

## ADSORCIÓN DE Cu (II) POR PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON PARTÍCULAS ENTRAMPADAS DE *Lessonia Trabeculata*

\*Nelson Tapia, Scila Reátegui, Claudia Villanueva, Nora Rojas, Francisco Torres.

Departamento de fisicoquímica de la Facultad de Química e Ing. Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú.

\*Departamento de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima Perú.

### Abstract

It has been obtained bead of calcium alginate with micro-particles of algae *Lessonia Trabeculata*. The optimum pH for adsorption of Cu(II) lie between 4,5 and 5. From the study of the kinetics of adsorption was determined that the thermodynamic equilibrium was reached after 500min. The adsorption data fitted well with the Langmuir model and showed the maximum adsorption capacity  $q_{max} = 14,66\text{mg/g}$ .

### Resumen

Se han obtenido perlas de alginato de calcio con micro-partículas del alga *Lessonia Trabeculata*. El pH óptimo para la adsorción del ion Cu (II) se encuentra en el intervalo de 4,5 a 5. De los datos sobre la cinética del proceso de adsorción se ha determinado que el equilibrio termodinámico se alcanza después de 500 minutos. Los datos experimentales de la adsorción se describen por el modelo de Langmuir y se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es  $q_{max} = 14,66\text{mg/g}$ .

### I. INTRODUCCIÓN

El estudio de la biosorción de iones de metales por algas marinas y su aplicación en la descontaminación de efluentes industriales se ha intensificado los últimos diez años.<sup>1-10</sup> Así mismo, para la adsorción de dichos iones se han utilizado perlas de alginato de calcio.<sup>11</sup> En el proceso de adsorción las algas marinas generalmente se utilizan en polvo, lo cual dificulta su aplicación en columnas de intercambio iónico y su uso en varios ciclos de adsorción. Al respecto, la literatura reporta algunos trabajos relacionados con el uso de biopolímeros que tienen la propiedad de formar geles y la capacidad de atrapar diferentes tipos de materiales. De los trabajos realizados se puede deducir que los materiales mixtos poseen una alta estabilidad mecánica y pueden utilizarse en varios ciclos del proceso de adsorción. Sin embargo, la capacidad de captación de los iones metálicos por el adsorbente mixto disminuye con relación a los adsorbentes puros (alga pura en polvo y biopolímero en perlas).

En el presente trabajo se han preparado perlas de alginato de calcio con partículas entrampadas del alga marina *Lessonia*

*trabeculata*. Como ambos materiales tienen propiedades de adsorber iones de metales pesados, se ha estudiado la adsorción de Cu (II) por el adsorbente mixto obtenido.

### Materiales y métodos

Para la obtención del polvo de alga marina y con la finalidad de eliminar diferentes impurezas, se lavó varias veces la *Lessonia trabeculata* con agua destilada a 40°C. Luego de secarla en una estufa a 40°C, se procedió a triturarlo hasta alcanzar partículas pequeñas que después de tamizadas tuvieran tamaños no mayores de 180µm.

Para la preparación de las perlas de alginato de sodio se utilizaron alginato de sodio (marca Merck), de diferente peso molecular y  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (marca Merck).

La solución de Cu (II) fue preparada a partir de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (marca Merck). El pH de las soluciones preparadas para estudiar el proceso de adsorción se ajustaron mediante el uso de soluciones de NaOH y  $\text{HCl}_{(ac)}$ . Para la conservación de las muestras, luego del proceso de adsorción, se usó  $\text{HNO}_3$  al 1%. Previo al análisis por el método espectrofotométrico, las muestras obtenidas

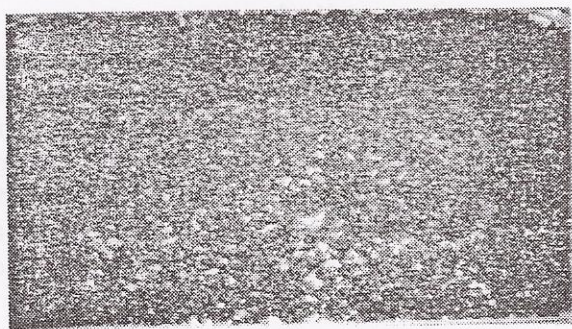


se hicieron reaccionar con  $\text{NH}_3$  utilizando una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30% w/v.

### Preparación de las perlas de alginato de calcio con partículas entrampadas de *Lessonia trabeculata*

Previamente, se calienta 1000mL de agua destilada hasta la temperatura de 80°C. Al agua caliente se agrega, poco a poco, 15g de alginato de sodio y se agita con un bagueta de vidrio hasta su disolución completa. Paralelamente, se prepara un litro de solución de cloruro de calcio 0,2M.

Se mide 200mL de la solución de alginato de sodio y se mezcla, mediante agitación constante, con 1,5g del alga marina seca hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla obtenida se hace gotear, mediante el uso de una bomba peristáltica, en un vaso que contiene 300mL de la solución de  $\text{CaCl}_2$ , utilizando un agitador magnético a 300r.p.m. La perlas obtenidas son de color marrón tal como se muestra en la fotografía. Para obtener perlas de alta estabilidad se deja agitando al sistema durante 24 horas. Luego, las perlas obtenidas son lavadas varias veces con agua destilada, con la finalidad de eliminar el exceso de cloruro de calcio. Las perlas húmedas son secadas durante 4 horas a la temperatura ambiente, antes de ser usadas en el proceso de adsorción.



Fotografía de Perlas Mixtas de Alginato y *Lessonia trabeculata*

### Proceso de Adsorción

Para determinar la cantidad de sustancia retenida por un gramo de adsorbente se utiliza la 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 después del

proceso de adsorción,  $V$  es el volumen de la solución tomado para realizar 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:

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

Donde  $q_{max}$  representa la máxima cantidad de sustancia retenida por un gramo de adsorbente,  $b$  representa la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

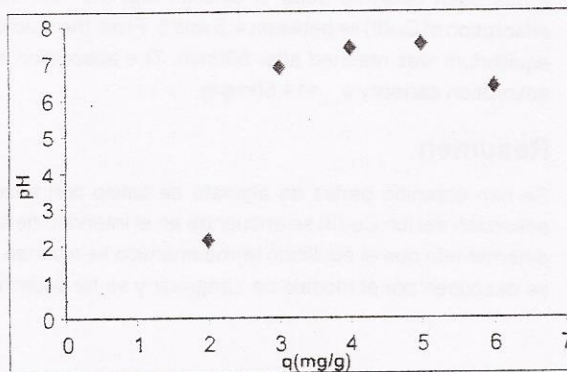


Figura N°1. Determinación del pH óptimo.

### a) Efecto del pH en la Adsorción de Cu(II)

Para determinar el efecto del pH en la adsorción de Cu (II) se preparó una solución de Cu (II) de 1000mg/L. A partir de esta solución se prepararon por dilución cinco soluciones de 100mg/L de pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0. El pH de estas soluciones se regularon usando soluciones de HCl y NaOH 0,1 N. De las soluciones diluidas, volúmenes de 100ml fueron trasvasados a erlenmeyers, a los que se agregaron 0,5g de perlas de alginato de calcio con las partículas entrampadas del alga marina. Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24h, a 150rpm. Finalizado el proceso de adsorción las perlas se separaron de la solución por filtración. La concentración de Cu (II) antes y después del proceso de adsorción, se midió por el método espectrofotométrico ( $\lambda=615\text{nm}$ ) usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30%, el cual forma un complejo azul con el Cu (II),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . El resultado se muestra en la Figura N° 1.

### b) Cinética de Adsorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio conteniendo partículas entrampadas del alga *Lessonia trabeculata*

Para el estudio de la cinética del proceso de adsorción se preparó un litro de una solución



de 300mg/L de Cu (II) ajustando el pH a 5. La solución se colocó en un agitador magnético a 700r.p.m. y se agregó 5g de perlas. Para determinar la variación de la concentración de Cu (II) con respecto al tiempo, se extrajeron periódicamente 10mL de la solución. La concentración de Cu (II) se analizó por el método espectrofotométrico y los resultados se muestran en la Figura N° 2.

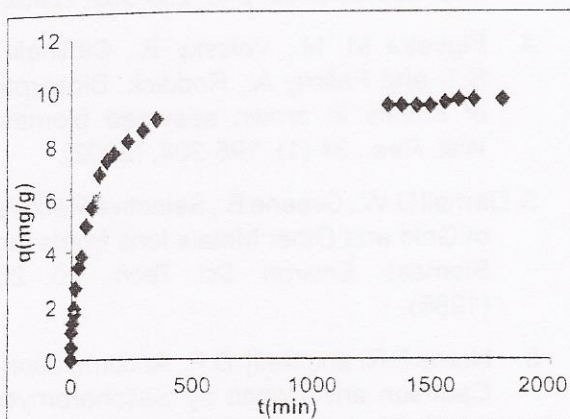


Figura N° 2. Cinética de Adsorción de Cu (II)

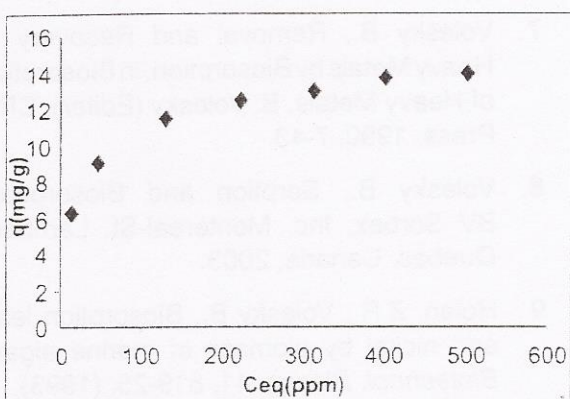


Figura N° 3. Isotherma de Adsorción de Cu (II)

### c) Evaluación de la Adsorción de Cu(II) en Función de su Concentración

Para obtener la isoterma de adsorción de Cu (II) por perlas de alginato de calcio con partículas atrapadas del alga marina *Lessonia trabeculata* se prepararon 6 soluciones de Cu (II) de 500mL, cuyas concentraciones, en mg/L, fueron: 200, 300, 400, 600 y 800, respectivamente. El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5. De cada una de estas soluciones se tomaron 100mL y se colocaron consecutivamente en 6 erlenmeyers, y a cada uno de ellos se agregó 0,3g de perlas de alginato de calcio. Los erlenmeyers conteniendo las muestras se colocaron en un agitador rotatorio a 1900r.p.m. durante 24h. Después las perlas se separan por filtración de la solución y se procede a determinar la concentración de

Cu (II) por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en la Figura N° 3.

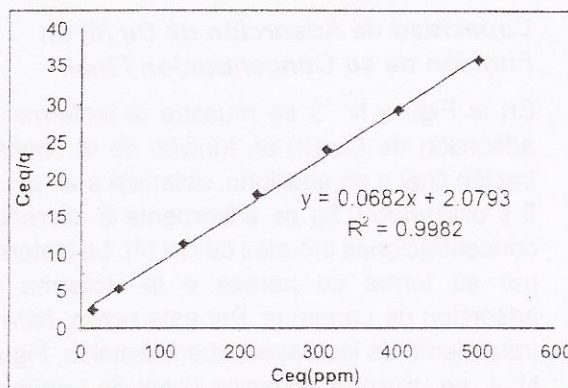


Figura N° 4. Linearidad de la Ecuación de Langmuir.

## II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto del pH en la Adsorción de Cu (II)

Estudios preliminares han demostrado que los iones de metales pesados en dependencia del pH de la solución pueden formar iones complejos de carga negativa o positiva, o pueden estar como iones libres. Cuando se encuentran como iones libres es más fácil que se unan a los centros de adsorción internos y externos del adsorbente. Razón por la cual, el pH de la solución así como su fuerza iónica influyen fuertemente en el proceso de adsorción.

En la Figura N° 1 se muestra la influencia del pH de la solución en la adsorción de Cu (II) por las perlas de alginato de calcio conteniendo partículas atrapadas del alga *Lessonia trabeculata*. De la figura se deduce que el pH óptimo para la citada adsorción se encuentra en el intervalo de 4,5 a 5. Precisamente en este intervalo de pH el ion Cu (II) se encuentra como ion libre y por lo tanto es más fácil que se una al adsorbente.

### Cinética del Proceso de Adsorción de Cu (II)

El estudio de la cinética del proceso de adsorción permite determinar el tiempo que demora el sistema en alcanzar el equilibrio y la velocidad de unión de los iones a los centros activos externos e internos de los adsorbentes.

Los resultados experimentales de la cinética de la adsorción de Cu (II) se muestran en la Figura N° 2. Del gráfico correspondiente a la variación de la concentración versus el tiempo, se determinó que el sistema alcanza el



equilibrio después de 500 minutos, lográndose un porcentaje de remoción de Cu (II) de 60%.

### **Capacidad de Adsorción de Cu (II) en Función de su Concentración Final.**

En la Figura N° 3 se muestra la isoterma de adsorción de Cu (II) en función de la concentración final o de equilibrio, obtenida a un pH de 5 y utilizando 0,5g de adsorbente a diferentes concentraciones iniciales de Cu (II). La isoterma por su forma se parece a la isoterma de adsorción de Langmuir. Por esta razón, para el tratamiento de los datos experimentales, Figura N° 4, se utilizó la ecuación lineal de Langmuir (2). Del análisis de la citada ecuación se ha obtenido que la máxima capacidad de adsorción es  $q_{max} = 14,66\text{mg/g}$  y el valor de la constante  $\beta$  es 0,0328, lo cual indica que hay una gran afinidad entre los iones de Cu (II) y el adsorbente.

### **III. CONCLUSIONES**

- a. Se han obtenido perlas esféricas de alginato de calcio con partículas entrapadas de la alga marina *Lessonia trabeculata* de 3,5mm. de diámetro en estado húmedo (gel) y de 1 mm en estado seco. Estas perlas se pueden utilizar en columnas de intercambio iónico y pueden ser fácilmente regeneradas para ser utilizadas en varios ciclos del proceso de adsorción.
- b. El pH óptimo para realizar el proceso de adsorción de Cu (II) por perlas mixtas secas es de 5.
- c. La cinética del proceso de adsorción nos muestra que el tiempo óptimo de contacto del adsorbente con la solución es alrededor de 500min.
- d. Al aplicar la ecuación lineal de Langmuir para el tratamiento de los datos experimentales, se ha determinado que la cantidad máxima de retención de un gramo de adsorbente es  $q_{max} = 14,66\text{mg/L}$  y el valor de la constante  $b$  es 0,0328.

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. Matheickal J. E., Qiming Yu and Woodburn G., Biosorption of Cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillea potatorum*, *Wat. Res.*, 69, 223-229, (1999).

2. Leush A., Holan Z. and Volesky B., Biosorption of heavy metals by chemically reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 279-288, (1995).
3. Seki H. and Suzuki A., Kinetic study of metal biosorption to a Brown alga, *Kjellmaniella crassifolia*, *J. Colloid and Interface Science*, 246, 259-262, (2002).
4. Figueira M. M., Volesky B., Ciminelli V. S.T. and Felicity A., Roddick. Biosorption of Metals in brown seaweed biomass., *Wat. Res.*, 34 (1), 196-204, (2002).
5. Darnall D.W., Greene B., Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algal Biomass, *Environ. Sci. Tech.*, 20, 206, (1986).
6. Norris P.R. and Kelly D.P., Accumulation of Cadmium and Cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Gen. Microb.*, 99, 317, (1997).
7. Volesky B., Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption, in *Biosorption of Heavy Metals*, B. Volesky (Editor), CRC Press, 1990, 7-43.
8. Volesky B., Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada, 2003.
9. Holan, Z.R., Volesky B., Biosorption lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng*, 41, 819-25, (1993).
10. Figueira M.M., Biosorption of metals by Brown seaweeds, PhD, Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil, 124.
11. Tapia N., Oliveira J., Yarango A., Rojas N., Estudio de la biosorción del Cu(II) por gránulos del biopolímero de alginato de calcio, V6, N°1, 37-42, (2003).