

## PERLAS DE QUITOSANO CON PARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE IONES DE Cu (II)

N. Tapia H.<sup>1</sup>, J. Cabrejos G.<sup>2</sup>, N. Rojas P.<sup>3</sup>, N. Chasquibol S.<sup>4</sup>, A. Yarango R.<sup>5</sup>  
F. Torres D.<sup>6</sup> y E. Becerra V.<sup>7</sup>

### RESUMEN

El objetivo del trabajo es preparar perlas de quitosano con propiedades magnéticas para utilizarlas en la adsorción de Cu(II). Mediante un proceso reportado en la literatura se han obtenido perlas de quitosano con micro partículas de magnetita de 2,5 mm de diámetro en estado húmedo, y de 0,8 mm de diámetro en estado seco. Posteriormente las perlas de quitosano se emplean para la adsorción de Cu(II), en un sistema batch, determinándose que pH óptimo se encuentra en el intervalo de 4,7 a 5,2. El estudio de la cinética del proceso de adsorción demostró que el equilibrio termodinámico se alcanza antes de 250 min de iniciado el 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  $q_{max} = 235,84$  mg/g y valor de la constante de Langmuir,  $b = 0,00442$ .

**Palabras claves:** Quitosano, magnetita, adsorción de Cu (II)

### CHITOSAN BEADS WITH MAGNETICS PARTICLES AND THEIR APPLICATION IN THE ADSORPTION OF IONS Cu (II)

### ABSTRACT

The objective of this work is to prepare chitosan beads with magnetic properties for use in the adsorption of Cu (II). Through a process reported in the literature have been obtained with micro chitosan beads magnetite particles of 2,5 mm diameter in the wet state and diameter of 0,8 mm when dry. Subsequently chitosan beads adsorption used for Cu (II), in a batch system, determining which optimum pH is in the range of 4.7 to 5.2. The study of the kinetics of the adsorption process showed that thermodynamic equilibrium is attained 250 min before starting the process. The experimental data described adsorption by the Langmuir model and found that the maximum adsorption capacity is  $q_{max} = 235,84$  mg / g constant value Langmuir,  $b = 0,00442$ .

**Keywords:** Chitosan, magnetite, adsorption of Cu (II).

## I. INTRODUCCIÓN

Los geles con propiedades magnéticas pertenecen al tipo de materiales mixtos porque en su composición contienen material orgánico (polímero) y material inorgánico (partículas coloidales de metales y óxidos que poseen propiedades magnéticas). La

parte inorgánica está constituida por compuestos de hierro, cobalto, níquel, etc. y la parte orgánica por polímeros tales como celulosa, almidón, albúmina, diferentes polisacáridos y polímeros sintéticos [1-4]. La preparación de los geles depende de la aplicación en la cual se va utilizar.

1 Dpto. Físicoquímica, FQIQ UNMSM, ntapiah5@yahoo.com  
2 Dpto. Físicoquímica, FQIQ UNMSM, j\_cabrejos@hotmail.com  
3 Dpto. Físicoquímica, FQIQ UNMSM, nrojasp@unmsm.edu.pe  
4 Dpto. Química Analítica, FQIQ UNMS, nchasquibol@yahoo.es  
5 Dpto. Físicoquímica, FQIQ UNMSM, ad\_yarango@hotmail.co  
6 Dpto. Físicoquímica, FQIQ UNMSM, panchotd18@hotmail.com  
7 Dpto. Química Analítica, FQIQ UNMS M, ebecerrav@hotmail.com

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 [4-7].

En el presente trabajo se han preparado perlas de quitosano con propiedades magnéticas, las cuales han sido utilizadas en la adsorción de Cu (II) en proceso batch.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de partículas coloidales de magnetita  $Fe_3O_4$  se utilizaron los siguientes reactivos:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Merck),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$  (Merck) y  $NaOH$  (Merck). Para la obtención de perlas de quitosano se utilizó: quitosano, ácido acético (Merck) y  $NaOH$  (Merck).

Para la preparación de la solución de Cu (II) se utilizó  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck). El pH de las soluciones preparadas para estudiar el proceso de adsorción se ajustó 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 la solución, luego se adicionó algunas gotas de una solución de  $NH_4OH$  al 30% w/v, formándose un complejo de color azul con el ion Cu (II), característica que se utiliza para determinar la concentración del de Cu (II) por el método espectrofotométrico.

### Preparación de la Magnetita

Actualmente hay diferentes métodos experimentales para la obtención de magnetita coloidal [1, 5], los cuales se diferencian por el tamaño de partícula coloidal que se desea obtener. En este trabajo se utiliza el método reportado en el artículo [3]. Se preparan soluciones de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0,1 M;  $Fe_2(SO_4)_3$  0,1M e Hidróxido de sodio 5 M. Se mezclan las dos primeras soluciones mediante agi-

tación constante durante 10 minutos, luego se agrega gota a gota de una bureta la solución 5 M de  $NaOH$  con agitación intensa, inmediatamente se observará la formación de un precipitado de color negro, que indica la formación de las partículas de magnetita. Se lava el precipitado varias veces por decantación hasta eliminar el exceso de  $NaOH$ , después se seca en una estufa a la temperatura de 30°C. El precipitado seco se tritura en un mortero y se guarda en un frasco herméticamente cerrado.

### Preparación de las perlas de quitosano con propiedades magnéticas

Se disuelven 2,5 gramos de quitosano en 100 mL de una solución de ácido acético al 4% y se deja agitando durante 12 horas [8]. La solución obtenida se mezcla con 0,5 g de magnetita hasta obtener una mezcla homogénea y con ayuda de una bomba peristáltica se hace gotear lentamente a través de un tubo capilar muy fino sobre una solución 0,5 N de  $NaOH$ , que se encuentra en agitación constante en un agitador magnético a 200 revoluciones por minuto, se deja agitando durante 24 h. Después las perlas obtenidas se filtran y se lavan hasta que el pH sea neutro. Antes del proceso de adsorción las perlas se secan en una mufla a 40 °C durante 30 min.

### Proceso de adsorción

Para determinar la cantidad de sustancia retenida por 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 utilizada 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 gramo de adsorbente,  $b$  es la constante de equilibrio y  $q$  representa la afinidad que hay entre los iones del metal con los centros de adsorción del adsorbente.

### 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. A partir de esta solución se prepararon por dilución dos series de cinco soluciones de 300 mL a diferentes pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0. El pH de estas soluciones se regularon usando soluciones 0,1 N de HCl y NaOH respectivamente. De cada solución se tomaron dos muestras de 100 mL y se colocaron en erlenmeyers, a los cuales se agregaron 5g de perlas de quitosano magnéticas. Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 h, 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30%, el cual forma con el Cu (II), un complejo azul  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

### Cinética de la adsorción de Cu(II) por perlas de quitosano con magnetita

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. Se colocó en un agitador magnético a 700 rpm y se agregó 5 g de perlas de quitosano con magnetita. Para determinar la variación de la concentración de Cu (II) con respecto al tiempo, se extrajeron periódicamente 5 mL de solución y se analizó por el método espectrofotométrico.

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

Para obtener la isoterma de adsorción de Cu (II) por las perlas de quitosano con propiedad magnética se prepararon 6 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 muestras de 100 mL y se colocaron consecutivamente en una serie de 6 erlenmeyers, agregándose a cada uno 5 g de perlas magnéticas de quitosano. Los erlenmeyers con las muestras se colocaron en un agitador rotatorio a 1900 rpm durante 24 h. Después se separan las perlas por filtración y se procede a determinar la concentración de Cu (II) por el método espectrofotométrico.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

Estudios preliminares han demostrado que los iones de metales pesados en función del pH de la solución [3], 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. Por esta razón el pH de la solución así como la fuerza iónica de esta 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) por perlas de quitosano magnéticas, de ésta se deduce que el pH óptimo para la adsorción de Cu(II) 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 del quitosano.

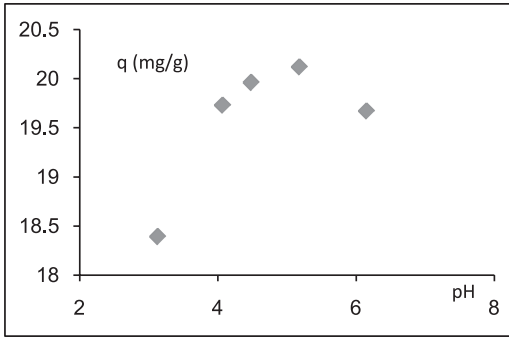


Figura N.º 1. Determinación del pH óptimo

### 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) por perlas de quitosano magnéticas se muestran en la figura 2. Del gráfico correspondiente a la variación de la concentración versus el tiempo, se deduce que el equilibrio se alcanza después de 250 minutos, lográndose un porcentaje de remoción de Cu (II) de 87,70%.

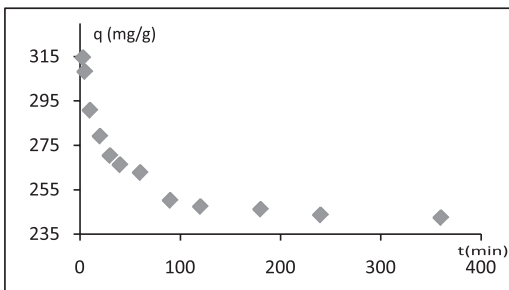


Figura N.º 2. Cinética de la adsorción del Cu (II).

### 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 5 g de adsorbente a diferentes concentra-

ciones 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 se utilizó la ecuación lineal de Langmuir (2), la cual se muestra en la figura 4. Del análisis de la citada ecuación se ha obtenido que la máxima capacidad de adsorción para el quitosano es  $q_{max}=235.84$  mg/g y el valor de la constante de equilibrio es  $b=0,00442$ , la cual indica que hay una gran afinidad entre los iones de Cu (II) y el adsorbente.

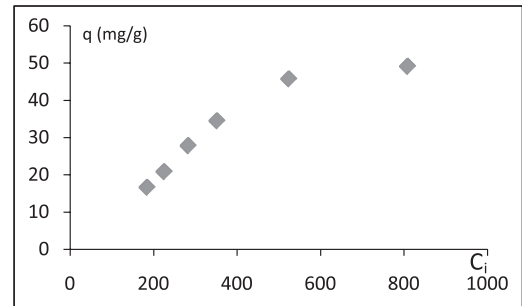


Figura N.º 3. Isoterma de adsorción del Cu(II).

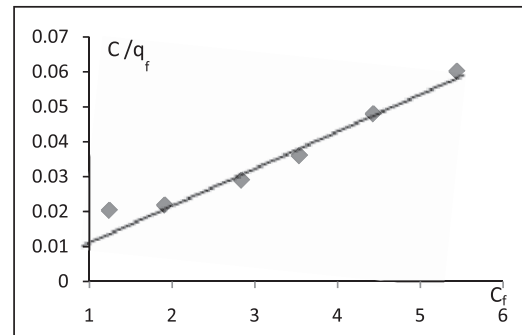


Figura N.º 4. Ecuación lineal de Langmuir (2)

## IV. CONCLUSIONES

Se han obtenido perlas esféricas de quitosano con propiedades magnéticas, de 2,5 mm de diámetro en estado húmedo (gel) y de 0,8 mm en estado seco. Estas perlas se pueden utilizar en columnas de intercambio iónico y se pueden manipular fácilmente con ayuda de campos magnéticos.

Se ha estudiado la adsorción de Cu (II) por perlas secas en función del pH de la solu-

ción, determinándose que el pH óptimo para la realización del citado proceso es 5.

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 de 250 minutos.

Del tratamiento de los datos experimentales con la ecuación lineal de Langmuir se ha determinado que la cantidad máxima de retención de un gramo de adsorbente es  $q_{\max} = 235,84$  mg/g y el valor de la constante  $b$  es  $b = 0,00442$ .

## V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Furusawa, K.; Nagashima, K.; Anzai, C. Synthetic process to control the total size and component distribution of multilayer magnetic composite particles. *Collid Polym. Sci.*, 1994, 272(9), 1104-1110.
- [2] Tami, H.; Sakura, H.; Hirota, Y.; Nishiyama, F.; Yasuda, H. Preparation and characteristics of ultrafine meta particles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 441-449.
- [3] Luiz C. A. Oliveira, Rachel V. R. Rios, José D. Fabris, and Rochel M. Lago. A simple preparation of magnetic composites for the adsorption of water contaminants. *J. Chem. Edu.*, 2004, 81 (2), 248-250.
- [4] Lee, J.; Senna, M. Preparation of mono-dispersed polystyrene microspheres uniformly coated by magnetite via heterogeneous polymerization. *Colloid Polym. Sci.*, 1995, 273 (1), 76-82.
- [5] Kondo, A.; Kamura, H.; Higashitani, K. Development and application of thermo-sensitive magnetic immunomicrospheres for antibody purification. *Microbiol. Biotechnol.*, 1994, 99-105.
- [6] Safarik, I.; Safarikova, M.; Forsythe, S. The application of magnetic separations in applied microbiology. *J. Appl. Bacteriol.*, 1995, 78, 575-585.
- [7] Olsvik, O.; Popovic, T.; Skjerve, E.; Cudjoe, K.; Hornes, E. Magnetic separation technique in diagnostic microbiology. *J. Clin. Microbiol. Rev.*, 1994, 7(1), 43-54.
- [8] Ruey.Shin Juang, Gen-Chin Wu and Ru-Ling Tseng. Adsorption Removal of copper (II) using chitosan from simulates rinse solutions containing chelating agents. *Wat. Res.*, 1999, 33 (10), 2403-2409.