

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DEL CU(II) POR EL HONGO *POLYPORUS SP* EN POLVO Y PERLAS DE ALGINATO DE CALCIO CON EL HONGO EN POLVO

N. Tapia H.¹, A. Egusquiza E.², N. Rojas P.³, A. Yarango R.⁴ y N. Chasquibol S.⁵

RESUMEN

En el presente trabajo se ha encapsulado el hongo *Polyporus* en polvo (250 μm) con alginato de calcio en forma de perlas esféricas. Se ha estudiado la adsorción de los iones de Cu(II) por el hongo en polvo y por las perlas obtenidas en batch y en una columna de intercambio iónico. El pH óptimo para la adsorción de los iones de Cu(II) se encuentra en el intervalo de 4,5 a 5. Los datos experimentales de la adsorción del Cu(II) se describen por el modelo de Langmuir, se han obtenido los siguientes resultados: a) para el hongo en polvo la máxima capacidad de adsorción es $q_{\text{max}}=23,15 \text{ mg/g}$, la constante de Langmuir $b=0,0663$, b) para las perlas de alginato con el hongo encapsulado se tiene $q_{\text{max}}=5,385 \text{ mg/g}$ y $b=0,0089$. El estudio de la adsorción de las perlas con el hongo empacadas en una columna de intercambio iónico demuestran que estas perlas tienen una buena capacidad para la remoción de los iones de Cu(II).

Palabras claves: hongo *Polyporus*, adsorción Cu(II), perlas de alginato de calcio.

STUDY THE ADSORPTION OF CU(II) BY THE FUNGUS *POLYPORUS SP* POWDER AND CALCIUM ALGINATE BEADS WITH ENCAPSULATE FUNGUS POWDER.

ABSTRACT

In the present work has been encapsulated the fungus *Polyporus* powder (250 μm) with calcium alginate in the form of spherical pearls. We have studied the adsorption of the ions of Cu(II) by the fungus powder and by the pearls obtained from the fungus powder with calcium alginate in batch and in an ion exchange column. The optimal pH for the adsorption of the ions of Cu(II) is in the range of 4,5 to 5. The experimental data of the adsorption of Cu(II) are often described by the Langmuir model, it has achieved the following results: a) for the fungus powder the maximum adsorption capacity is $q_{\text{max}}=23,15 \text{ mg/g}$, the constant of Langmuir is $b=0,0663$, b) for the pearls of alginate with the fungus powder the $q_{\text{max}}=5,385 \text{ mg/g}$ and $b=0,0089$. The study of the adsorption of the pearls with the fungus powder in a packed column of ion exchange show that these pearls have a good capacity for the removal of the ions of Cu(II).

Keywords: Fungus *Polyporus*, adsorption of Cu (II), pearls of calcium alginate.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente las normas internacionales y nacionales sobre la protección del medio ambiente obligan a las diferentes industrias a disminuir el contenido de iones de diferentes metales en el agua de sus efluentes a niveles permitidos. Para resolver este problema se están utilizando diferentes mé-

todos de purificación del agua, tales como: coagulación, ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico, precipitación diferencial, adsorción con materiales de origen biológico etc. Sin embargo, es necesario resaltar que la separación de iones de metales pesados mediante la utilización de materiales de origen biológico es más barata y además estos

1 ntapiah5@yahoo.com; Dpto. de Fisicoquímica, UNMSM.

2 josephbismarck@hotmail.com; Dpto. de Fisicoquímica, UNMSM.

3 norarpc@hotmail.com; Dpto. de Fisicoquímica, UNMSM.

4 ad_yarango@hotmail.com; Dpto. de Fisicoquímica, UNMSM.

5 nchasquibol@yahoo.es; Dpto. de Química Analítica, UNMSM.

materiales se encuentran en abundancia en la naturaleza. Entre estos materiales tenemos: hongos, bacterias, algas, cáscaras de diferentes frutas¹⁻⁴, etc. También se están utilizando polímeros de origen biológico naturales y modificados⁵⁻¹⁵: pectinas, alginatos, quitosano, almidón, etc.

Los materiales de origen biológico en polvo con partículas muy pequeñas no se pueden utilizar en columnas de intercambio iónico, por esta razón es necesario encapsularlos con ayuda de polímeros de origen biológico que formen perlas esféricas. Estas perlas mixtas que contienen el polímero y el material biológico en polvo se pueden empaquetar en columnas de intercambio iónico.

En el presente trabajo de investigación como material biológico se eligió al hongo *Polyporus*, que se encuentra en gran abundancia en la zona de Pucallpa.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Acondicionamiento del material biológico

El hongo *Polyporus*, procedente de Pucallpa fue lavado varias veces con agua destilada y después se secó en una estufa a 30 °C durante una hora. El hongo seco se trituró con un molino hasta alcanzar partículas muy pequeñas. Para clasificar a las partículas por su tamaño el material en polvo se pasó por un tamiz de malla 250 µm.

Elaboración de las perlas de alginato de calcio con el hongo en polvo

Se preparó 200 mL de una solución al 2.5% de alginato de sodio (marca Merck), y a esta solución se le adicionó 0.5 g de hongo en polvo con partículas de 250µm. La mezcla se mantuvo a agitación constante durante 30 min. La mezcla obtenida es agregada a una solución 0,2M de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, agitada a 250 rpm, en forma de gotas mediante una bomba peristáltica y un capilar fino. Las perlas obtenidas se dejan agitando durante 24 horas hasta que adquieran una consistencia mecánica adecuada.

Efecto del pH en la adsorción de Cu (II)

Se preparó en una fiola de 1L una solución de 1000 ppm de Cu (II), utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A partir de esta solución se prepararon seis soluciones de 100 mL de 200 ppm con pH: 3, 4, 4,5, 5,0, 5,5 y 6 respectivamente. El pH de estas soluciones se reguló usando soluciones 0,1N NaOH y HCl. A estas soluciones se agregó 0,2g del hongo en polvo. Los matraces con las soluciones se colocaron en un agitador rotatorio a 1900 rpm durante 24 horas. Después de este tiempo 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):.

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

Se prepararon 6 soluciones de 300mL cuyas concentraciones fueron: 50, 100, 150, 200, 250 y 300ppm. El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5, utilizando soluciones 0,1 N de NaOH y HCl. De cada una de estas soluciones se tomó 100mL y se colocó en envases de plástico de polietileno, agregándosele 0,2g de biomasa de hongos, y se mantuvo en agitación a 1900rpm durante 24 horas. Después se procedió a filtrar las soluciones y a determinar la concentración de Cu (II) por el método espectrofotométrico, utilizando NH_3 al 30%. Repetimos el mismo procedimiento anterior para estudiar la adsorción por las perlas con el hongo en polvo encapsulado: se utilizan 100 mL de solución, se regula el pH a 5 y se agrega 4 g de las perlas.

Cinética del proceso de adsorción de Cu (II) por el hongo en polvo encapsulado

En una fiola de 1L de capacidad se preparó una solución de 450 ppm de Cu (II) ajustando el pH=5. Esta solución se transfiere a un vaso de 1L de capacidad, el cual se encuentra en un agitador magnético a 500 rpm, después se agrega a la solución 10 g de perlas con el hongo en polvo encapsulado. Para seguir la cinética del proceso de adsorción se toma periódicamente muestras

de 10mL durante 24 horas. La concentración de Cu (II) en las muestras se determina por el método espectrofotométrico.

Adsorción de Cu(II) en una columna de intercambio iónico

Se construyó una columna cilíndrica de 32 cm de largo y de 15 mm de diámetro. En la parte inferior de la columna se colocó fibra de vidrio y se agregó 14 gramos de perlas con el hongo encapsulado. Las perlas ocupan un espacio de 12 cm bien empaquetadas. Se prepara 1 L de una solución de Cu(II) a 500ppm, con ayuda de una bomba peristáltica se inyecta la solución a la columna por la parte superior, manteniendo una velocidad de flujo de 12 mL/s. Una vez que pasa la solución a través de la columna se recogen secuencialmente muestras de 10 mL y se procede hacer el análisis por método espectrofotométrico para determinar la retención de los iones Cu(II) en la columna.

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 utiliza 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.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH en la adsorción de Cu (II)

La pared celular de los hongos contiene en su estructura grupos funcionales ácidos, principalmente grupos carboxílicos. La adsorción de iones depende de la protonación y desprotonación de estos grupos carboxílicos, que depende fuertemente del pH de la solución. A bajos pH la disociación ácida es pequeña debido a la abundancia de iones de hidronio y además los iones de Cu(II) forma complejos. A pH poco ácido se incrementa la disociación ácida y de esta manera aumenta también los centros de adsorción, por otro lado, los iones de Cu (II) se encuentran libres y se desplazan con mayor libertad hacia los centros de adsorción.

De acuerdo a la gráfica experimental, figura 1, que muestra la cantidad adsorbida de iones $q(\text{mg/g})$ versus el pH de la solución, se deduce que a bajos pH la adsorción es pequeña, lo mismo sucede cuando el pH de la solución es mayor que 5. De esta gráfica se deduce que el pH óptimo para la adsorción es pH=5.

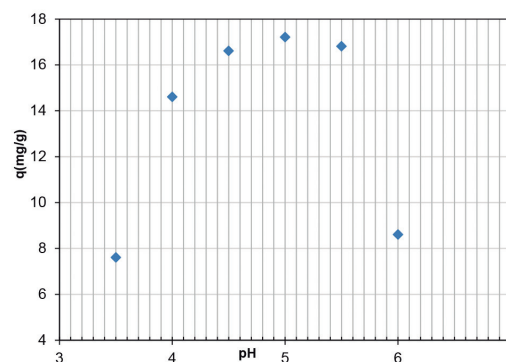


Figura N.º 1. Determinación del pH óptimo del proceso de adsorción

Isoterma de adsorción del Cu(II) por el hongo en polvo en función de la concentración

En la figura 2 se muestra la isoterma de adsorción del ion Cu(II) en función de la concentración final C_f , obtenida a un pH=5,

utilizando 0,2 g de adsorbente. Por sus características la isoterma de adsorción obtenida se ajusta al modelo 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.

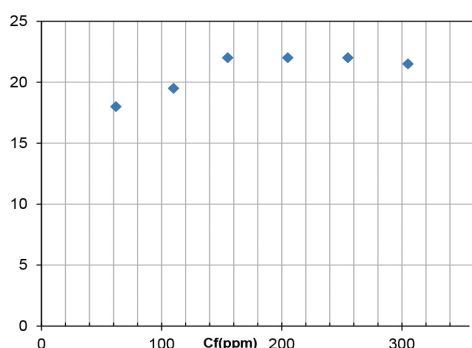


Figura N.º 2. Isotherma de la adsorción del ion Cu(II) por el hongo en polvo con partículas de 250 µm a un pH=5.

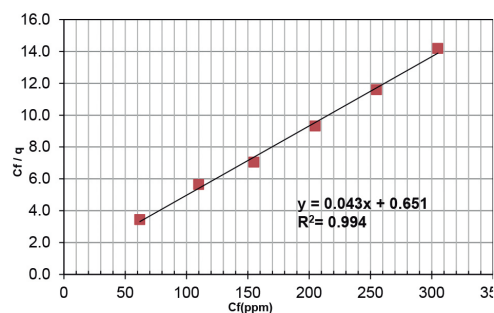


Figura N.º 3. Forma lineal de la ecuación de adsorción de Langmuir.

De la gráfica de la figura 3, se deduce que la máxima capacidad de adsorción es $q_{\max} = 21,15 \text{ mg/g}$ y el valor de la constante de b de la ecuación de Langmuir es $b = 0,0663$, que nos indica que hay una buena afinidad entre los iones de Cu(II) y los centros de adsorción del adsorbente.

Isotherma de adsorción de Cu (II) por perlas de alginato con partículas del hongo Polyporussp.

En la figura 4 se muestra la isoterma de adsorción de Cu (II) en función de la concen-

tración final para el caso del material mixto, perlas esféricas de 3 mm de diámetro de alginato de calcio con partículas del hongo de 250 µm. Para llevar a cabo el proceso de adsorción se ajustó el pH=5 y para cada concentración se utilizó 4 g de adsorbente.

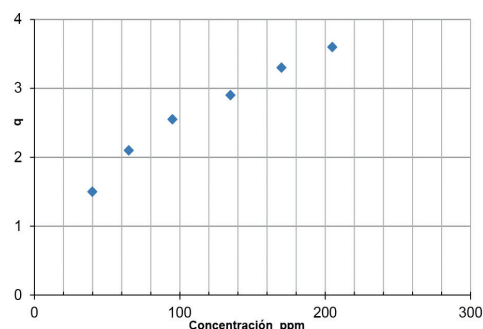


Figura N.º 4. Isotherma de adsorción de Cu(II) para el caso del material mixto, perlas de alginato de calcio con hongo en polvo.

De esta gráfica se deduce que la isoterma de adsorción se describe por el modelo de adsorción de Langmuir. Por lo tanto, para la interpretación de los datos experimentales se puede utilizar la ecuación lineal (2), que se muestra en la figura 5.

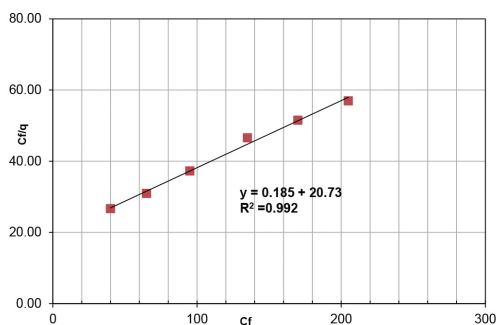


Figura N.º 5. Forma lineal de la ecuación de adsorción de Langmuir para el caso de las perlas de alginato de Calcio con el hongo en polvo.

Del análisis de esta gráfica se obtiene que la máxima capacidad de adsorción de las perlas mixtas es $q_{\max} = 5,39 \text{ mg/g}$ y la constante de b de la ecuación de Langmuir es $b = 0,00895$. De la comparación de este resultado con la

adsorción del hongo en polvo se deduce que la adsorción disminuye para las perlas, debido a que estas son muy grandes y también porque el contenido del hongo en polvo en las perlas no es muy alto.

Cinética del proceso de adsorción de Cu(II) por las perlas mixtas.

En la figura 6 se muestra la variación de la concentración de 1 L de una solución de 480 ppm de Cu (II) al ponerse en contacto con 10 g de perlas con el hongo en polvo de 250 μm . De esta grafica se deduce que la disminución de la concentración del ion Cu (II) es un proceso relativamente rápido, ya que según la gráfica el proceso prácticamente termina aproximadamente a los 300 min de haber empezado.

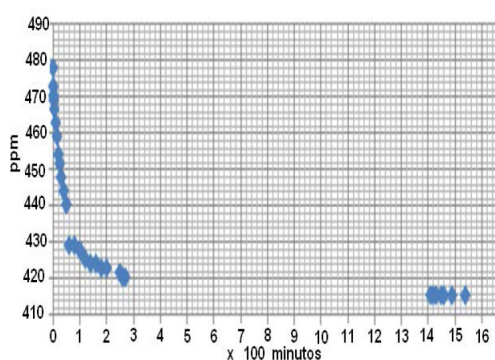


Figura N.º 6. Cinética del proceso de adsorción: concentración versus tiempo

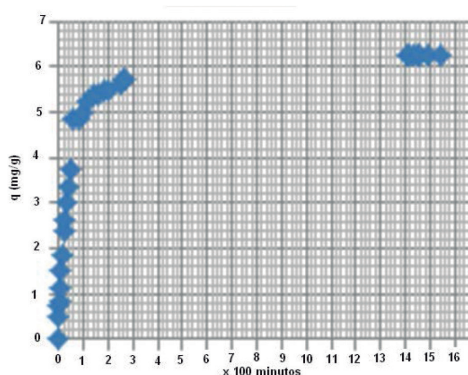


Figura N.º 7. Cinética de la adsorción de Cu (II) por las perlas de aginato de Calcio con el hongo en polvo, se muestra la cantidad de iones adsorbidos en función del tiempo.

En la figura 7 se muestra la cantidad de iones retenidos por las perlas mixtas en función del tiempo, de esta gráfica se deduce que en los primeros 100 min la velocidad del proceso de adsorción es muy rápido, después decrece hasta alcanzar el equilibrio a los 300 min de haberse iniciado el proceso.

Adsorción de Cu (II) en una columna de intercambio iónico, empaquetada con perlas de alginato calcio con el hongo en polvo.

En la figura 8 se muestran los resultados de la adsorción de los iones de Cu (II) en una columna de intercambio iónico, empaquetada con perlas de alginato de calcio con el hongo en polvo. Al inicio, el proceso de intercambio iónico es rápido, puesto que en esta etapa hay una gran cantidad de sitios aptos para la adsorción. Cuando han pasado 280 mL de la solución de 450 ppm a través de la columna, está prácticamente se encuentra saturada. La forma de la curva experimental y los resultados obtenidos demuestran que las perlas mixtas se pueden utilizar para separar metales por la técnica de intercambio iónico.

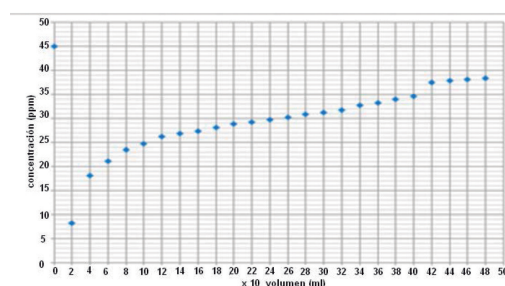


Figura N.º 8. Adsorción en una columna de intercambio iónico empaquetada con perlas de alginato con el hongo en polvo, se muestra la concentración de Cu(II) versus el volumen de la solución que pasa a través de la columna.

V. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la adsorción de los iones Cu (II) por el hongo *Polyporus* polvo y encapsulado en forma de perlas con alginato de calcio. Se ha determinado que el pH óptimo para la adsorción con estos materiales

es pH=5. Del estudio de la adsorción de los iones Cu (II) en bach por el hongo en polvo con el tamaño de partículas 250 μ m, se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es = 23,15mg/g y el valor de la constante de Langmuir es b = 0,0663. Para el caso de las perlas con el hongo encapsulado en polvo se ha determinado que la máxima capacidad de adsorción es q_{max} = 6,79 mg/g y la constante de Langmuir es b = 0,00895. De los datos experimentales de la cinética la adsorción, se determinó que la velocidad del proceso es rápida hasta los 100 minutos, después se torna lento, hasta que se alcance la saturación de las perlas aproximadamente a los 300 min de haber empezado el proceso. Se ha demostrado que las perlas obtenidas con el hongo encapsulado se pueden utilizar en una columna de intercambio iónico para separar iones de metales pesados.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P.L. Coirec. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, J. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 2067-2073.
- [2] A. Leush, Z. Holán and B. Volesky. Biosorption of heavy metals by chemically reinforced biomass of Marine Algae, J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995, 62, 279-288.
- [3] Z.R. Holan and B. Volesky. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, Biotechnol. Bieng. 1999, 43, 1001-1009.
- [4] J. C. Muñoz "Biosorción de Plomo (II) por cáscara de naranja pre-tratada" Tesis para optar el título profesional Químico, 2007, UNMSM.
- [5] T. Gotoh, K. Matsushima, K. I. Kikuchi. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, J. Chemosphere. 2004, 55, 57-64.
- [6] C.P. Huang, Y.C. Chung, M.R. Liou. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer, J. Hazard. Mater. 1996, 45, 265-277.
- [7] Oliveira J. "Estudio de la biosorción de cobre (II) por perlas de alginato de calcio" Tesis para optar el título profesional Químico, 2003, UNMSM.
- [8] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, Q. Huang, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II) and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, J. Hazard. Mater. 2009, 161, 995-1002.
- [9] J.R. Evans. W.G. Davids, J.D. MacRae, A. Amirbahman. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells, J. water Res. 2002, 36, 3219-3226.
- [10] E. Guibal. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, J. Sep. Purif. Technol. 2004, 38, 43-74.
- [11] Y. Sag, Y. Aktay. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopusarrhizus*, J. Biochem. Eng. 2002, 12, 145-153.
- [12] M. Wang, L. Xu, J. Peng, M. Zhai, J. Li, G. Wei. Adsorption and desorption of Sr(II) ions in the gels based on polysaccharide derivatives, J. Hazard. Mater. 2009, 171, 820-826.
- [13] N. Tapia, J. Cabrejos, N. Rojas, N. Chasquibol, A. Yarango, F. Torres, E. Becerra. Perlas de quitosano con partículas magnéticas y su aplicación en la adsorción de Cu(II), R. Per. Quim. Ing. Quim. 2012, 15, 54-58.
- [14] R.Sh. Juang, G.Ch. Wu, R.L. Tseng. Adsorption removal of Cu(II) using chitosan from simulates rinse solutions containing chelating agents, J. Wat. Res. 1999, 33, 2403-2409.
- [15] N. Lázaro, A. López, S. Morales y A. Mardúes. "Heavy Metal Biosorption by gellan gum gel beads", Water Res. 2003, 37, 2118-2126.