos que producen en el medioambiente y la salud, a lo que se suma su alta estabilidad química, que dificulta su degradación (Pinelli, Piras, Nogueira, & Rossi, 2023). Los colorantes y tinturas, cuando se hallan en cursos de agua, impiden la penetración de la luz interfiriendo en la fotosíntesis de los organismos acuáticos y afectando la cadena trófica. Además de la bioacumulación en los seres vivos, tienen el potencial de provocar efectos mutagénicos y carcinógenos (Sudarshan et al., 2023). Los procesos convencionales para el tratamiento de aguas o efluentes generalmente enfrentan restricciones económicas y/o ambientales que los hacen ineficaces para eliminar iones u otros compuestos tóxicos que se encuentran en bajas concentraciones. Dentro de las diferentes técnicas, la adsorción se considera una de las más adecuadas debido a su facilidad de operación, costo relativamente bajo, alta eficiencia, disponibilidad de tipos de adsorbentes, etc. (Mahfouz et al., 2015). Los aerogeles son materiales porosos de muy baja densidad que presentan alta área superficial específica y, al ser monolíticos, no es necesario recurrir a técnicas como la ultracentrifugación y/o filtración para su separación de las soluciones a tratar las cuales encarecerían el proceso. Para la síntesis de estos aerogeles se utilizó como materia prima mayoritaria quitosano (Q), un polímero natural, biodegradable y no tóxico que se extrae los exoesqueletos de crustáceos comestibles, los cuales son desechos de la industria alimenticia. Este bio-polímero presenta excelente capacidad de adsorción de especies iónicas debido a los grupos amino presentes en su estructura que en medio ácido se encuentran protonados ($-\text{NH}_3^+$).

Desarrollo

Para la obtención de los materiales, se partió de 100 mL de soluciones de quitosano (Q – 3 y 4%p/v) en ácido acético diluido (2%v/v) que se mezclaron con 25 mL de otras conteniendo diferentes proporciones de glutaraldehído (GA – 5 y 1%p/p₀) en agua. Las mezclas se dejaron gelar durante 24 h y se liofilizaron por 72 h, obteniéndose los aerogeles que se nombraron de la siguiente manera: Q-3-GA-5, Q-4-GA-5 y Q-4-GA-1. La densidad se determinó como el cociente entre la masa y el volumen de muestra, la porosidad accesible se determinó por inmersión en etanol, el grado de hinchamiento por inmersión en diferentes solventes (agua destilada y soluciones de ácido acético e hidróxido de sodio) y, al secar las muestras, fue posible obtener el porcentaje conservado luego del ensayo, que es la forma de determinar la estabilidad en medio acuoso.

Para probar el desempeño de los materiales como adsorbentes se realizaron ensayos con el colorante aniónico Rojo Congo (RC). Una fracción de material se puso en contacto con soluciones de RC de 100 mg/L en una relación de $0.06 \text{ g}_{\text{muestra}}:40 \text{ mL}_{\text{solución}}$ durante determinados intervalos de tiempo. Cumplido cada intervalo, el adsorbente se separó de las soluciones y se midió la absorbancia de las mismas por medio de espectroscopía UV-visible para determinar la concentración de los sobrenadantes. La capacidad de adsorción se obtuvo de acuerdo a la Ec. 1, donde C_0 y C_t son las concentraciones de las soluciones antes y después del proceso de adsorción, respectivamente, V es el volumen de solución empleado en los ensayos y m es la masa del adsorbente. El mismo procedimiento se repitió considerando que se alcanza el equilibrio dinámico en un tiempo de 24 h y utilizando soluciones de RC de diferentes concentraciones (25, 50, 100 y 200 mg/L).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \text{ (Ec. 1)}$$

En la Tabla 1 se presentan las propiedades determinadas para cada muestra sintetizada. Se observa que la densidad de las mismas resulta independiente de la proporción de entrecruzante empleada y tiene una leve dependencia con la concentración de quitosano en las soluciones precursoras. Un aumento en la cantidad de GA empleada provoca una disminución en el grado de hinchamiento y la porosidad, pero mejora la estabilidad del material en medio acuoso; lo mismo ocurre cuando aumenta la cantidad de quitosano en las formulaciones. Cuando el contenido de GA en las muestras es mayor, el grado de hinchamiento disminuye ya que el material que compone la red tridimensional se rigidiza y la superficie del mismo se vuelve más hidrofóbica por la

disminución de la cantidad de grupos amino, dificultando la penetración de solvente. Además, a mayor cantidad de Q en las formulaciones existe un mayor número de entrecruzamientos físicos entre las cadenas de polímero, lo que provoca un menor grado de hinchamiento. Asimismo, el grado de hinchamiento resulta dependiente del pH del medio en el que se sumerja la muestra. A pH ácidos las muestras se hinchan en mayor medida, a la vez que resultan menos estables dimensionalmente. El quitosano posee un $pK_a \sim 6.3$ (Jahren, Butler, Adams, & Cameron, 2010) por lo que, cuando el pH del medio es mayor al valor de pK_a , los grupos amino se hallan deprotonados y las cadenas poliméricas se encuentran atraídas entre sí por fuerzas secundarias, dificultando la penetración del solvente entre ellas y conduciendo a un menor grado de hinchamiento y mayor estabilidad. En contraposición, a bajos pH, los grupos amino del Q se hallan protonados. La carga que adquieren estos grupos provoca que las cadenas de polímero se repelan entre sí resultando en una mayor penetración de solvente entre ellas y, por lo tanto, en un mayor grado de hinchamiento y menor estabilidad. Por otra parte, cuando se incrementa la cantidad de entrecruzante y/o de polímero, disminuye la porosidad accesible. Esto se debe a que las soluciones se vuelven más viscosas lo que dificulta que se forme una estructura de poros interconectados durante el proceso de congelamiento-liofilizado.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	Grado de hinchamiento (g _{solvente} /g _{muestra})			Estabilidad (% en peso conservado)		
			Agua pH=7	Ácido acético 2% v/v pH=2.7	Hidróxido de sodio 1x10 ⁻⁵ mol/L pH=9	Agua pH=7	Ácido acético 2%v/v pH=2.7	Hidróxido de sodio 1x10 ⁻⁵ mol/L pH=9
Q-3-GA-5	0.054	71	31.8	44.0	31.0	69	71	68
Q-4-GA-4	0.059	50	22.8	25.7	21.0	75	78	72
Q-4-GA-1	0.059	77	78.2	105.9	65.8	48	46	54

Tabla 1: Propiedades de los aerogeles sintetizados

Los datos experimentales de la cinética de adsorción pudieron modelarse en todos los casos con el modelo de pseudo-segundo orden (PSO – Ec. 2), donde q_t y q_e son las capacidades de adsorción para un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente y k_2 es la constante de velocidad del modelo. Este modelo asume que la etapa limitante de la velocidad del proceso es la quimisorción. Los datos experimentales y su correspondiente ajuste se observan en la Fig. 1: a).

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \text{ (Ec. 2)}$$

Por otra parte, los datos experimentales en el equilibrio se pudieron describir según el modelo de Sips (Ec. 3) para el caso de la muestra Q-3-GA-5, donde K_S es la constante de Sips, q_m es la capacidad máxima de adsorción y m está relacionado con la heterogeneidad en la superficie del material. En cambio, los datos para las muestras Q-4-GA-5 y Q-4-GA-1 se ajustaron con la isoterma de Freundlich (Ec. 4) donde K_F es la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad. Ambas isotermas consideran la heterogeneidad en la superficie del material, pero la de Sips predice una capacidad de adsorción máxima. Los parámetros del modelado se reúnen en la Tabla 2 y en la Fig. 1b) se grafican los puntos experimentales junto con su ajuste.

$$q_e = q_m K_S C_e^m / (1 + K_S C_e^m) \text{ (Ec. 3)}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (Ec. 4)}$$

Aunque un mayor grado de hinchamiento y porosidad accesible son propiedades deseables para el proceso de adsorción “batch”, los resultados obtenidos de los ensayos con RC (100 mg/L) demuestran lo contrario. En la Fig. 1a) se observa que el aumento en la cantidad de entrecruzante resulta favorable para la adsorción de RC, aun si disminuye la cantidad de quitosano en las formulaciones. El aumento de GA podría provocar cambios en la naturaleza semicristalina del quitosano, creando un mayor número de sitios accesibles conforme disminuye el tamaño de los dominios cristalinos (Hebeish, 2004), y en las propiedades de textura de los materiales obtenidos favoreciendo el proceso de adsorción (Poon, Wilson, & Headley, 2014). En la Fig. 1b) se muestran

fotografías de las muestras antes y después de permanecer 24 h en contacto con soluciones de RC de 100 mg/L de concentración, en ellas se puede apreciar la expansión de las muestras al estar en contacto con las soluciones.

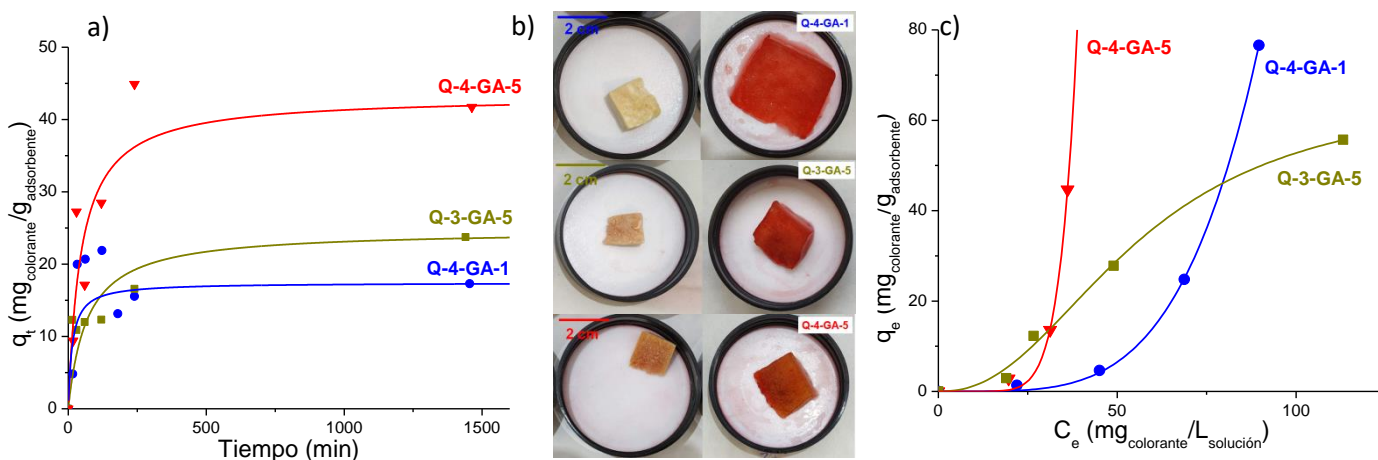


Figura 1: a - Cinética de adsorción; b - Isothermas de adsorción; c - Aspecto de las muestras antes y después del proceso.

La Fig. 1c) muestra que las isothermas con las que se ajustaron los datos son del tipo S y ocurren debido a que las fuerzas de atracción soluto-soluto son relativamente mayores a las fuerzas de interacción entre soluto y adsorbente. Así, conforme avanza el proceso de adsorción, este se beneficia debido a que la interacción con una capa ya adsorbida es mayor que la interacción con el adsorbente limpio (Giles, Smith, & Huitson, 1974). A partir de las isothermas de adsorción se puede corroborar que la superficie de las muestras analizadas es heterogénea, ya que los factores m y $1/n$ presentan valores mayores a 1. La Fig. 1c) también permite analizar qué adsorbente es conveniente utilizar según la concentración de RC presente en las soluciones. Para bajas concentraciones de colorante, menores a 25 mg/L, la muestra Q-3-GA-5 presenta mayor capacidad de adsorción que las otras.

Muestra	Ajuste PSO			Ajuste isothermas			
	k_2 (g/(mg _{RC} min))	q_e (mg _{RC} /g)	R^2	Sips			
				q_m (mg _{RC} /g)	K_S (L mg _{RC}) ^m	m	R^2
Q-3-GA-5	5.90E-4	24.697	0.992	66.763	9.86E-5	2.291	0.991
				Freundlich			
				K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n$	R^2	
Q-4-GA-5	4.94E-4	43.253	0.995	1.18E-11	8.065	0.992	
Q-4-GA-1	3.93E-3	17.434	0.996	4.33E-7	4.219	0.999	

Tabla 2: Parámetros del modelado de la cinética e isothermas de adsorción

Conclusiones

Se lograron sintetizar materiales altamente porosos entrecruzados basados en quitosano para ser utilizados como adsorbentes de contaminantes iónicos. Las propiedades de los mismos resultaron dependientes de la concentración de Q y de GA utilizadas. Se observó que el aumento de la proporción de entrecruzante tiene un mayor impacto en la capacidad de adsorción en soluciones de RC de 100 mg/L de concentración que las variaciones en la cantidad de quitosano y que la heterogeneidad de la superficie juega un rol importante en los procesos de adsorción en todas las muestras.

Referencias

- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- Hebeish, A. (2004). Crosslinking of chitosan with glutaraldehyde for removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solutions. *Egyptian Journal of Chemistry(Special Issue)*, 65-79.
- Jahren, S. L., Butler, M. F., Adams, S., & Cameron, R. E. (2010). Swelling and Viscoelastic Characterisation of pH-Responsive Chitosan Hydrogels for Targeted Drug Delivery. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(6), 644-650.
- Mahfouz, M. G., Galhoum, A. A., Gomaa, N. A., Abdel-Rehem, S. S., Atia, A. A., Vincent, T., & Guibal, E. (2015). Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 262, 198-209.
- Pinelli, F., Piras, C., Nogueira, L. P., & Rossi, F. (2023). On the Sorbent Ability and Reusability of Graphene-Oxide-Chitosan Aerogels for the Removal of Dyes from Wastewater. *Gels*, 9(2), 110.
- Poon, L., Wilson, L. D., & Headley, J. V. (2014). Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydrate polymers*, 109, 92-101.
- Sudarshan, S., Harikrishnan, S., RathiBhuvaneswari, G., Alamelu, V., Aanand, S., Rajasekar, A., & Govarthanan, M. (2023). Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *Journal of Applied Microbiology*, 134(2), lxac064.