

## ADSORCIÓN DE CU (II) POR PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON PARTÍCULAS DE *MACROSYSTIS PYRIFERA*

Nelson Tapia H., Scila Reátegui S., Claudia Villanueva H., Claudia Berzoy Ll.,  
Nora Rojas, César Cordova

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### RESUMEN

Se han obtenido perlas de alginato de calcio con micropartículas del alga *Macrosystis Pyrifera*. 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 se alcanza después de 400 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  $q_{max} = 14,04$  mg/g.

**Palabras clave:** Adsorción, Cobre, Alginato, Perlas, Isotermas.

### ABSTRACT

It has been obtained bead of calcium alginate with micro-particles of algae *Macrosystis Pyrifera*. 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 equilibrium was reached after 400 min. The adsorption data fitted well with the Langmuir model and showed the maximum adsorption capacity  $q_{max} = 14,04$  mg/g.

**Keywords:** Adsorption, Cooper, Alginate, Beads, Isotherms.

## I. INTRODUCCIÓN

El estudio de la biosorción de iones de metales pesados por algas marinas y biopolímeros extraídos de éstas se ha incrementado en los últimos años<sup>[1-10]</sup>. Para llevar a cabo el proceso de adsorción de los citados iones a partir de soluciones diluidas, generalmente, las algas marinas se utilizan en polvo, lo cual impide su utilización en columnas de intercambio iónico y en varios ciclos de adsorción. Por esta razón, hay algunos trabajos relacionados con la técnica de entrapar al citado material mediante la utilización de biopolímeros que tengan la propiedad de formar geles<sup>[8]</sup>. De los trabajos realizados, se deduce que este material mixto posee una alta estabilidad mecánica y puede utilizarse en varios ciclos del proceso de adsorción. Sin embargo, la capacidad de captación de

los iones metálicos por el adsorbente mixto disminuye en relación a los adsorbentes puros (alga pura en polvo y biopolímero en perlas).

En el presente trabajo se ha preparado perlas de alginato de calcio con partículas entrampadas del alga marina *Macrosystis Pyrifera*. Las perlas se utilizaron para estudiar la adsorción del ion Cu (II) en batch.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

El alga marina *Macrosystis Pyrifera* fue extraída de la reserva de Paracas, y abunda en la zona costera de los departamentos de Ica y Lima. Para eliminar la sal y otras impurezas, se lavó varias veces con agua destilada y se procedió a secar en una estufa a la temperatura de 40 °C. Después, se tri-

turó con un molino hasta alcanzar partículas muy pequeñas, el material en polvo se pasó por un tamiz de malla de 0 - 180 µm, con la finalidad de obtener partículas del mismo tamaño.

Para la preparación de las perlas de alginato de calcio se utilizaron los reactivos: alginato de sodio (marca Merck), cloruro de calcio  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (marca Merck). Para la preparación de la solución de Cu (II) se utilizó  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (marca Merck). El pH de las soluciones de Cu (II) se ajustaron mediante la utilización de soluciones 0,1 N de NaOH y HCl. A las muestras obtenidas después del proceso de adsorción, se agrega unas gotas de una solución al 1% de  $\text{HNO}_3$ . Para determinar la cantidad de Cu (II), a las muestras se les agregó unas gotas de una solución al 30% de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la cual forma un complejo de color azul con el Cu (II) y se procedió al análisis por el método espectrofotométrico.

### PREPARACIÓN DE LAS PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON PARTÍCULAS DE *Macrosystis Pyrifera*

A 1L de agua destilada, que se encuentra a la temperatura de 80 °C, se agrega poco a poco 15 g de alginato de sodio mediante agitación constante, hasta que se disuelva por completo. Se prepara un litro de solución 0,2 M de Cloruro de calcio. De la solución de alginato de sodio, se toman 200 mL y se mezclan con 7,5 g del alga marina seca en polvo mediante agitación constante, hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla



Figura N.º 1: *Macrosystis Pyrifera*



Figura N.º 2: Perlas mixtas de Alginato y *Macrosystis Pyrifera*.

obtenida se hace gotear mediante el uso de una bomba peristáltica en un vaso que contiene 300 mL de la solución de  $\text{CaCl}_2$ , utilizando un agitador magnético a 300 revoluciones por minuto. Las perlas obtenidas son de color marrón claro, tal como se muestra en la Figura N.º 1. Para obtener perlas de alta estabilidad, se deja agitando al sistema durante 24 horas. Después, las perlas obtenidas se lavan varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de Cloruro de Calcio. Para usar las perlas en el proceso de adsorción, se dejan secar las perlas húmedas en una estufa a 30 °C durante 2 horas.

### 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 tomada 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.

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. A partir de esta solución, se preparó por dilución cinco soluciones de 100 mg/L de pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0. El pH de estas soluciones se reguló usando soluciones 0,1 N de HCl y NaOH, respectivamente. A las soluciones obtenidas, se agregó 0,5 g de perlas de alginato de calcio con las partículas entrampadas del alga marina. Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 h, a 150 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 midió por el método espectrofotométrico ( $\lambda=615$  nm) utilizando  $NH_4OH$  al 30%, el cual forma un complejo azul con el Cu (II),  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ . El resultado se muestra en el Gráfico N.º 1.

b) Cinética de adsorción de Cu (II) por las perlas de alginato de calcio con las partículas del alga *Macrosystis Pyrifera*

Para el estudio de la cinética del proceso de adsorción, se preparó un litro de una solución de 100 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. Para determinar la variación de la concentración de Cu (II) con respecto al tiempo, se extrajo periódicamente 10

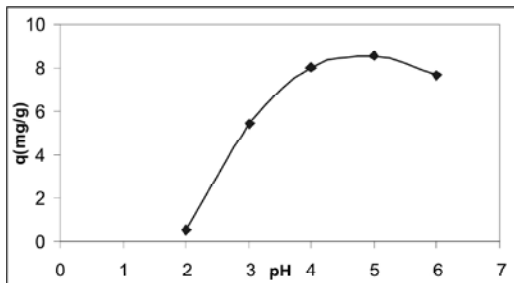


Gráfico N.º 1. pH Óptimo.

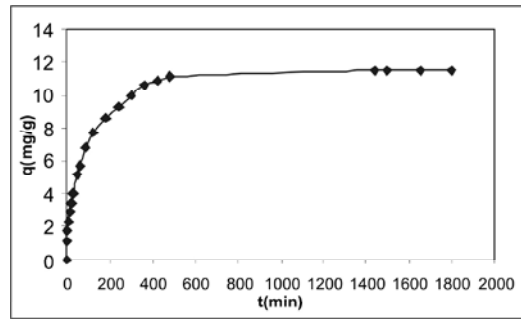


Gráfico N.º 2. Cinética de Adsorción de Cu (II).

mL de la solución. La concentración de Cu (II) se analizó por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en el Gráfico N.º 2.

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

Para obtener la isoterma de adsorción de Cu (II) por perlas de alginato de calcio con partículas entrampadas del alga marina *Macrosystis Pyrifera* se prepararon 6 soluciones de Cu (II) de 500 ml, cuyas concentraciones fueron: 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L y 600 mg/L. El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5. De cada una de estas soluciones se tomó 100 ml y se colocó consecutivamente en 6 erlenmeyers, a cada uno de ellos se agregó 0,5 g de perlas de alginato de calcio con las partículas del alga. Los erlenmeyers con las muestras se colocaron en un agitador rotatorio a 150 rpm durante 24 h. Después, las perlas se separaron de la solución por filtración y se procedió a determinar la concentración de Cu (II) por el método espectrofotométrico. Los resultados se muestran en el Gráfico N.º 3.

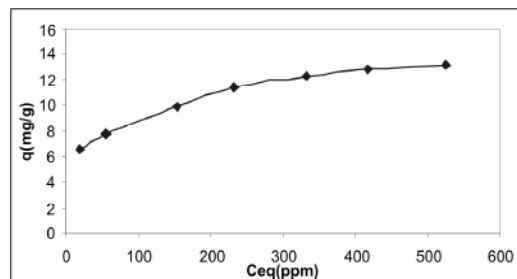


Gráfico N.º 3. Isooterma de Adsorción de Cu (II).

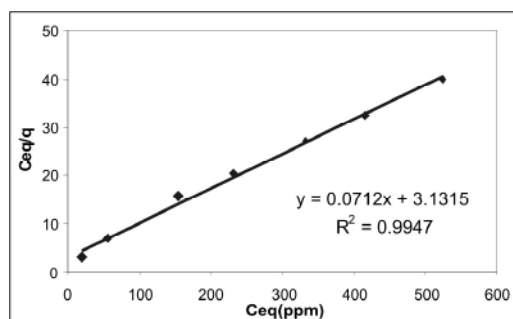


Gráfico N.º 4. Ecuación Lineal de Langmuir.

### III. 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. Por esta razón, el pH y la fuerza iónica de la solución influyen fuertemente en el proceso de adsorción.

En el Gráfico N.º 1 se muestra la influencia del pH de la solución en la adsorción de Cu (II) por las perlas de alginato de calcio con partículas atrapadas de alga *Macrosystis Pyrifera*. Del citado gráfico, 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 el

Gráfico 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 400 minutos.

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

En el Gráfico N.º 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, utilizando 0,5 g 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, se utilizó la ecuación lineal de Langmuir<sup>[2]</sup>, la cual se muestra en el Gráfico N.º 4. Del análisis de la citada ecuación se ha obtenido que la máxima capacidad de absorción es  $q_{max} = 14,04$  mg/g y el valor de la constante b es  $b = 0,0227$ , lo cual indica que hay una gran afinidad entre los iones de Cu (II) y el adsorbente.

### IV. CONCLUSIONES

- Se han obtenido perlas esféricas de alginato de calcio con partículas atrapadas del alga marina *Macrosystis Pyrifera* de 3,5 mm de diámetro. Estas perlas se pueden utilizar en columnas de intercambio iónico y se pueden, fácilmente, regenerar para ser utilizadas en varios ciclos del proceso de adsorción.
- 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.
- 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 400 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  $q_{max} = 14,04$  mg/L y el valor de la constante b es  $b = 0,0227$ .

## V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Matheickal JE, Qsiming Yu and Woodburn G. *Wat Res* 1999; 69: 223-229.
- [2] Leush A, Holan Z, Holan and Volesky B. *J Chem Tech Biotechnol* 1995; 62: 279-288.
- [3] Hideshi S and Suzuki A. *J Colloid and Interface Science* 2002; 246,259-262.
- [4] Figueira MM, Volesky B, Ciminelli VST and Roddick FA. *Wat Res* 2000; 34(1): 196-204.
- [5] Figueira MM, Volesky B and Mathieu HJ. *Environ Sci Technol* 1999; 33(11), 1840-1846.
- [6] Norris PR and Kelly DP. *J Gen Microb* 1997; 99: 317.
- [7] Volesky B. Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. In: *Biosorption of Heavy Metals*. B. Volesky (Editor). CRC Press, 1990, pp. 7-43
- [8] Volesky B. *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada, 2003.
- [9] Holan ZR, Volesky B. *Biotechnol Bioeng* 1993; 41: 819-25.
- [10] Halan ZR and Volesky B. *Appl Biochem Biotechnol* 1995; 53, 133-146.
- [11] Tapia N, Oliveira J, Yarango A, Rojas N. *Rev Per Quím Ing Quím* 2003; 6(1): 37-42.
- [12] Tapia N, Reátegui S, Villanueva C, Rojas N, Torres F. *Rev Per Quím Ing Quím* 2007; 10(2): 9-12.