

PRECONCENTRACIÓN DE CU(II) CON EL INTERCAMBIADOR CATIONICO PS-DVB-SO₃H EN UN PROCESO POR LOTES Y ANÁLISIS DE LA RECUPERACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA (EAAF)

Marixa Zegarra P.¹ y Jesús A. Cjuno H.²

RESUMEN

La presencia del cobre en la naturaleza se debe a fuentes naturales o antropogénicas. Debido a que las leyes peruanas establecen límites bastante bajos y las técnicas instrumentales tienen limitaciones a niveles de ultratrazas, se propone un método de preconcentración de muestras acuosas de cobre (II) con resina de intercambio catiónico comercial del tipo PS-DVB-SO₃H y en un sistema por lotes o "batch". Se trabajaron con concentraciones desde 100 ppm hasta 0,01 ppm. El procedimiento seguido es el mismo que el establecido en un artículo precedente² por absorción atómica (EAAF) y la elución con HCl-6N dio recuperaciones aceptables, obteniéndose un porcentaje de recuperación promedio de alrededor de 85% con una desviación estándar del 3%.

Palabras clave: preconcentración, Cu(II), intercambiador catiónico, PS-DVB-SO₃H, monitoreo, pH, elución, EAAF, recuperación.

CU(II) PRECONCENTRATED WITH CATION EXCHANGER PS-DVB-SO₃H IN A BATCH PROCESS AND RECOVERY ANALYSIS WITH ATOMIC ABSORPTION FLAME (EAAF)

ABSTRACT

The presence of copper in nature is due to natural and anthropogenic sources. Because Peruvian law limits are rather low and instrumental techniques have limitations at ultra-trace levels, is proposed sample preconcentration method aqueous copper (II) with commercial cation exchange resin of the type PS-DVB-SO₃H and in a batch system. Concentrations were worked from 100 ppm to 0.01 ppm. The procedure followed is the same as determined by atomic absorption precedente² article (EAAF) and elution with 6N HCl, gave acceptable recoveries, obtaining an average recovery rate of about 85% with a standard deviation of 3%.

Keywords: preconcentration, Cu(II), cation-exchanger, PS-DVB-SO₃H, pH control, elution, EAAF, recovery.

1 Maestría en Química – UPG, FQIQ, UNMSM. marixa_zegarra@yahoo.com

2 Departamento Académico de Fisicoquímica, FQIQ, UNMSM. icjunoh@unmsm.edu.pe

INTRODUCCION

El cobre está ampliamente distribuido en la naturaleza. Se presenta en forma de sulfatos, carbonatos, sulfuros de Fe y Cu (calcopirita: $CuFeS_2$, bornita: Cu_5FeS_4), óxidos (cuprita: Cu_2O), carbonatos (malaquita $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ y azurita

$Cu(OH)_2 \cdot 2(CuCO_3)$). Tiene tendencia a concentrarse en los óxidos de manganeso sedimentarios y en fracciones de minerales de arcilla, especialmente en aquellas ricas en carbono orgánico. También tenemos el oxiclорuro de cobre $Cu_2(OH)_3Cl$ conocido como atacamita, usado como fungicida y autorizado en la agricultura ecológica.

Hoy en día entre las técnicas instrumentales de análisis para cuantificar cobre a bajas concentraciones tenemos principalmente: la espectrofotometría de absorción molecular, absorción atómica, emisión atómica de plasma acoplado por inducción y de plasma de corriente directa y las técnicas voltamperométricas para la especiación de metales entre otros.

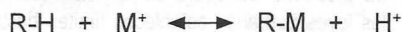
Debido a las bajas concentraciones requeridas por las leyes peruanas, las que pueden llegar a niveles tan bajos como por ejemplo 0,031 mg/L para las actividades marino costeras¹, hoy en día se plantean técnicas de preconcentración, previas al análisis instrumental, que nos permitan analizar a los límites requeridos.

En un artículo anterior^[2] estudiamos la preconcentración de Zn con la resina catiónica fuerte IONAC, C 249 (PSDVB-SO₃H), obteniendo porcentajes de recuperación de alrededor del 93,0% para concentraciones de 0,01 mg/L. En este mismo sentido en este artículo se propone un método de preconcentración directa de muestras acuosas de Cu(II) con la misma resina de intercambio (PS-DVB-SO₃H), y en un proceso por lotes o "batch". Esta técnica consiste en tratar la solución con la resina permitiendo que se establezca el equilibrio mediante agitación y tiempos de espera apropiados, luego se

elimina la fase acuosa por decantación.

El intercambio iónico es un proceso espontáneo, cinéticamente favorecido^[3-7], en la que los iones libres móviles de un sólido (el protón libre del grupo sulfónico del intercambiador de iones) se cambian por los iones de Cu(II) que se encuentran disueltos.

Generalizando, podemos considerar a las resinas como ácidos orgánicos, de fórmula general R - H, donde R representa la estructura molecular orgánica y H⁺ es el ión intercambiable que puede ser sustituido por otros iones de su mismo signo según la siguiente ecuación:



En la reacción se mantiene la electroneutralidad por lo que un ión monovalente se intercambiará por otro ión monovalente y un ión bivalente necesitará dos iones monovalentes para realizar el intercambio, en este sentido la reacción de intercambio para el cobre puede ser como la mostrada en la figura 1:

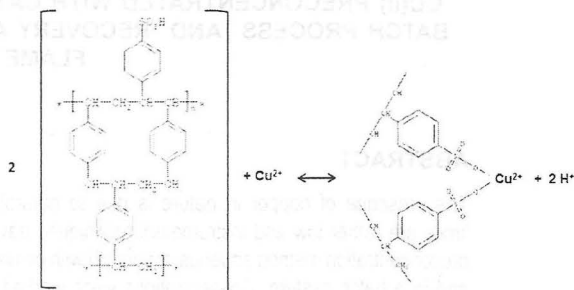


Figura 1 . Reacción de intercambio entre PS-DVB-SO₃H y el Cu²⁺. Esta es una modificación de la reacción propuesta por Reynaldo León y Mario Ramírez⁸.

De manera similar al caso del zinc² el cobre presente en la resina que ha sustituido a un número equivalente de hidrogeniones (H⁺, causante de la variación de pH del medio) puede eliminarse completamente de la resina (elución). Normalmente los procesos de elución de metales en resinas se llevan a cabo con soluciones ácidas como el HCl(ac).

II PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipos:

Conductímetro: Marca: HANNA instruments
(resolución = 0,01 $\mu\text{S cm}^{-1}$)

pH-metro: Marca: THERMO Scientific-Orion
5 Star (resolución= 0,01 pH)

Agitador magnético (60-1200 rpm)

Espectrofotómetro de absorción atómica
con flama, Perkin Elmer, Analyst-100.
Software: winlab 32

2.2 Reactivos:

Resina intercambiadora catiónica PS-DVB-
 SO_3H (IONAC, C 249)

Ácido Clorhídrico q.p. (redistilado azeotrópicamente, llevado a una concentración de 6N)

Solución estándar de Cobre de 1000 ppm,
preparado a partir de sulfato de cobre
pentahidratado. (99,9%)

Agua desionizada (pH=5,50, CE= 2,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$)

2.3 Procedimiento

El procedimiento seguido para la activación de la resina fue con HCl 6N, el mismo que se realizó en un artículo anterior². Una vez activada, la resina se escurre y se procede a pesar 1 g.

Intercambio y preconcentración: A 1 g de resina lavada, activada y escurrida se le agregó 50 ml de solución de cobre, las concentraciones añadidas estuvieron en el rango de 0,01 ppm hasta 100 ppm. En todo momento se mantuvo la agitación magnética constante de 200 rpm y simultáneamente se inició la toma de datos para el monitoreo pH-métrico vs tiempo por un periodo de 15 minutos, hasta obtener valores constantes.

Elución del cobre intercambiado: pasado el tiempo de intercambio se separa la solución de la resina y se procede a la elución de la solución de cobre en un sistema de reflujo con con HCl 6 N por 30 minutos y 100°C de temperatura.

Análisis por EAAF: La solución se analizó directamente por EAAF. Concentraciones menores a 10 ppm se analizaron de manera directa y para 10, 50 y 100 ppm de la elución de la resina se tomó una alícuota de 2,00 ml y se llevó a un matraz volumétrico de 50 ml. Para analizar por EAAF se siguió la norma APHA 3111-B. Se prepararon cuatro curvas de calibración como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Curvas de calibración

Nro curva	Estándares de calibración	Longitud de onda (nm)	Longitud del paso óptico (cm)
1	0,00 0,25 0,50 1,00	324,8	10
2	0,00 0,50 1,00 2,00	324,8	10
3	0,00 2,00 5,00 10,00	327,4	5
4	0,0 10,0 20,0 40,0 50,0	327,4	5

Los demás parámetros instrumentales fueron constantes para las cuatro curvas de calibración: rendija = 0,7 nm, llama oxidante de aire/ C_2H_2 con flujos (4:2). El modo de lectura fue con el corrector de fondo (AA-BG). Se analizó además con lámpara de cátodo hueco y nebulizador de alta sensibilidad. Se obtuvieron curvas de calibración con un coeficiente de correlación 1,0000 en cada caso. Las determinaciones se realizaron por triplicado para cada concentración. El cálculo del porcentaje de recuperación del cobre intercambiado, se obtuvo restando la concentración hallada por lectura directa de las soluciones de cobre utilizadas para el intercambio (considerado 100%), de la concentración del cobre intercambiado o retenido en la resina. El porcentaje del cobre

hallado en la resina eluida se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Rec} = \frac{(C_3 \times F_c \times F_d)}{(C_1 - C_2)} \times 100$$

$$\% \text{ Rec} = \frac{(31,21 \times 0,1 \times 25)}{(100 - 4,03)} \times 100 = 81,30 \%$$

C₁ (concentración añadida) = 100 mg/L

C₂ (concentración hallada en la solución por lectura directa) = 4,03 mg/L

C₃ (concentración hallada en la elución de la resina) = 31,21 mg/L

F_c (factor de concentración) = 0,1

F_d (factor de dilución) = 25

$$\% \text{ Rec} = \frac{(C_3 \times F_c \times F_d)}{(C_1 - C_2)} \times 100$$

$$\% \text{ Rec} = \frac{(17,77 \times 0,1 \times 25)}{(50 - 1,199)} \times 100 = 91,03 \%$$

III RESULTADOS

En el gráfico 1, se muestran comparativamente los comportamientos de la variación de pH en función del tiempo para diferentes concentraciones de Cu(II) utilizados en el intercambio.

En la tabla 2, se muestran los datos de los porcentajes de metal intercambiado para las diversas concentraciones utilizadas en las pruebas de preconcentración. Los datos corresponden a los resultados de análisis por triplicado.

Tabla 2: Porcentaje de Cu intercambiado en la resina

Concentración (ppm)	% Cu
100	95.6
50	95.7
10	97.8
2	96.7
1	95.9
0.1	84.0
0.01	90.0
Promedio	93.7

En la tabla 3, se muestran los datos de las recuperaciones para las diversas concentraciones utilizadas en las pruebas de preconcentración.

Los datos corresponden a los resultados de análisis por triplicado.

Tabla 3: Tabla comparativa de los % de Recuperación

[Cu]	1ra	2da	3ra	Media	DS
0.01 ppm	64.50	81.50	----	73.00	12.0
0.1 ppm	83.69	90.73	86.02	86.81	3.6
1 ppm	85.93	85.10	87.14	86.06	1.0
2 ppm	89.70	88.70	89.90	89.43	0.6
10 ppm	81.30	83.24	83.69	82.74	1.3
50 ppm	83.60	82.92	75.14	80.55	4.7
100 ppm	81.30	83.24	83.69	82.74	1.3

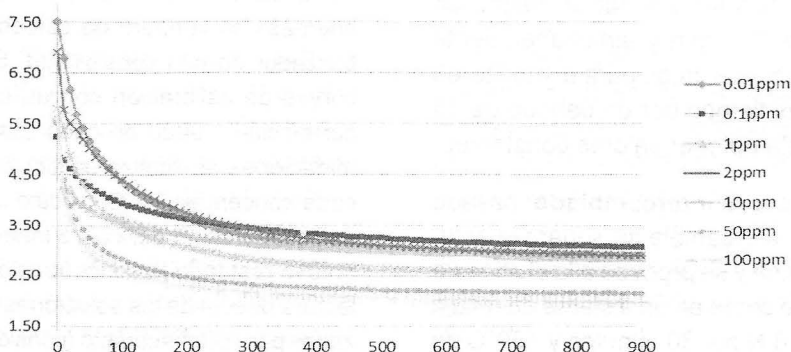


Gráfico 1. Monitoreo del intercambio iónico de Cu(II) en función del tiempo (segundos) para diferentes concentraciones.

IV DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Los parámetros instrumentales del equipo de absorción atómica, se eligieron, para cada curva de calibración, para mantener la linealidad de las mismas. El modo de lectura fue con el corrector de fondo (BG) para eliminar las interferencias espectrales debido a la alta concentración de iones cloruros en las muestras.

- Para las curvas de calibración N°1 y N°2 se trabajaron con la línea más sensible del cobre y para las curvas de calibración N°3 y N°4 se eligió una de menor sensibilidad y con la longitud del paso óptico menor para mantener la linealidad (tabla 1), estas modificaciones se realizaron para cumplir con la ley de Lambert-Beer, ley fundamental de los métodos espectrofotométricos de absorción, que se cumple sólo para soluciones diluidas.

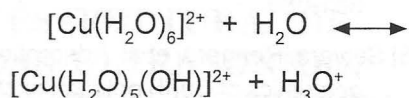
- La cantidad de resina en cada caso fue de 1,00 g, ya que estudios similares por otros autores concluyen que a mayor cantidad de resina el porcentaje de adsorción aumenta, debido a que aumentan los sitios de intercambio iónico³.

- El proceso de intercambio monitoreado pH-métricamente cuyos resultados están expresados en el gráfico 1, es un proceso espontáneo, como lo indican un artículo realizado con el Cu en resinas catiónica fuerte⁽¹⁰⁾.

- Se observa en el gráfico 1, que la velocidad de intercambio es mayor a concentraciones altas, situación que está de acuerdo con la cinética de intercambio iónico que, entre otros factores está gobernada por la concentración de la solución que se ve favorecida por las concentraciones altas que aceleran la velocidad de la reacción.

- Se aprecia en el gráfico 1, que el pH de la solución de Cu²⁺, al inicio del intercambio, es menor para concentraciones altas y aumenta gradualmente conforme la concentración disminuye (por ejemplo la solución de 100 ppm al inicio del intercambio tiene un pH 5,61; la de 10 ppm un pH=5,80 y la de 2 ppm

un pH= 6,90) que está de acuerdo a la acidez que presenta el complejo hexaacuocobre de acuerdo a la siguiente reacción:



El complejo está actuando como un ácido donando un hidrógeno a las moléculas de agua en la solución, entonces por la ley de acción de masas, a mayor concentración del acuocomplejo la reacción se desplazará hacia la derecha y la acidez aumentará y viceversa.

- De acuerdo con los resultados del gráfico 1 y la tabla 3, se observa que los porcentajes de recuperación de los eluidos son similares teniendo una media del 85% con una desviación estándar del 3% y la desviación estándar es mayor en la concentración de 0,01 ppm lo que se explica debido a la baja absorbancia que se presenta a concentraciones cercanas al límite de detección, lo que probablemente ocasione menos precisión en las lecturas instrumentales.

V REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] DS-N°002-2008-MINAM. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua
- [2] J.Cjuno, M.Zegarra, Preconcentración de Zn(II) con el intercambiador catiónico PS-DVB-SO₃H con monitoreo de pH y análisis de recuperación de los eluidos por absorción atómica (EAAF). Rev.Per.Quím.Ing.Quím. Vol.15 N 1, 2012:15-20.
- [3] W.Mohammad, H.Asal, N.Falah, Sorption of Lead, Zinc and Copper from Simulated Wastewater by Amberlite Ir-120 Resin. Journal of Engineering N°9, Vol 18 September 2012,
- [4] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. PROCESS BIOCHEMISTRY 34 (1999):451-465

- [5] Yuh-Shan Ho, Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B* 136 (2006): 681-689,
- [6] Selvaraj Rengaraj et al, Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007): 469-477.
- [7] Hui QIU et al, Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ SCI A* 2009 10(5): 716-724,
- [8] R. León y M. Ramírez, Síntesis, caracterización y aplicación del ps entrecruzado a partir de residuos de ps. **Revista Iberoamericana de Polímeros, volumen (82), Marzo 2007,**
- [9] APHA-3111-B-1999. American Public Health Association
- [10] I-Hsien Lee et al, Equilibrium and Kinetics of heavy metal ion exchange 38 (2007):71-84. *Journal of the chinese institute of chemical engineers.*