

PREPARACIÓN DE PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE Cu (II)

N. Tapia H.¹, J. Cabrejos², N. Rojas P.³, F. Torres D.⁴, I. Reyes M.⁵

RESUMEN

Se han obtenido perlas de alginato de calcio con propiedades magnéticas. 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 200 minutos del inicio del proceso. Los datos experimentales de la adsorción se describen por el modelo de Langmuir y se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es $q_{\max} = 57,47$ mg/g y $b = 0,0784$.

Palabras claves: Adsorción, alginato de calcio, micro partículas de magnetita.

PREPARATION OF PEARL CALCIUM ALGINATE WITH MAGNETIC PROPERTIES AND THEIR APPLICATION IN THE ADSORPTION DE Cu (II)

ABSTRACT

It has been obtained bead of calcium alginate wit micro-particles of magnetite. The optimum pH for adsorption of Cu (II) lie between 4,5 and 5. From the study of the kinetic of adsorption was determined that the thermodynamic equilibrium was reached after 200 min. The adsorption data fitted well with the Langmuir model and showed the maximum adsorption capacity $q_{\max} = 57,47$ mg/g and $b = 0,0784$.

Keywords: Adsorption, calcium alginate, magnetite micro-particles.

INTRODUCCIÓN

Los geles con propiedades magnéticas pertenecen al tipo de materiales mixtos por que en su estructura contienen material orgánico (polímero) y material inorgánico (partículas coloidales de metales y óxidos que poseen propiedades magnéticas). La parte inorgánica consiste en compuestos de hierro, cobalto, níquel, etc., y la parte orgánica en polímeros tales como celulosa, almidón, albúmina, diferentes polisacáridos y diferentes polímeros sintéticos.^[1-4] La utilización de los componentes depende de la aplicación en la cual se va utilizar el gel.

En el campo de la medicina hay muchas aplicaciones de los geles con propiedades magnéticas, generalmente se utilizan para el transporte de medicamentos o drogas hacia las partes afectadas del organismo con ayuda de campos magnéticos, también se utilizan para extraer células enfermas^[1-3].

En el presente trabajo se han preparado perlas de alginato de calcio con propiedades magnéticas, y se ha estudiado la adsorción de Cu (II) por las citadas perlas, en un proceso batch. Las perlas con propiedades magnéticas fueron separadas de la solución con ayuda de un campo magnético o utilizando filtros magnéticos.

1 Departamento de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, ntapiah@unmsm.edu.pe

2 Departamento de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM,

3 Departamento de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, nrojasp@unmsm.edu.pe

4 Departamento de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM,

5 Departamento de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, ireyesm@unmsm.edu.pe

Materiales y métodos

Para la síntesis de partículas coloidales se utilizaron los siguientes reactivos: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) y $\text{Na}(\text{OH})$ (Merck).

Para la preparación de las perlas de alginato de sodio se utilizaron los reactivos: alginato de sodio (Merck) (3600 cps), CaCl_2 (Merck).

Para la preparación de la solución de Cu (II) se utilizó CuCl_2 (Merck). El pH de las soluciones preparadas para estudiar el proceso de adsorción se ajustaron mediante la utilización de soluciones 0,1N de NaOH y HCl . A las muestras obtenidas después del proceso de adsorción se agregó algunas gotas de una solución de HNO_3 al 1% para mantener la estabilidad de las soluciones, y luego se adicionó algunas gotas de una solución de NH_4OH al 30% w/v, la cual con el ion Cu (II) forma un complejo de color azul, que se analiza por el método espectrofotométrico.

Preparación de la magnetita

Para la preparación de la magnetita actualmente hay diferentes métodos experimentales, los cuales dependen del tamaño de partícula coloidal que se desee obtener. En nuestro trabajo se aplica el método reportado en el artículo^[3]. Se preparan soluciones de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,1M y NaOH 0,5 M. Se mezclan las dos primeras soluciones mediante agitación constante durante 10 minutos, y después se agrega gota a gota desde una bureta la solución de NaOH agitando intensamente la solución obtenida, inmediatamente se observa la formación de un precipitado de color negro, que indica la formación de partículas de magnetita. Se lava varias veces por decantación el precipitado obtenido, hasta que se elimine el exceso de NaOH , después se seca en una estufa a la temperatura de 60 °C. El precipitado seco se tritura en un mortero y se guarda en un frasco cerrado herméticamente.

Preparación de las perlas de alginato de calcio

A 100 ml de agua destilada, que se encuentra a la temperatura de 80 °C, se agrega poco a poco 3 g de alginato de sodio mediante agitación constante con un bagueta de vidrio hasta disolución completa. Se prepara un litro de una solución 0,5 M de CaCl_2 .

Para preparar los geles con propiedades magnéticas se sigue las siguientes técnicas:

Se mide 30 ml de la solución de alginato de sodio y se mezcla con 1 g de magnetita seca hasta obtener una mezcla homogénea mediante agitación constante. La mezcla obtenida se hace gotear mediante el uso de una bomba peristáltica en un vaso que contiene 100 mL de la solución de CaCl_2 , utilizando un agitador magnético a 200 rpm. Las perlas obtenidas son de color negro y forman agrupaciones entre ellas debido a sus interacciones magnéticas, éstas se dejan durante 24 horas en la solución de cloruro de calcio para que adquieran mayor estabilidad, manteniendo la agitación constante. Después se lava varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de cloruro de calcio, se filtra y se deja secar durante 4 horas a la temperatura ambiente.

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:

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

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

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 1000 mg/l, y a partir de esta solución se prepararon por dilución cinco soluciones de 300 mg/l a los siguientes valores de pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0. El pH se reguló usando soluciones 0,1 N de HCl o 0,1N de NaOH. Se tomaron 100 ml de cada solución y se colocaron en erlenmeyers, a los cuales se agregaron 0,5g de perlas magnéticas de alginato de calcio. Las soluciones se colocaron en un agitador rotatorio y se agitaron durante 24 horas, a 1900 rpm. 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 determinó por el método espectrofotométrico ($\lambda=615$ nm) utilizando NH_4OH al 30%, con el cual forma un complejo azul $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. El resultado se muestra en la Figura N.º 1.

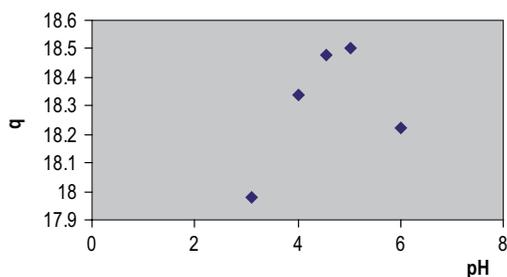


Figura N.º 1. Determinación del pH óptimo.

b) Cinética de adsorción de Cu (II) por perlas magnéticas de alginato de calcio.

Para el estudio de la cinética del proceso de adsorción se preparó un litro de una solución de 300 mg/l de Cu (II) ajustando el pH a 5. La solución se colocó en un agitador magnético a 700

rpm y se agregó 5 g de perlas magnéticas de alginato de calcio. Para determinar la variación de la concentración de Cu (II) en el tiempo, se extrajeron periódicamente 5 ml de la solución. La concentración de Cu (II) se analizó por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en la Figura N.º 2.

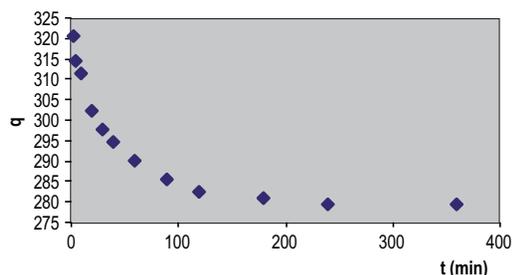


Figura N.º 2. Cinética de la adsorción del Cu (II).

c) Adsorción de Cu (II) en función de su concentración inicial.

Para obtener la isoterma de adsorción de Cu (II) por las perlas magnéticas de alginato de calcio se prepararon seis soluciones de Cu (II) de 500 ml, cuyas concentraciones fueron: 200 mg/l, 300 mg/l, 400 mg/l 600 mg/l y 800 mg/l. El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5. De cada una de estas soluciones se tomaron 100 ml y se colocaron consecutivamente en 6 erlenmeyers, agregando a cada uno de ellos 0,3 g de perlas magnéticas de alginato de calcio. Los erlenmeyers con las muestras se colocaron en un agitador rotatorio a 1900 rpm durante 24 horas. Después se separaron las perlas por filtración de la solución y se procedió a determinar la concentración de Cu (II) por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en la Figura N.º 3.

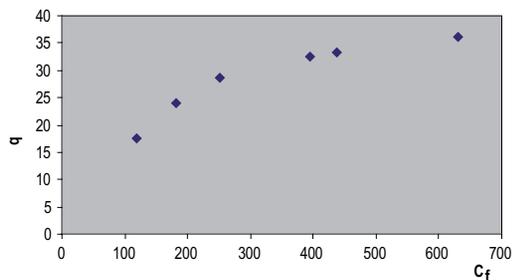


Figura N.º 3. Isotherma de adsorción del Cu (II).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH en la adsorción de Cu (II)

Estudios preliminares han demostrado que los iones de metales pesados, dependiendo del pH de la solución pueden formar iones complejos de carga negativa, 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. Por esta razón, el pH de la solución así como la fuerza iónica de ésta influye fuertemente en el proceso de adsorción.

En la Figura N.º 1, se muestra la influencia del pH de la solución en la adsorción de Cu (II) sobre perlas magnéticas de alginato de calcio. De la citada 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 a los centros de adsorción.

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.º 2. Del gráfico correspondiente a la variación de la concentración versus el tiempo, se determinó que el sistema alcanza el equilibrio después de 120 minutos, lográndose un porcentaje de remoción de Cu (II) de 87,70%.

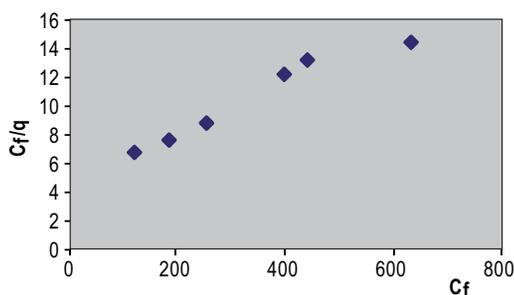


Fig. N.º 4. Linealidad de la ecuación de Langmuir.

Adsorción de Cu (II) en función de la concentración final

En la Figura N.º 3 se muestra la isoterma de adsorción de Cu (II) en función de la concentración final, obtenida a un pH= 5 y utilizando 0,5 g de adsorbente a diferentes concentraciones iniciales de Cu (II). La forma de la isoterma se parece a la isoterma de adsorción de Langmuir. Por esta razón, para el tratamiento de los datos experimentales se aplicó la ecuación lineal de Langmuir (2), cuyos resultados se muestran en la Figura 4. Del análisis de la citada ecuación se ha obtenido $q_{\max} = 60,6$ mg/g y $b = 0,063$, lo cual indica que hay una gran afinidad entre los iones de Cu (II) y el adsorbente.

CONCLUSIONES

- Se han obtenido perlas esféricas de alginato de calcio de 2,5 mm de diámetro en estado húmedo (gel) y de 1 mm en estado seco, con propiedades magnéticas. Estas perlas se pueden utilizar en columnas de intercambio iónico y se pueden fácilmente manipular con ayuda de campos magnéticos.
- Se ha estudiado la adsorción de Cu (II) por perlas secas en función del pH de la solución, determinándose que el pH óptimo para realizar el citado proceso es 5.

- c) De los datos sobre la cinética del proceso de adsorción se ha determinado que el tiempo óptimo de contacto del adsorbente con la solución es 200 minutos.
- d) Del tratamiento de los datos experimentales aplicando la ecuación lineal de Langmuir se ha determinado que la cantidad máxima de retención de un gramo de adsorbente es $q_{\text{max}}=57,47$ mg/l y el valor de la constante b es 0,0784.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lee J, Senna M. Colloid Polymer Science. 1995; 273 (1): 76-82.
- [2] Butterworth MD, Bell SA, Armes SP, Simpson AQ. J. Colloid Interface Science. 1996; 183(1): 91-99.
- [3] Sohn, BH, Cohen RE. Chem. Mater. 1997; 9 (1): 264-269.
- [4] Kwon O, Solc J. J. Magnet Mater. 1986; 54-57 (3): 1699-1700.
- [5] Noguchi H, Yanase N, Uchida Y, Suzuta T. J. Appl. Polym. Sci. 1993; 48, 1539.
- [6] Khalafalla SE, Reimers GW. IEEE Trans. Magnet. 1980 16(2): 178.
- [7] Halan ZR, Volesky B, Prasetyo I. Biosorption of Cd by biomass of marine algae. Biotechnol. Bioeng. 1993 41: 819-825.
- [8] Tapia N, Oliveira J, Yarango A, Rojas N. Estudio de la biosorción de Cu (II) por gránulos del biopolímero de alginato de calcio. 2003 6 (1): 37-42.