

Estudio de la adsorción de Cu (II) por perlas de alginato de calcio dopadas con EDTA

N. Tapia H.¹, L. Vilca C.², A. Yarango R.³, N. Rojas P.⁴

(Recibido 7/05/2015 / Aceptado 8/07/2015)

RESUMEN

En el presente trabajo se han obtenido perlas de alginato de calcio dopadas con Etilendiaminotetraacético (EDTA), las cuales se han utilizado en la separación de iones de Cu (II) a partir de solución acuosa. Para obtener las perlas, se preparó una solución de 4 g de alginato de sodio en 300 mL de agua destilada. Esta solución se repartió en 5 muestras de 50 mL, a las cuales se agregaron diferentes cantidades de EDTA (0,4, 0,5, 1,5, 2,0 y 2,5 g) mediante agitación constante. Cada una de las soluciones obtenidas, con ayuda de una bomba peristáltica, se hace gotear sobre una solución 0,2 M de cloruro de calcio CaCl₂, obteniéndose perlas de forma esférica. Se ha determinado que el pH óptimo para la adsorción de los iones de Cu (II) se encuentra en el intervalo de 4,5 a 5. Del análisis de las isotermas experimentales de adsorción con ayuda del modelo de adsorción de Langmuir, se ha determinado que la mejor capacidad de adsorción le corresponde a las perlas obtenidas a partir de la solución con 1,5 g de EDTA. Para este tipo de perlas se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es $q_{max}=5,7339$ mg/g y la constante de adsorción de Langmuir es $b=0,00527$. El estudio de la cinética del proceso de adsorción demuestra que el equilibrio se alcanza a los 150 minutos.

Palabras clave: Perlas de alginato de calcio con EDTA, adsorción Cu(II), cinética de la adsorción del Cu(II).

Study adsorption of Cu (II) by calcium alginate beads doped with EDTA

ABSTRACT

In the present work we have obtained calcium alginate beads with EDTA, which have been used in the separation of Cu (II) ions from aqueous solution. For obtaining the beads with EDTA, it was prepared 300 mL of a solution with 4 g of sodium alginate. This solutions is divided into five samples of 50 mL, to which different amounts of EDTA (0,4, 0,5, 1,5, 2,0, 2,5) is added with constant stirring. Using a peristaltic pump, each of the solutions is dripped onto a 0,2 M calcium chloride solution, obtaining spherical beads. It was determined that the optimum pH for adsorption of Cu (II) is in the range of 4,5 to 5. From the analysis of experimental data with the Langmuir adsorption model, it was determined that the best adsorption capacity corresponds to the beads obtained from solution with 1,5 g of EDTA. For this type of beads, the maximum adsorption capacity is 5,7339 mg/g and the Langmuir constants is $b=0,00527$. Kinetics of the adsorption process shows that the equilibrium is reached at 150 minutes.

Keywords: Calcium alginate beads with EDTA, adsorption of Cu (II), kinetic of adsorption of Cu(II).

1 Dpto. de Físicoquímica, FQIQ-UNMSM, E-mail: ntapiah5@yahoo.com

2 Dpto. de Físicoquímica, FQIQ-UNMSM, E-mail: neryvilca@hotmail.com

3 Dpto. de Físicoquímica, FQIQ-UNMSM, E-mail: ad_yarango@hotmail.com

4 Dpto. de Físicoquímica, FQIQ-UNMSM, E-mail: nora.rojas.perez@gmail.com

I. INTRODUCCIÓN

El Perú es el segundo país productor de cobre en el mundo, después de Chile que es el gran productor mundial, las reservas probables de cobre en el Perú se estiman en más de 74 millones de toneladas. En los últimos años la constante y creciente actividad minera, no solo ha generado importantes beneficios de divisas, desarrollo tecnológico y social, sino también, ha producido una gran contaminación ambiental, principalmente de los recursos hídricos a donde se derivan sus relaves. Por consiguiente, la necesidad de reducir la concentración de los iones de metales pesados, presentes en los efluentes mineros e industriales, por debajo de los niveles exigidos por la legislación internacional sobre la conservación del medio ambiente, ha conducido al desarrollo de las diversas técnicas de separación de estos, tales como: coagulación, precipitación diferencial, intercambio iónico, ósmosis inversa, adsorción, bio-adsorción, extracción con solventes y agentes quelantes, etc. Sin embargo, por su gran capacidad de separación de iones de metales pesados y bajo costo se sigue utilizando diferentes tipos de adsorbentes tradicionales: carbón activado, arcillas, etc., adsorbentes de origen biológico pre-tratados en polvo: algas marinas, cáscaras de diferentes frutas, hongos, bacterias, biopolímeros en polvo y en micro-esferas^[1-4].

Actualmente, para incrementar la capacidad de adsorción de diferentes adsorbentes se está investigando la posibilidad de obtener adsorbentes mixtos mediante la introducción de agentes quelantes en la superficie de estos y en las microesferas obtenidas a partir de biopolímeros^[5-16].

El objetivo del presente trabajo es obtener microesferas de alginato de calcio dopadas con EDTA y estudiar su capacidad de adsorción de iones de Cu(II) en solución acuosa. El impacto de este trabajo es su contribución al desarrollo del método de adsorción con ayuda de agentes quelantes de iones de metales pesados.

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 OBTENCIÓN DE MICROESFERAS DE ALGINATO DE CALCIO CON EDTA

Para la obtención de microesferas de alginato de calcio con EDTA, se siguió el siguiente procedimiento:

- a) Se agregó poco a poco 4,0 g de alginato de sodio (Sigma) a 300 mL de agua destilada, que se encontraba a la temperatura de 70°C y en agitación constante. La agitación se continuó durante una hora, usando un agitador de paleta, de tal manera que se obtenga una solución homogénea.
- b) Esta solución se dividió en cinco partes de 50 mL en vasos de 100 mL y se agregó a cada uno de ellas en forma consecutiva 0,4, 0,5, 1,5, 2,0 y 2,5 g de EDTA en agitación constante durante 30 minutos.
- c) Cada una de las soluciones obtenidas se hizo gotear a través de un capilar fino con ayuda de una bomba peristáltica en una solución 0,2 M de CaCl₂·2H₂O (Merck), que se encontraba en agitación constante a 200 rpm en un agitador magnético y se dejó agitando durante 24 h.
- d) Las perlas se lavó varias veces con agua destilada para eliminar los iones que quedan en exceso, después se secaron durante 2h a la temperatura de 25°C antes de ser utilizadas en la adsorción.

2.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para determinar la cantidad de sustancia retenida por un gramo de adsorbente, se utiliza 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 utiliza 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 adsorbente.

2.3 EFECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN DE CU (II)

En una fiola de 1L se preparó una solución de 1000 ppm de Cu (II). A partir de esta solución patrón, se prepararon por dilución 6 muestras de 100 mL de soluciones a 300 ppm con pH: 3,5, 4,0, 4,5, 5, 5,5 y 6 respectivamente, estas soluciones se colocaron en frascos de plástico cerrados herméticos. El pH de estas soluciones se reguló usando soluciones 0,1N de NaOH y HCl. A estos frascos se agregó 4,0 g de perlas de alginato de calcio (1,2 mm de diámetro) y se colocaron en un agitador rotatorio a 2000 rpm durante 24 horas. Finalizado el proceso de adsorción, se filtra las soluciones y se procede 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 1.

2.4 ADSORCIÓN DE CU (II) EN FUNCIÓN A LA CANTIDAD DE EDTA Y CONCENTRACIÓN DE CU(II)

Para estudiar la capacidad de adsorción de iones de Cu(II) por las perlas de alginato de calcio dopadas con diferentes cantidades de EDTA (0,4, 0,5, 1,5, 2,0 y 2,5 g) se siguió el siguiente procedimiento: **a)** Se preparó cinco grupos de siete soluciones de Cu(II), cuyas concentraciones fueron 50, 100, 150, 200,

250, 300 y 350 ppm, para cada tipo de perlas con EDTA, ajustándose el pH=5 de las soluciones, el volumen inicial de las soluciones fue de 250 mL. **b)** De estas soluciones de Cu(II) se tomó 100 ml, introduciéndolas en 35 frascos plásticos con cerradura hermética, después a cada frasco se agregó 4 g de perlas con distinto contenido de EDTA; **c)** Los frascos se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 h, después las soluciones se filtraron y se procedió a determinar la concentración de los iones de Cu(II) por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en las gráficas 2, 3 y en la Tabla 1.

2.5 CINÉTICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CU (II) POR PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON EDTA

Para el estudio de la cinética de este proceso se siguió el siguiente procedimiento: **a)** Se preparó una solución de 300 ppm de Cu (II) en una fiola de 1L de capacidad, luego se transfirió a un vaso de 1L y se ajustó el pH a 5; **b)** El vaso con la solución se colocó en un agitador magnético a 220 rpm y luego se agregó 10 g de perlas con el contenido de 1,5 g de EDTA, al momento de agregar las perlas se tomó como en tiempo inicial; **c)** Para determinar la cinética del proceso de adsorción, periódicamente se extrajo 10 mL de la solución y se procedió a determinar la concentración del Cu(II) por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en la Gráfica 4 y 5.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EFECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN DE CU (II)

La adsorción de iones es un proceso muy complejo porque depende de varios factores, tales como: tamaño del ion, espesor de la capa de solvatación y de la atmósfera iónica, fuerza iónica de la solución y del pH, etc. En el caso particular de la adsorción Cu (II) por perlas de alginato de calcio con EDTA de-

pende también de la concentración de EDTA y del tamaño de las perlas. Por otro lado, de acuerdo a los resultados experimentales las perlas pierden consistencia mecánica a medida que aumenta la concentración del EDTA.

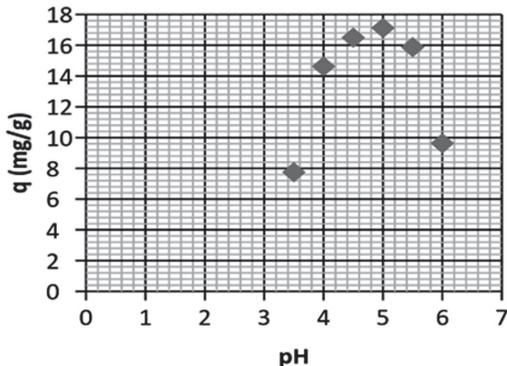


Figura 1. Determinación del pH óptimo del proceso de adsorción.

En la figura 1 se muestra la cantidad adsorbida de iones de Cu (II), q (mg/g), versus el **pH** de la solución, de esta se deduce que el pH óptimo para el proceso de adsorción del Cu(II) por perlas de alginato de calcio puras es pH=5. A este pH los iones de Cu(II) no forman complejos con las moléculas del agua y los centros de adsorción de la molécula del alginato se encuentran libres debido a la baja concentración de los iones de hidrógeno.

3.2 ISOTERMAS DE LA ADSORCIÓN DEL CU(II) POR LAS PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON EDTA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

En la figura 2 se muestra la isoterma de adsorción del ion Cu(II) por las perlas de alginato de calcio con diferentes cantidades de EDTA en función de la concentración final C_f , obtenidas a un pH=5 y utilizando 4 g de perlas para cada punto de las isotermas. Estas isotermas, por sus características se ajustan al modelo de las isotermas de adsorción de Langmuir. Por esta razón, para la interpretación de los datos experimentales se utilizó la ecuación lineal de Langmuir (2), los resultados se muestran en la Figura 3.

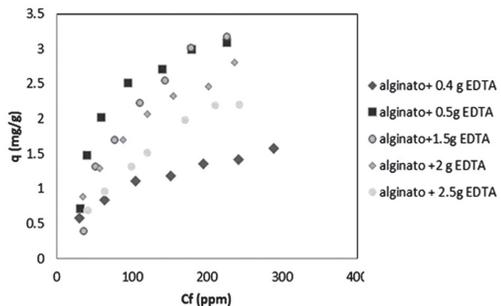


Figura 2. Isotermas adsorción del ion Cu(II) por perlas de alginato de sodio con diferente concentración de EDTA

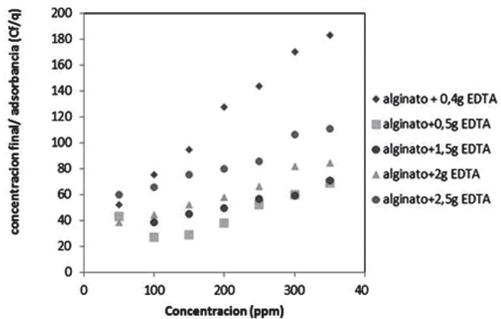


Figura 3. Forma lineal de la ecuación de Langmuir (2) para las diferentes isotermas de adsorción de Cu(II).

De las gráficas mostradas en la Figura 3, se deduce que todas las isotermas se describen por la ecuación lineal de adsorción de Langmuir (2). Del análisis de estas gráficas por el método de regresión lineal se han obtenido la máxima capacidad de adsorción q_{max} , la constante de adsorción de Langmuir b y el coeficiente de regresión lineal r^2 para cada caso, los resultados se muestra en la Tabla N°1.

EDTA (g)	0,4	0,5	1,5	2	2,5
q_{max} (mg/g)	1,9409	4,2229	5,7339	4,2427	3,9087
b	0,01232	0,01430	0,00572	0,00767	0,00518
r^2	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98

Tabla 1. Contenido de EDTA versus la máxima adsorción y la constante b .

De esta tabla se deduce que la máxima capacidad de adsorción le corresponde a las perlas de alginato de calcio que se obtuvieron con el contenido de 1,5 g de EDTA. Por otro lado, el valor de la constante de Lagmuir

no tiene un comportamiento regular para los diferentes tipos de perlas.

3.3 CINÉTICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CU(II) POR LAS PERLAS DE CALCIO CON EDTA

En la Figura 4 se muestra la gráfica de la variación de la concentración de 1 L de solución a 300 ppm de Cu (II) y a un pH=5 al ponerse en contacto con 10 g de perlas de alginato de calcio con el contenido de 1,5 g de EDTA. De esta gráfica se deduce que la disminución de la concentración del ion Cu (II) por el proceso de adsorción con este tipo de perlas es un proceso relativamente rápido, ya que según la gráfica se alcanza el equilibrio aproximadamente a los 150 min de haber empezado el proceso de adsorción.

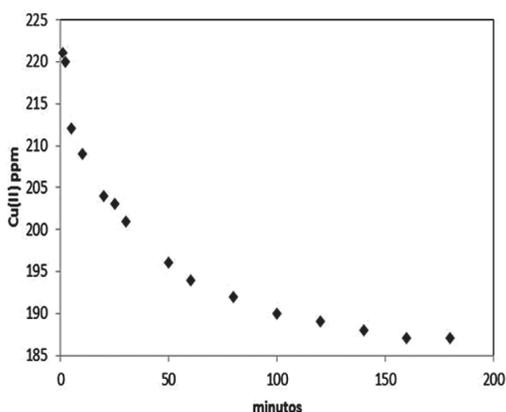


Figura 4. Cinética del proceso de adsorción: concentración ver sus el tiempo.

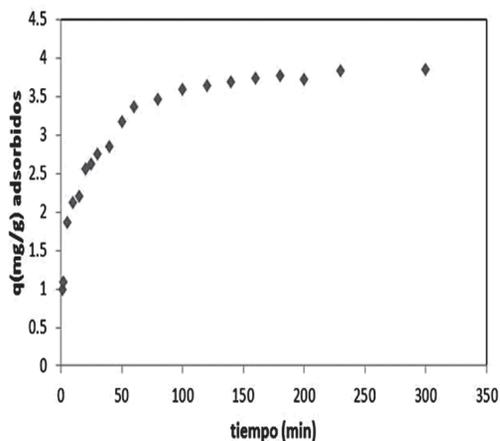


Figura 5. Cinética del proceso de adsorción: Cantidad de Cu(II) adsorbido versus el tiempo.

En la Figura 5 se muestra la variación de la adsorción de Cu(II) q (mg/g) en función del tiempo. De esta gráfica también se deduce que la saturación de los centros activos para la adsorción de Cu(II) de las perlas dopadas con EDTA se saturan a aproximadamente a los 150 min de haber empezado el proceso de adsorción.

IV. CONCLUSIONES

Se ha propuesto un método para la obtención de microesferas de alginato de calcio con diferente contenido del agente quelante EDTA. El pH óptimo para la adsorción de iones de Cu (II) por perlas de alginato de calcio es 5,0. La forma de las isotermas de adsorción de los iones Cu (II), en batch, por las perlas de alginato de calcio con diferente contenido de EDTA se describe por el modelo de adsorción de Langmuir. Mediante la utilización de la forma lineal de la ecuación de este modelo, se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción le corresponde a las perlas con el contenido de 1,5 g de EDTA, obteniéndose para la máxima capacidad de adsorción = 5,7339mg/g y para la constante de Langmuir $b = 0,00572$. Los datos experimentales de la cinética del proceso de adsorción demuestran que la velocidad de este es rápida hasta los 100 minutos, después se torna lento, hasta que se alcance la saturación de las perlas aproximadamente a los 150 min de haber empezado el proceso.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento por la financiación otorgada por el Consejo Superior de Investigación (CSI) de la UNMSM a través de Proyecto CON-CON 140701051 y por el apoyo recibido del Departamento Académico de Físicoquímica de FQIQ-UNMSM.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. 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.
- [2]. Holan ZR, Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. J. Biotechnol. Bieng. 1999; 43: 1001-1009.
- [3] Tapia N, Muñoz JC, Torres F, Yarango A. Bioadsorción de Pb(II) por cáscara de naranja, *Citrus ginesis*, modificada. Rev. Per. Quím. Ing. Quím. 2003; 5: 48-53.
- [4] 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. Quím. Ing. Quím. 2007; 10: 9-12.
- [5] Krishnapriya KR, Kandaswamy M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan derivative with a complexing agent and its adsorption studies toward metal(II) ions. J. Carbohydrate Research. 2009; 344(13): 1632-1638.
- [6] Al-Dalama K, Aravind B, Stanislaus A. Influence of complexing agents on the adsorption of molybdate and nickel ions on alumina. J. Applied Catalysis A. 2005; 236(1): 49-53.
- [7] Vasconcelos HL, Camargo TP, Gonçalves NS, Mauro AN, Laranjeira CM, Favere VT. Chitosan cross-linked with a metal complexing agent: Synthesis characterization and copper (II) ion adsorption. J. Reactive and Functional Polymers. 2008; 68(2): 572-579.
- [8] Krishnapriya KR, Kandaswamy M. A new chitosan biopolymer derivative as metal complexing agent: Synthesis, characterization and metal (II) ion adsorption. J. Carbohydrate Research. 2010; 345(14): 2013-2022.
- [9] Jorgetto AO, Silva RI, Longo MM, Saeki MJ, Padilha PM, Martines MA, Rocha BP, Castro GR. Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for removal and pre-concentration of Cu(II) and Cd(II) ions from natural water samples. J. Applied Surface Science. 2013; 264: 368-374.
- [10] 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. Hazardous Materials. 2009; 16:995-1002.
- [11] Kolodynska D. Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the biodegradable complexing agent. J. Chem. Eng. 2009; 150(2-3): 280-288.
- [12]. Kolodynska D. Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the no-biodegradable complexing agent. J. Chem. Eng. 2009; 150(2-3): 308-315.
- [13] Kolodynska D. Iminodisuccinic acid as a new complexing agent for removal heavy metal ions from industrial effluents. 2009; 152(1):277-288.
- [14] Escudero C, Gabaldon C, Marzal P, Villaescusa I. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. J. Hazardous Materials. 2008; 152(2): 476-485.
- [15] Kowalczyk M, Hubicki Z, Kolodynska D. Removal of heavy metal ions in the presence of the biodegradable complexing agent of EDDS from waters. J. Chem. Eng. 2013; 221: 512-521.
- [16] Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation. J. Chem. Eng. 2012; 179: 33-43.