

Estudio de la adsorción de Cu(II) a partir de solución acuosa por perlas de pectina

N. Tapia H.¹, A. Huizar R.², A. Yarango R.³, N. Rojas P.⁴

(Recibido: 3/11/2014 / Aceptado: 1/02/2015)

RESUMEN

En el presente trabajo se ha obtenido gel de pectina en forma de perlas esféricas, al hacer gotear una solución al 4,0% de pectina, que se encuentra a un pH=3,4, sobre una mezcla de alcohol al 96% con una solución 0,2 M de cloruro de calcio en la relación 1:1. El pH óptimo para la adsorción de los iones de Cu(II) se encuentra en el intervalo de 4,5 a 5. Los datos experimentales de la adsorción del Cu(II) por perlas de pectina se describen por el modelo de Langmuir. El valor de las constantes de la ecuación de Langmuir son: para la máxima capacidad de adsorción es $q_{\text{max}}=8,77$ mg/g y para la constante de Lagmuir $b=0,027$. Del estudio de la cinética del proceso de adsorción se ha determinado que el equilibrio del proceso de adsorción se alcanza a los 250 min.

Palabras clave: Adsorción Cu(II), perlas de pectina, cinética de adsorción.

Study of the adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by pectin beads

ABSTRACT

In the present work we have obtained pectin gel in the form of spherical beads by making dripping a 4 % solution of pectin, which is pH=3,4, on a mixture of 96 % alcohol with a solution of 0.2 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ratio 1:1. The optimal pH for adsorption of ions Cu (II) is in the range 4,5 to 5. The experimental data for the adsorption of Cu (II) are described by the Langmuir adsorption model. The values of the constants of the Langmuir equation are: For the maximum adsorption capacity $q_{\text{max}}=8,77$ mg/g and the constant $b=0.027$. The study of the kinetic of the adsorption process of Cu (II) has determined that the equilibrium is reached after 250 min.

Keywords: adsorption of Cu (II), beads of pectin gel, kinetic of adsorption.

-
1. Departamento Académico de Fisicoquímica, ntapiah5@yahoo.com
 2. Departamento Académico de Fisicoquímica, ag_huiza180790@hotmail.com
 3. Departamento Académico de Fisicoquímica, ad_yarango@hotmail.com
 4. Departamento Académico de Fisicoquímica, nora_rojas.perez@gmail.com

I. INTRODUCCIÓN

Los geles son materiales muy versátiles, porque están formados por moléculas de polímeros entrecruzados a través de puentes de hidrógeno, interacciones electroestáticas y enlaces químicos son capaces de atrapar grandes cantidades del disolvente y de sustancias disueltas^[1-6]. Existe una gran cantidad de geles naturales y artificiales, entre los más conocidos tenemos a la gelatina, el humor vítreo del ojo, el cerebro, el tejido conectivo, etc. En los procesos industriales, los geles son también muy importantes, porque son intermediarios en la producción de gomas, polímeros, películas y membranas. Además, son ampliamente utilizados en implantes en cirugía plástica, lentes de contacto y proceso de adsorción de iones de metales pesados^[4-16].

La pectina es un biopolímero natural, que se encuentra presente en la pared celular de todas las plantas superiores y se usa en las industrias de alimentos, farmacéutica y cosméticas por sus propiedades gelatinizantes, espesantes e incluso estabilizantes. Este biopolímero está constituido por esteres metilados parciales de ácido D-galactopiranoúrico, unidos a través de enlaces glucosídicos (α 1-4), se muestra en la figura 1.

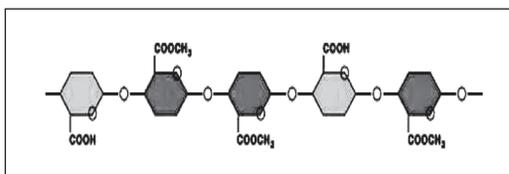


Figura 1. Estructura de la pectina de alto metoxilo.

El proceso de gelatinización de la pectina disuelta en agua caliente (70 °C) se realiza a través de la formación de puentes de hidrógeno, pero, las perlas obtenidas a partir de esta solución son muy blandas y rápidamente se rompen. Por consiguiente, para obtener perlas estables es necesario buscar otros métodos en el proceso de formación del gel de pectina, tales como: cambio de solvente, iones polivalentes que produzcan el entrecruzamiento de las moléculas de la pectina, reacciones químicas de entrecruzamiento, etc.

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Obtener gel de pectina en forma de perlas, que posean alta estabilidad, a través de enlaces de entrecruzamiento con iones de calcio, por considerarse el Ca (II) como no contaminante del medio ambiente, b) Utilizar las perlas obtenidas en el proceso de separación de iones Cu(II) a partir de una solución acuosa.

La contribución e impacto del presente trabajo se demuestra a través de los resultados obtenidos sobre la capacidad de adsorción de los iones de cobre Cu(II) por las perlas de pectina. Esta capacidad de adsorción se puede aplicar para la separación de iones de metales pesados, que son componentes de los efluentes industriales. De esta manera, se agrega una aplicación más a la pectina, la cual se encuentra en abundancia en la naturaleza.

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

1. Obtención de las perlas de pectina

Para la elaboración de las perlas de pectina con el ion Ca (II) se siguió el siguiente procedimiento: a) Se disolvió 4 g de pectina cítrica (proporcionada por la compañía Monta) en agua destilada a la temperatura de 70 °C, en un agitador de paleta durante 1 hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente; b) La solución de pectina se hizo gotear a través de un capilar muy fino con ayuda de una bomba peristáltica sobre una mezcla de alcohol al 96% y una solución 0,2 M de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), que se encuentran en la relación de 1:1 y en constante agitación en un agitador magnético; las perlas obtenidas se dejaron en agitación constante durante 24 horas; c) Las perlas se lavaron con agua destilada y se transfirieron a una solución 0,1 M de NaOH, con la finalidad de reforzar el proceso de entrecruzamiento y darles estabilidad, durante 5 min. En seguida se lavaron con agua destilada varias veces hasta alcanzar el pH neutro, luego se secaron a temperatura ambiente durante 2 horas, estas perlas se muestran en la figura 3. Posteriormente, las perlas obtenidas se

utilizaron en la adsorción de iones Cu (II) a partir de soluciones acuosas, la cantidad de iones adsorbidos se determinó a través del método espectrofotométrico 4,6 ($\lambda = 615$ nm), utilizando como reactivo una solución de amoníaco NH_3 al 30%, el cual forma un complejo de color azul con el ion de Cu (II), $\text{Cu}(\text{HN}_3)_4^{2+}$.

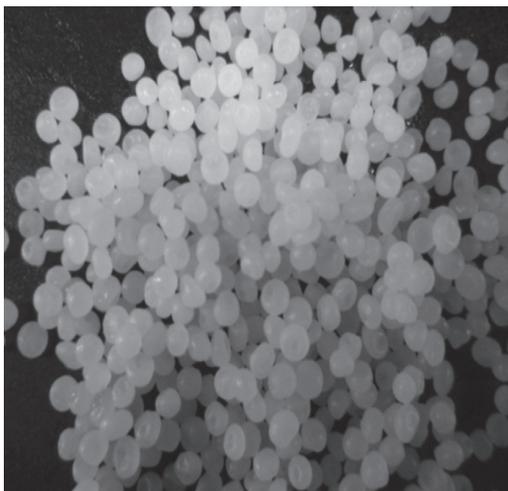


Figura 3. Perlas de pectina entrecruzadas con iones de calcio antes del proceso de adsorción.

2. Estudio del efecto del pH en la adsorción de Cu (II)

Para determinar el efecto del pH en la adsorción de Cu (II) se preparó en una fiola de 1L una solución a 1000 ppm de Cu (II). A partir de esta solución patrón, se prepararon por dilución 7 muestras de 100 mL de soluciones a 300 ppm con pH: 2, 2,5, 3, 4, 4,5, 5 y 6 respectivamente. El pH de estas soluciones se reguló usando soluciones 0,1N de NaOH y HCl. A estas soluciones se agregó 5,0 g de perlas de 1,2 mm de diámetro en promedio. Los frascos con las soluciones se colocaron en un agitador rotatorio a 1400 rpm durante 24 horas. Finalizado el proceso de adsorción, se filtraron las soluciones y se procedió a medir la concentración de Cu (II) por el método espectrofotométrico ($\lambda = 615$ nm) utilizando NH_3 al 30%, el cual forma un complejo azul con el Cu (II). Los resultados se muestran en la figura 5. Las perlas después de la adsorción se muestran en la figura 4.

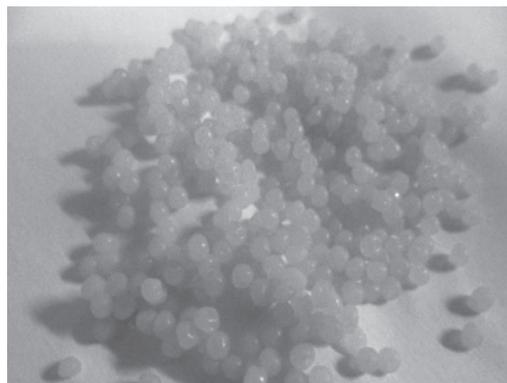


Figura 4. Perlas de pectina entrecruzadas con calcio después del proceso de adsorción de los iones Cu (II).

3. Estudio de la adsorción de Cu (II) en función de la concentración

Para obtener la isoterma de adsorción de Cu (II) por las perlas de pectina se prepararon 6 soluciones de 250 mL en fiolas graduadas, cuyas concentraciones fueron: 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm y 350 ppm. El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 4,5. De cada uno de estas soluciones se tomó 100 mL y se colocó en frascos de plástico, a cada uno se agregó 4 g de perlas secas, los cuales se colocaron en un agitador rotatorio y se dejaron a 1400 rpm durante 24 horas. Después se procedió a filtrar la solución y a determinar la concentración de Cu (II) por el método espectrofotométrico, los resultados de la isoterma de adsorción se muestran en las figuras 6 y 7.

4. Estudio de la cinética del proceso de adsorción de Cu (II) por las perlas de pectina

Para el estudio de la cinética del proceso de adsorción de los iones de Cu(II) por las perlas de pectina se preparó una solución de Cu (II) a 300 ppm en una fiola de 1L de capacidad, luego se transfieren 800 mL de esta solución a un vaso de 1 L de capacidad, el pH se ajusta a 4,5, el vaso se coloca en un agitador magnético a 1600 rpm. Se tomó el tiempo inicial cuando se agrega 30 g de perlas de pectina al vaso, que contiene la solución de Cu(II) en agitación constante. Para seguir la cinética del proceso de adsorción se toma periódicamente muestras de 5mL

con una pipeta durante 24 horas. A las muestras se agrega 1 mL de NH₄OH al 30 % para determinar la concentración de Cu (II) en las muestras por el método espectrofotométrico. Los resultados de la cinética del proceso de adsorción se muestran en la gráfica 8.

5. Análisis de resultados

Para determinar la cantidad de sustancia retenida por un gramo de adsorbente, se utilizó la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(c_i - c_f)v}{m} \quad (1)$$

Donde C_i es la concentración inicial de la solución, C_f es la concentración final después del proceso de adsorción, V es el volumen de la solución que se utilizó para el proceso de adsorción y m es la masa del adsorbente.

Para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la forma lineal de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_f}{q_{\max}} \quad (2)$$

Donde q_{max} es la máxima cantidad de iones retenidos por 1g de adsorbente y b representa la afinidad que hay entre los iones del metal con los centros de adsorción del componente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Efecto del pH en la adsorción de Cu (II)

La adsorción de iones es un proceso muy complejo porque depende del tamaño del ion, de la capa de solvatación, de la atmósfera iónica, de la fuerza iónica de la solución y del pH, etc. En el caso particular de la adsorción de iones por perlas de pectina, depende también del grado de metoxilación, o sea; de la relación entre en número de grupos metóxilos y grupos ácidos en la macromolécula de pectina. El proceso de transformación de los grupos metóxilos en grupo ácido se realiza en un medio básico,

por eso al final del proceso de preparación de las perlas, estas se colocan por algunos minutos en una solución 0,1 N de NaOH, y se lava por varias veces hasta obtener un medio con pH neutro. Este proceso ayuda a aumentar el número de grupos ácidos (grupos carboxílicos), los cuales son los centros de adsorción para los iones. A bajos pH la disociación ácida es pequeña debido a la abundancia de iones de hidronio donde además los iones de Cu(II) forman complejos. A pH poco ácido se incrementa la disociación ácida y de esta manera aumentan también los centros de adsorción, por otro lado, los iones de Cu (II) se encuentran libres y se desplazan con mayor libertad hacia los centros de adsorción.

De acuerdo a la gráfica experimental 5, que muestra la cantidad adsorbida de iones q(mg/g) versus el pH de la solución, se deduce que el pH óptimo para la adsorción de los iones Cu(II) se encuentra en el intervalo de 4,5 a 5.

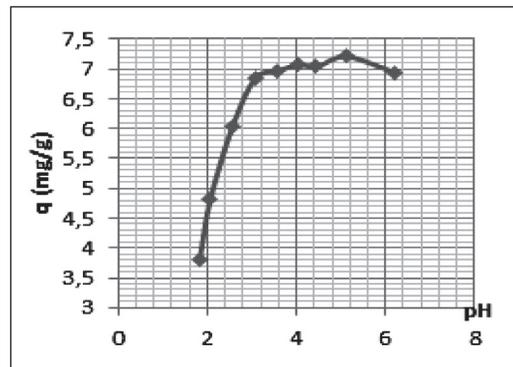


Figura 5. Determinación del pH óptimo del proceso de adsorción

2. Isotherma de adsorción del Cu(II) por las perlas de pectina en función de la concentración.

En la figura 6 se muestra la isoterma de adsorción del ion Cu(II) por las perlas de pectina en función de la concentración final Cf, obtenida a un pH=4,5, utilizando 5 g de perlas para cada punto de la isoterma. Esta por sus características se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir. Por esta razón, para la interpretación de los datos expe-

rimentales se utilizó la ecuación lineal de Langmuir (2), los resultados se muestran en la figura 7.

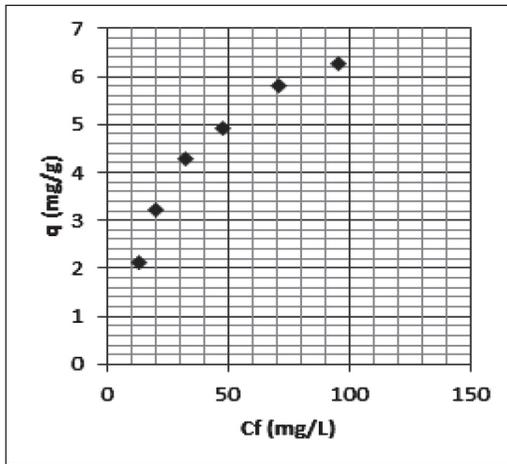


Figura 6. Isoterma de la adsorción del ion Cu(II) por perlas de pectina entrecruzadas con Ca (II) a un pH=3.

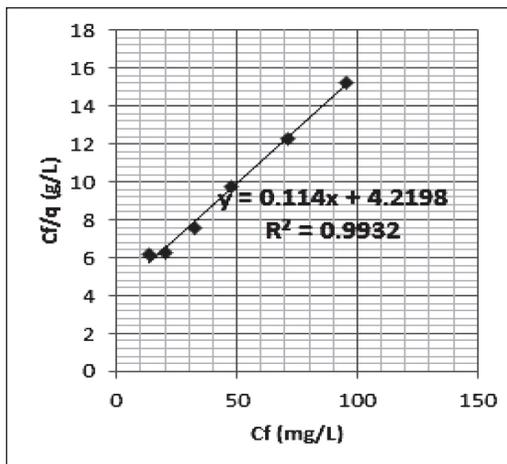


Figura 7. Forma lineal de la ecuación de adsorción de Langmuir.

De la gráfica mostrada en la figura 7, se deduce que la máxima capacidad de adsorción es $q_{max}=8,77$ mg/g y el valor de la constante de b de la ecuación de Langmuir es $b=0,027$, que nos indica que hay una buena afinidad entre los iones de Cu(II) y los centros de adsorción del adsorbente.

3. Cinética del proceso de adsorción de Cu(II) por las perlas de pectina

En la figura 8, se muestra la gráfica de la variación de la concentración de 800 mL de una solución de 300 ppm de Cu (II) a un pH=4,5 al ponerse en contacto con 30 g de perlas de pectina. De esta gráfica se dedu-

ce que la disminución de la concentración del ion Cu (II) por el proceso de adsorción con perlas de pectina es un proceso relativamente rápido, ya que según la gráfica el proceso prácticamente alcanza el equilibrio aproximadamente a los 250 min de haber iniciado.

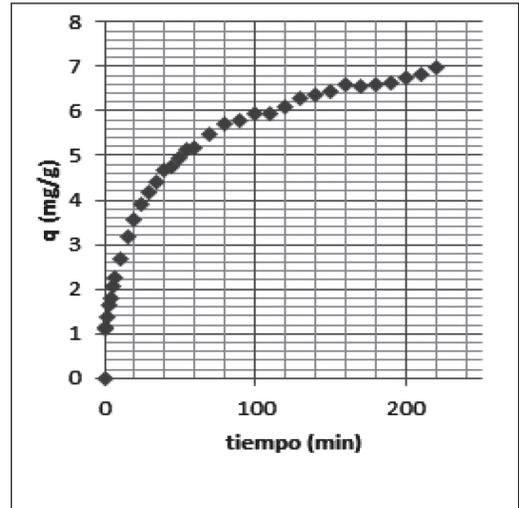


Figura 8. Cinética del proceso de adsorción: concentración versus el tiempo.

IV. CONCLUSIONES

El método utilizado para la obtención de gel de pectina con iones de calcio en forma de perlas esféricas da como resultado perlas compactas, resistentes y con una buena estabilidad; en la literatura científica examinada no se ha encontrado referencias sobre este método. En el caso particular de la adsorción de iones de Cu (II) se ha determinado que el pH óptimo para este proceso es pH=4,5. La forma de la isoterma de adsorción de los iones Cu (II) en bach por las perlas de pectina se describe por el modelo de adsorción de Langmuir y través de la utilización de la forma lineal de la ecuación de este modelo, se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es $q_{max} = 8,77$ mg/g y el valor de la constante de Langmuir es $b = 0,027$. De los datos experimentales de la cinética de la adsorción, se determinó que la velocidad del proceso es rápida hasta los 150 minutos, después se torna lento, hasta que alcanza la saturación de las perlas aproximadamente a los 240 min de haber empezado el proceso.

V. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Vicerrectorado de Investigación y a la Facultad de Química e Ing. Química de la UNMSM por el apoyo y financiamiento de este trabajo a través del proyecto de Investigación N°14070121.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gotoh T., Matsushima K., Kikuchi K. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. *J. Chemosphere*. 2004; 55:57-64.
- [2] Lázaro N., López A., Morales S., Mardués A. Heavy Metal Biosorption by gellan gum gel beads. *Water Res*. 2003; 37: 2118-2126
- [3] Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Coirec P. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies. *J. Environ. Sci. Technol*. 2002. 36: 2067-2073.
- [4] Muñoz J. Biosorción de Plomo (II) por cáscara de naranja pre-tratada. Tesis para optar el título profesional de Químico, UNMSM; 2007.
- [5] Huang C., Chung Y., Liou M. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer. *J. Hazard. Mater*. 1996; 45: 265-277.
- [6] Oliveira J. Estudio de la biosorción de cobre (II) por perlas de alginato de calcio. Tesis para optar el título profesional de Químico, UNMSM; 2003.
- [7] Zhou L., Wang Y., Liu Z., Huang Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II) and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *J. Hazard. Mater*. 2000; 161: 995-1002.
- [8] Evans J., Davids W., Mac Rae J., Amirbahman A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *J. water Res*. 2002; 36: 3219-3226.
- [9] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *J. Sep. Purif. Technol*. 2004; 38: 43-74.
- [10] Sag Y., Aktay Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *J. Biochem. Eng*. 2002;12: 145-153.
- [11] Wang M., Xu L., Peng J., Zhai M., Li J., Wei G. Adsorption and desorption of Sr(II) ions in the gels based on polysaccharide derivatives. *J. Hazard. Mater*. 2009; 171: 820-826.
- [12] Tapia N., Cabrejos J., Rojas N., Chasquibol N., Yarango A., Torres F., Becerra E. Perlas de quitosano con partículas magnéticas y su aplicación en la adsorción de Cu(II). *R. Per. Quim. Ing. Quim*. 2012; 15: 54-58.
- [13] Juang R., Wu G., Tseng R. Adsorption removal of Cu(II) using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents. *J. Wat. Res*. 1999; 33: 2403-2409.
- [14] Leush A., Holán Z., Volesky B. Biosorption of heavy metals by chemically reinforced biomass of Marine Algae. *J. Chem. Tech. Biotechnol*. 1995; 62: 279-288.
- [15] Holan Z., Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bieng*. 1999; 43: 1001-1009.
- [16] Tapia N., Reátegui S., Villanueva C., Rojas N., Torres F. Adsorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio con partículas atrapadas de *Lessonia Trabeculata*. *Rev. Per. Quim. Ing. Quim*. 2007; 10: 9-12.