

## CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE IONES COBRE (II) POR UNA MEZCLA DE OLIGOGALACTURÓNIDOS

Omar Cartaya<sup>1</sup>; Inés Reynaldo<sup>1</sup> y Carlos Peniche<sup>2</sup>

1) Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas Carretera Tapaste- San José km 3½, 32700, San José de las Lajas, Provincia Habana, Cuba. *Correo electrónico: ocartaya@inca.edu.cu*

2) Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana Ave. Universidad e/G y Ronda, 10400, La Habana, Cuba

*Recibido: Marzo de 2008; Aceptado: Julio de 2008*

### RESUMEN

La mezcla de oligogalacturónidos es un compuesto bioactivo obtenido en el Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas de Cuba (INCA) a partir de la corteza de cítrico. Este producto esta constituido por una mezcla de  $\alpha$  1,4-oligogalacturónidos con grado de polimerización entre 7 y 16. Cada residuo de ácido galacturónico tiene un grupo carboxílico terminal lo que le permite la formación de complejo con los metales pesados

La absorción del cobre por el ácido galacturónico fue estudiada determinando la constante de ionización potenciométricamente estando los valores en el intervalo de este polisacárido. También se estudiaron el efecto del pH, la masa de adsorbente y la fuerza iónica del medio en la formación del complejo. Evidenciándose un efecto positivo del pH así como un efecto negativo de la fuerza iónica en la absorción del metal. Por otro lado, la masa de adsorbente no afectó la formación del complejo. La eliminación de metal máxima se alcanzó experimentalmente a pH 4 sin la fuerza iónica.

**Palabras claves:** ácido galacturónico, cobre, pH, fuerza iónica.

### ABSTRACT

The mix of oligogalacturonides is a plant bioactive compound obtained in the National Institute of Agricultural Sciences of Cuba (INCA) from citrus peels. This product is constituted by a mixture of  $\alpha$  1,4-oligogalacturonides with degree of polymerization between 7 and 16. Each galacturonid residue has a terminal carboxyl group allowing the formation of complex with heavy metals.

The absorption of the copper for the galacturonic acid was studied determining the constant of ionization potentiometry being the values in the range of this polysaccharide. Effect of pH, adsorbent mass and the ionic strength of the means were also studied in the formation of the complex. Being evidenced a positive effect of the pH as well as a negative effect of the ionic strength in the absorption of the metal. On the other hand the adsorbent mass doesn't affect the formation of the complex. The maximum metal elimination was reached to pH experimentally 4 without the ionic strength.

**Keywords:** galacturonic acid, copper, pH, ionic strength

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años a nivel mundial se ha incrementado considerablemente la preocupación por la presencia de los compuestos químicos tóxicos en el ambiente. Su amplia distribución procedente de la actividad antropogénica ha elevado los efectos potencialmente dañinos sobre los sistemas ecológicos y el ambiente, los cuales sostienen el beneficio humano.

Numerosos métodos convencionales han sido empleados para la eliminación de metales pesados de aguas de desecho, entre los que se incluye la precipitación química, deposición electroquímica e intercambio iónico, pero han resultado poco viables para la industria debido a su alto costo y complejidad [1]. Esto ha motivado el interés de los investigadores por encontrar vías para su erradicación, entre los estudios realizados en esta dirección se encuentran los dirigidos a la caracterización de las propiedades físicas y químicas de los polímeros naturales para su aplicación en la extracción, concentración y separación de iones metálicos; principalmente en las industrias que generan contaminantes metálicos en sus soluciones residuales [2].

Estos polímeros se pueden obtener mediante procesos relativamente sencillos y por su origen natural, no son dañinos al medio ambiente [3]. Otra propiedad atractiva de los polímeros naturales es que poseen un gran número de grupos funcionales, lo que les permite extraer fácilmente al metal por adsorción química o física [4,5]. Por lo que el objetivo de este trabajo es investigar la capacidad de adsorción de iones metálicos por una mezcla de oligolacturónidos de origen natural.

## **2. MATERIAL Y MÉTODOS**

**2.1. Material vegetal.** La mezcla de oligolacturónidos se obtuvo en el INCA a partir de la corteza de cítricos según la metodología propuesta por *Cabrera* [6].

**2.2. Soluciones.** Se preparó una solución de 100 mg/L de iones cobre (II) a partir de cloruro de cobre tetrahidratado de grado analítico con agua destilada.

**2.3. Valoraciones potenciométricas.** La valoraciones potenciométricas se realizaron utilizando 0,2175 g de la mezcla de oligolacturónidos, se adicionaron 10 mL de solución de los iones metálicos Cu (II), el KCl 0,1 mol/L fue utilizado para mantener la fuerza iónica constante; el volumen final fue de 100 mL. La solución valorante fue NaOH 0,1 mol/ L, libre de carbonato, se determinó su concentración con fixanal de HCl 0,1 N. Se midió el pH durante el transcurso de la valoración. Se burbujeó nitrógeno durante la titulación con el fin de desplazar el dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la solución Las mediciones se realizaron por triplicado a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Se utilizó un exceso de HCl 0,1 mol/ L para que todos los sitios estuvieran protonados durante el transcurso de la valoración.

**2.4. Pruebas cinéticas.** Se puso en contacto 1 L de solución del metal (100 mg/L) con 1 g del adsorbente bajo agitación magnética constante por 10 horas, se tomaron muestras de 5 mL de solución en diferentes intervalos de tiempo, manteniendo constante la relación

masa/volumen.

Las muestras fueron diluidas y la concentración de cobre fue analizada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica a la llama (*Perkin Elmer 3110*) a 228,8 nm en el intervalo lineal de 0-2,5 mg/L. Se estudió el efecto del pH, masa de adsorbente y fuerza iónica en la cinética del proceso. Las experiencias se realizaron por triplicado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para conocer la fortaleza de la mezcla de oligogalacturónidos como poliácido se procedió a determinar su pKa. Para calcular el pKa se realizó la valoración potenciométrica de la mezcla con NaOH.

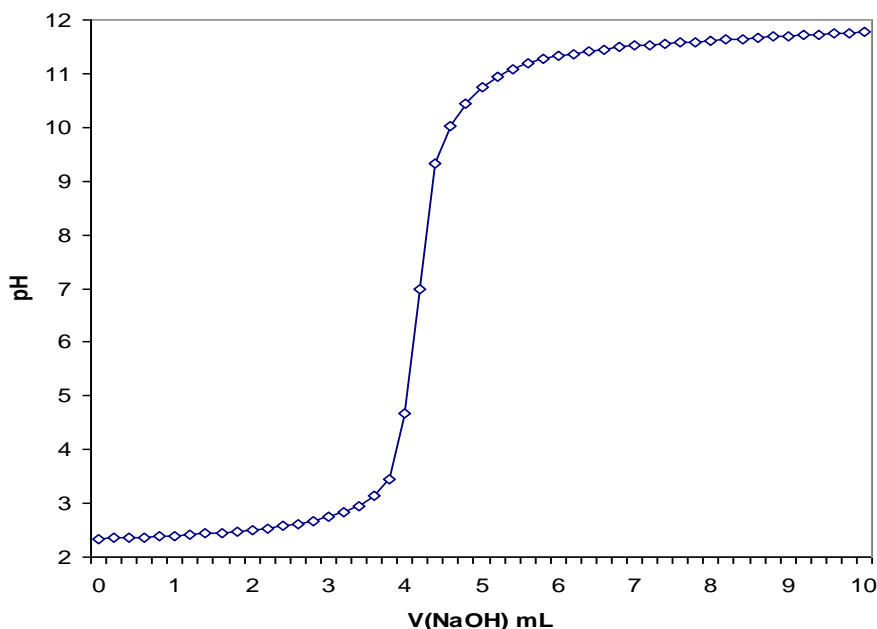


Figura 1. Curva de valoración potenciométrica de la mezcla de oligogalacturónidos con NaOH 0,1 N.

Como puede apreciarse la curva pH en función del volumen de valorante que aparece en la Figura 1 presenta la forma característica de la valoración de un ácido débil con una base fuerte y se observa empíricamente un punto de equivalencia alrededor del pH 7, el cual puede atribuirse a distintos grupos funcionales con diferentes propiedades químicas. Estos resultados corroboran la presencia de grupos carboxilo en el adsorbente.

En esta reacción ocurre la neutralización de los grupos carboxilo y la formación de la sal correspondiente, simultáneamente a este proceso ocurre la reacción de autodisociación del poliácido en la cual se forman iones carboxilo que muestran una gran dependencia del pH del medio de la disolución; siendo el proceso de neutralización el que más contribuye a la

disociación de los grupos carboxilo [7].

Desafortunadamente, el grupo hidroxilo no es ionizable bajo estas condiciones experimentales, por lo que no se puede determinar su contribución en la adsorción. Con el fin de dar una explicación matemática a este comportamiento, se procedió a calcular la concentración de grupos carboxilo y el pKa aparente del adsorbente. *Katchalsky et al.* [8] demostró que la curva de titulación de un poliácido puede ser descrita por la ecuación (1), basado en dos constantes pK y n:

$$\text{pH} = \text{pK} - n \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (1)$$

donde  $\alpha$  representa el grado de disociación y n es una constante empírica cuyo valor aceptable es mayor pero cercano a la unidad.

Luego del análisis de regresión lineal pH versus  $\log (1 - \alpha)/\alpha$ , se determinaron los valores de pK y n con un buen coeficiente de correlación lineal; se obtuvo un pK de  $3,79 \pm 0,02$  el cual coincide con nuestra hipótesis sobre el apantallamiento de grupos carboxilo ionizables. Este valor coincide con el reportado *Rinaudo et al.* [9] para este poliácido, quienes demostraron que el mismo es independiente del grado de polimerización. Además este valor se acerca al obtenido para la unidad monomérica (3, 5) [10].

Las Figuras 2, 3 y 4 resumen los resultados del efecto del pH, fuerza iónica y masa de adsorbente en la capacidad y en la velocidad de adsorción. El tiempo requerido para la remoción de iones cobre no es afectado por ninguno de dichos efectos, alcanzándose el equilibrio aproximadamente entre los 30 – 40 minutos de iniciado el proceso bajo todas las condiciones trabajadas.

Por otro lado, en la Figura 2 se denota un fuerte efecto del pH en la capacidad de adsorción bajo estas condiciones, debido a su efecto en la superficie del adsorbente y en la química acuosa del ion metálico [11]. A pH 4 se obtuvo la máxima capacidad de adsorción, estando en completo acuerdo con las propiedades ácido-básicas del adsorbente, el cual reporta un pK aparente de  $3,79 \pm 0,02$ .

A valores por encima de 3,79, los grupos funcionales ácidos del adsorbente se encuentran desprotonados en su mayoría y son capaces de retener cationes metálicos en su superficie. Por otro lado, a pH 6 se observa que la eliminación del metal disminuye, esto es debido a la generación de complejos voluminosos hidroxilados y acuosos a pH mayores de 6, los cuales no sólo son menos accesibles a los centros activos del adsorbente, sino también reducen la carga positiva del ion, reduciendo su afinidad por el adsorbente [12].

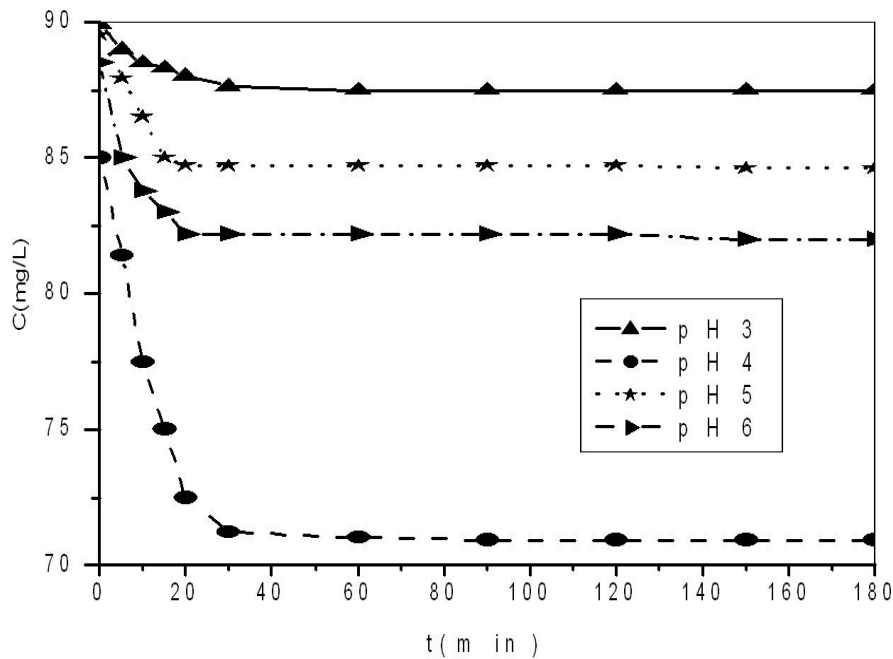


Figura 2. Efecto del pH en la cinética de adsorción de cobre (II) por la mezcla de oligogalacturónidos. 25°C, 100 mg/L de iones Cu (II), 100 mg/L de oligogalacturónidos.

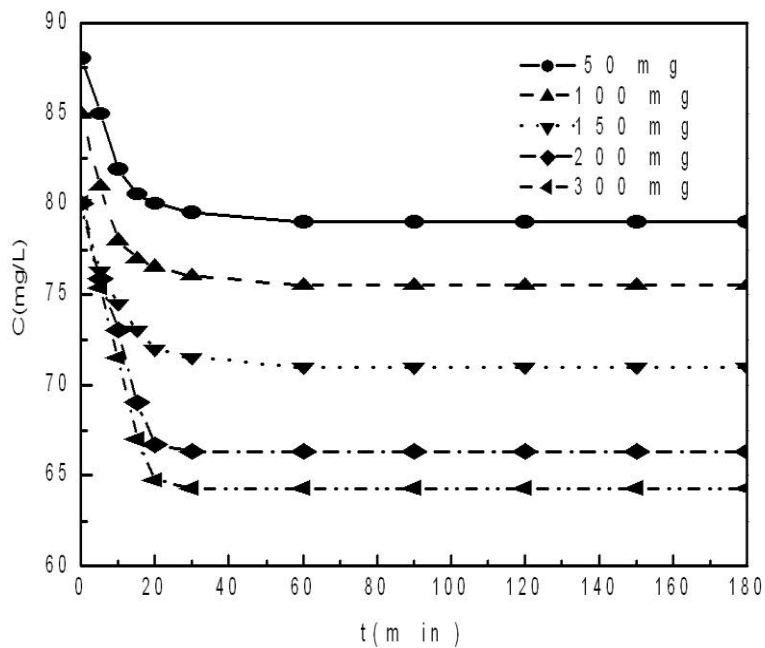


Figura 3. Efecto de la fuerza iónica en la cinética de adsorción de cobre (II) por la mezcla de oligogalacturónidos. 25°C, 100 mg/L de iones Cu (II), 100 mg/L de oligogalacturónido, pH 5.

En la Figura 3 se observa el efecto negativo de la fuerza iónica en la eliminación de iones cobre, alcanzándose una saturación del efecto a concentraciones de 0,5 M del

electrolito, no existiendo diferencias sustanciales con 1 M de KCl. La existencia de iones en la solución, portadores de carga positiva, generalmente apantallan cargas netas estabilizando la electrostática de la solución. En ese afán, los iones potasio y cloruro, que se encuentran en concentraciones muy superiores al metal y adsorbente, enmascaran a los iones cobre y carboxilato, impidiendo su contacto y reduciendo la adsorción superficial [13].

Con respecto al efecto de la masa de adsorbente usada en el proceso (véase la Figura 4), cabe resaltar que la eliminación del metal aumenta en forma paralela con la masa de adsorbente hasta cierto valor, luego del cual la remoción del contaminante no varía. Esto podría explicarse debido al equilibrio adsorbente-adsorbato, el cual se establece independientemente del número de centros activos de adsorción disponibles [14].

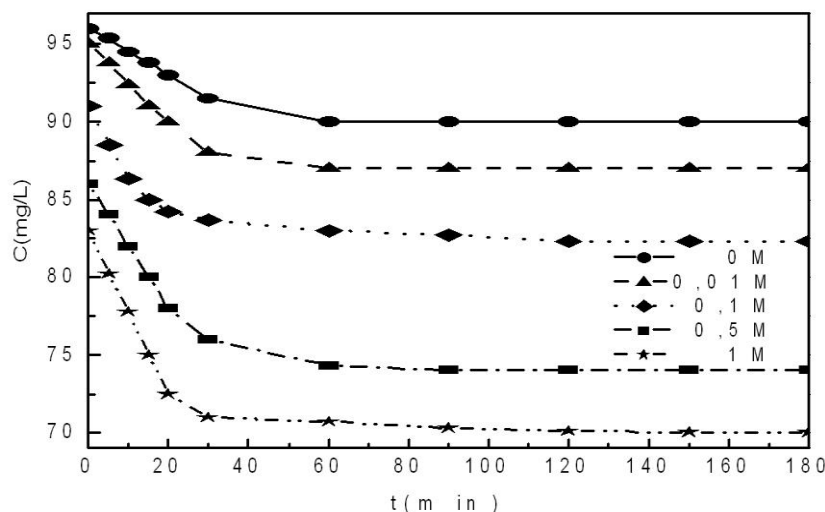


Figura 4. Efecto de la masa en la cinética de adsorción de cobre (II) por la mezcla de oligogalacturonidos. 25°C, 100 mg/L de iones Cu (II), pH 5.

#### 4. CONCLUSIONES

De lo anteriormente expuesto se ha puesto de manifiesto que la mezcla de oligogalacturonidos posee buenas propiedades como adsorbente de iones cobre en solución acuosa con una constante de ionización aparente de  $3,79 \pm 0,02$ , lo cual encaja perfectamente con la química acuosa del ion cobre.

Por otro lado, se conoce que el estado de equilibrio no es afectado por el pH, fuerza iónica ni la masa de adsorbente empleados; por lo que este polisacárido es capaz de secuestrar iones metálicos pesados, por lo que su empleo en el tratamiento de suelos contaminados puede resultar una vía promisoriosa para evitar el efecto dañino de los iones metálicos sobre las plantas.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Reyes E, Cerino F, Suárez M, *Ingenierías*, **IX**, 59 (2006)
2. Rojas G, Silva J, Flores J, Rodríguez A, Maldonado H, *Separation and Purification Technology*, **44**, 31 (2005)
3. Guo TY, Xia YQ, Hao GJ, Song MD, Zhang BH, *Biomaterials*, **25**, 5905 (2004)
4. Deans JR, Dixon BG, *Water Res*, **26(4)**, 469 (1992)
5. Bandwar RP, Giralt M, Hidalgo J, Rao CP, *Carbohydrate research*, **284**, 76 (1996)
6. Cabrera JC. *Obtención de una mezcla de oligogalacturónidos a partir de corteza de cítrico*  
Tesis Doctoral, Cuba, INCA, 2000
7. Chen G, Zeng G, Tu X, Niu C, Huang G, Jiang W, *J. Hazardous Materials*, **135**, 249 (2006)
8. Katchalsky A, Shavit N, Eisenberg H, *J. Polym. Sci., B*, **13**, 69 (1954)
9. Rinaudo M, Milas M, Le Dung P, *Int. J. Biol. Macromol.*, **15**, 281 (1993)
10. Voragen AG, Pilnik W, Thibault JF, Axelos MA, Renard C “*Food Polysaccharides and their Applications. Pectins*”. AM Stephen (Editor), 1994
11. Navarro AE, Ramos K, Campos K, Llanos B y Maldonado H, *Revista de Química*, PUCP. **XIX**: 53 (2005)
12. Li Y, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z y Zhu Y, *Water Research*, **39**, 605 (2005)
13. Flores J, Navarro AE, Ramos K, Chang L, Ale NL y Maldonado H, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, **71**, 17 (2005)
14. Miretzky P, Saralegui A, Cirelli A *Chemosphere*, **62**, 247 (2006)