

# Adsorción de boro mediante perlas de alginato

Juana Seira Ibáñez

Departamento de Ingeniería Química. EPSEVG

## Resumen

La eliminación del boro en productos residuales industriales ha adquirido gran importancia durante la última década debido a las numerosas aplicaciones de este elemento. Actualmente una de las técnicas más utilizadas son las resinas de intercambio iónico, pero la búsqueda de nuevos métodos alternativos que sean más económicos es de especial interés. En este proyecto se ha propuesto como técnica alternativa la adsorción mediante la utilización de polímeros naturales, en particular del alginato de calcio. En el estudio realizado se han obtenido las isotermas de adsorción a diferentes pH, se ha observado la influencia de la velocidad de agitación, la concentración del boro, del alginato, el diferente tamaño de las perlas, la influencia del pH y de la velocidad de agitación en las cinéticas. Los resultados obtenidos muestran que el alginato de calcio es un buen adsorbente para el boro, pudiendo ser eliminados hasta 200 mg de boro por gramo de adsorbente a pH básicos. El estudio de la cinética demuestra que la máxima capacidad de adsorción se consigue entre los 3 y 60 min dependiendo del pH y de la concentración inicial de la disolución. Basándose en los resultados experimentales y en la aplicación de los modelos matemáticos a las isotermas y a las cinéticas se ha podido establecer el mecanismo de interacción entre el boro y el alginato como una quimisorción basado en una reacción de esterificación.

## 1. Introducción

El boro se utiliza en un amplio rango de aplicaciones industriales, la mayoría de las cuales incluyen compuestos de boro-oxígeno. Estos compuestos poseen una estructura química muy variada, presentándose como sólidos cristalinos y no cristalinos de importancia industrial, y mostrando una compleja química en solución.

El crecimiento del conocimiento sobre las diferentes aplicaciones del boro en estos últimos años ha sido de gran importancia tanto en el aspecto comercial como en el aspecto medioambiental.

El boro presenta la configuración electrónica  $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ , utilizando los electrones de valencia para combinarse con otros elementos para formar compuestos planos trigonales del tipo  $\text{BR}_3$  mediante enlaces covalentes. Una de las principales características es su pequeño tamaño, lo que le confiere un elevado potencial iónico y una particular afinidad por los elementos electronegativos.

Debido a que el boro posee más orbitales valencia (s, px, py, pz) que electrones de valencia, los compuestos trivalentes del boro tienen una marcada tendencia a formar complejos con donadores de electrones. Esto incluye

reacciones reversibles con bases de Lewis aniónicas para formar aniones tetraédricos en los cuales el boro tiene una carga formal negativa. Numerosos estudios sobre los compuestos B-H (boranos) han demostrado la llamada "deficiencia electrónica" del boro. Estos compuestos a menudo muestran enlaces multicéntricos. Sin embargo, la electrofilia del boro juega un papel dominante en la química del boro, llevando a la formación de complejas unidades estructurales de  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$ . Esta electrofilia junto con la tendencia a formar ésteres a través de la condensación con compuestos portadores de grupos hidroxilo, incluyendo B-OH, justifica la gran utilización industrial del boro, así como la importancia del papel biológico del mismo. [2]

Una vez utilizado el boro, la eliminación de los vertidos industriales y urbanos es una operación dificultosa por lo que muchas industrias que utilizan el boro no respetan los valores permitidos por la legislación, siendo éste de 3 mg/l de boro.

Este proyecto trata de aportar una solución a este problema. Para ello se ha propuesto la eliminación de boro mediante la técnica de bioadsorción.

## 2. Perlas de Alginato de Calcio

Para la preparación de las perlas de alginato de calcio se bombean 200 mL de una solución acuosa que contiene 6.4 g de alginato de sodio con una bomba peristáltica. La gota de la solución viscosa de alginato de sodio se convierte en una esfera translúcida y semirígida cuando entra en contacto con la solución de nitrato de calcio (concentración: 0.05M, volumen: 1800 mL). Las esferas quedan impregnadas de la solución de nitrato de calcio y se guardan en el frigorífico para más experimentos posteriores. Las esferas se vuelven rígidas y opacas con su maduración; se guardan durante toda la noche en la solución de nitrato de calcio para asegurarse la total penetración del calcio en las perlas. Cada perla contiene una media de 0.59 mg de alginato de sodio.

## 3. Procedimiento experimental

Las soluciones de boro se preparan con ácido bórico en agua destilada.

El pH de las soluciones se ajusta utilizando soluciones de ácido clorhídrico (0.1, 1M) y hidróxido de sodio (0.1, 1M).

Para la caracterización del alginato en polvo se preparan soluciones acuosas (50 mL) añadiendo una cantidad variable de alginato (0.01 hasta 0.02 g). Las muestras se analizan por absorción atómica.

En el caso de la caracterización de las perlas de alginato, se realiza una titulación que consiste en la preparación de soluciones acuosas (200 mL) añadiendo una cantidad variable de ácido clorhídrico 0.05M (0 mL a 70 mL) y enrasando hasta 200 mL con KCl 0.05M. Se añade una cantidad fija de adsorbente en forma de perlas (0.1g). Estas muestras se agitan (50 revoluciones por minuto) durante 3 días. Para calcular los protones que se han adsorbido se mide el pH antes y después de la agitación. Para completar la caracterización de las perlas es necesario sacar una alícuota (5 mL) de la solución de nitrato de calcio inicial y final que se utiliza en la fabricación de las perlas y analizar el Ca y Na por absorción atómica.

Para el estudio de la evolución del calcio, se preparan soluciones de boro (100 mL) con una concentración fija (200 mg/L), se ajustan las soluciones a diferentes pH (1-10), se añade una cantidad fija de alginato (0.2g). Se agitan durante 5 días (50 revoluciones por minuto) y se analiza el Ca por absorción atómica.

Para las isothermas de adsorción, se preparan soluciones acuosas de boro (100 mL) con una concentración variable (25 a 2000 mg/L), se ponen en contacto con la misma cantidad de adsorbente (0.2 g). Después de 5 días de agitación se analizan por absorción atómica. La capacidad de adsorción se obtiene con la ecuación del balance de masa, expresada en mg de boro g<sup>-1</sup> de alginato.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

donde  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) y  $C_f$  (mg L<sup>-1</sup>) representan la capacidad de adsorción y la concentración de boro en la solución al equilibrio, respectivamente;  $C_0$  es la concentración inicial (mg L<sup>-1</sup>),  $V$ (L) es el volumen de la solución y  $m$  (g) la masa de adsorbente.

El estudio de la cinética de adsorción se realiza por un procedimiento estándar. Un litro de solución de boro a un pH determinado se mezcla con una cantidad fija de adsorbente (1g) y se agita en un agitador múltiple a una velocidad determinada. Cada cierto tiempo se saca una alícuota (5 mL) y se analiza por absorción atómica. La velocidad de agitación (50, 100 y 200 revoluciones por minuto) y el pH (3, 6 y 9) depende del parámetro que se quiere observar.

Para la desorción, se preparan soluciones acuosas de boro (100 mL) a una concentración fija (1000 mg/L) con una cantidad fija de alginato (0.2 g), se agitan (50 revoluciones por minuto) durante 3 días y se analizan las muestras por absorción atómica. Con las perlas impregnadas de boro, se realiza la desorción, que consiste en la preparación de soluciones (100 mL) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M y 2M), HCl (1M y 2M) y NaOH (0.1M y 1M). Se añaden las perlas impregnadas y se agitan (50 revoluciones por minuto) durante 3 días. Posteriormente, se analizan por absorción atómica.

Para el estudio de la influencia de la cantidad inicial de alginato se realizan perlas a diferente concentración inicial de alginato (1.6%, 2.4% y 3.2%). Una cantidad fija (0.2 g) de estas perlas se añade a soluciones acuosas de boro (100 mL) a una concentración fija (1000 mg/L), se agitan (50

revoluciones por minuto) durante cuatro días, y se analizan las muestras por absorción atómica.

## 4. Modelos matemáticos

### 4.1 Isotherma de adsorción

El equilibrio se describe con las ecuaciones de las isothermas. Anteriores estudios muestran que los modelos de Langmuir y Freundlich son los mejores que se ajustan a los datos experimentales; seguidamente se utilizan las ecuaciones para el modelado de los resultados.

$$\text{Modelo Freundlich} \quad q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

$$\text{Modelo Langmuir} \quad q = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

donde  $q_{\max}$  es la capacidad máxima (mg g<sup>-1</sup>) y  $K_L$  es el coeficiente de afinidad (L mg<sup>-1</sup>),  $K_L$  es una medida directa de la intensidad de la adsorción, mientras que  $q$  (mg g<sup>-1</sup>) y  $C_{eq}$  (mg L<sup>-1</sup>) representa la capacidad de adsorción y la concentración de boro en la solución al equilibrio, respectivamente.  $K_F$  y  $n$  representan los coeficientes de Freundlich ( $n$ , adimensional;  $K_F$  mg<sup>1-1/n</sup> g<sup>-1</sup> l<sup>1/n</sup>).  $K_F$  es una constante para el sistema de adsorción.  $K_F$  puede ser definida como una coeficiente de adsorción o distribución y representa la cantidad de sustancia adsorbida en el adsorbente para una unidad de la concentración en el equilibrio ( $C_e=1$  mg g<sup>-1</sup>). El término  $1/n$ , presenta un rango entre 0 a 1, es una medida de la intensidad de adsorción o superficie heterogénea.

### 4.2 Cinética de adsorción

Las cinéticas son analizadas con los modelos pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Una forma lineal del modelo pseudo-primer orden fue descrita por Lagergren.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4)$$

donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g<sup>-1</sup>),  $q_t$  es la cantidad de adsorbato adsorbido por tiempo  $t$ (mg g<sup>-1</sup>), y  $K_1$  es la constante pseudo-primer orden (min<sup>-1</sup>)

Una forma lineal del modelo cinético pseudo-segundo orden fue representada por Ho.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (5)$$

donde  $K_2$  es la constante pseudo-segundo orden (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Caracterización del polímero

Analizando los datos obtenidos, se ha averiguado que el alginato en polvo presenta 4.1 mmoles -COOH disponibles/g alginato.

Llevando a cabo un estudio de los resultados obtenidos con la caracterización del alginato en forma de perlas tal y como se muestra en la figura 2, el punto donde se cumple  $[\text{COOH}] = [\text{COO}^-]$  es el punto de equivalencia, correspondiendo a  $\text{pH} = 7$ .

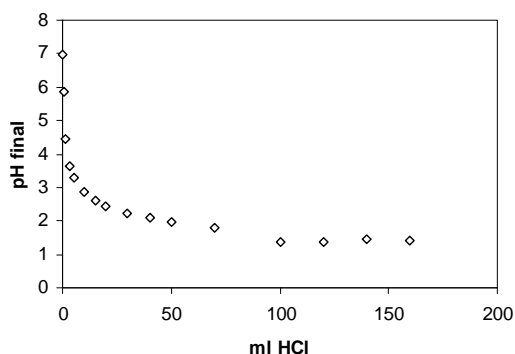


Figura 2: Punto de equivalencia

El sodio liberado durante la formación de la perla tiene un valor de 1.28 mmoles Na/g alginato, que son los grupos  $\text{COO}^-$  disponibles en la misma. Teniendo en cuenta los resultados anteriores se puede confirmar que para la formación de la perla se utilizan 2.82 mmoles de grupos  $\text{COO}^-$ .

En cuanto al Ca se ha observado que se libera mayor cantidad de calcio ( $2.95 \text{ mmoles Ca}^{+2}$ ) que los necesarios en la formación de la perla ( $1.41 \text{ mmoles Ca}^{+2}$ , teniendo en cuenta la estequiometría 1:2 con  $\text{COOH}$ ), esto significa que en el interior de la perla se encuentran iones libres de  $\text{Ca}^{+2}$  ( $1.54 \text{ mmoles Ca}^{+2}$  libres).

## 5.2 Evolución del Calcio

Observando la figura 3, se aprecia una disminución del calcio desprendido con el aumento del pH. Esto sucede porque a pH muy ácidos, en la solución existe una gran concentración de protones, de manera que se produce un gradiente del calcio hacia la solución, apreciándose un intercambio iónico entre estos dos iones. Con el mismo comportamiento, para pH básicos no existe este gradiente puesto que en la solución apenas se encuentran protones.

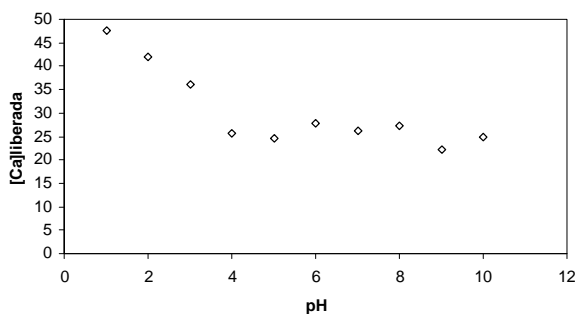


Figura 3: Evolución del calcio frente al pH

## 5.3 Isotermas de adsorción

### 5.3.1 Influencia del pH

Como se puede observar en la figura 4, el pH influye en la capacidad de adsorción de boro mediante las perlas de alginato de calcio.

A pH 3 la elevada concentración de  $\text{H}^+$  compite con la concentración de boro por los lugares a ocupar. A pH 6, al

no haber tantos  $\text{H}^+$  en la solución se adsorbe mayor cantidad de boro. A pH 9 el boro es fácilmente adsorbido, ya que no existe la competencia con los  $\text{H}^+$ .

En la Tabla 1 y 2 se muestran los valores de los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de boro mediante las perlas de alginato a diferente pH.

El parámetro  $K_L$  obtenido por la aplicación del modelo de Langmuir muestra la afinidad del boro por las perlas de alginato de calcio. Lo mismo ocurre con el parámetro  $n$  de Freundlich.

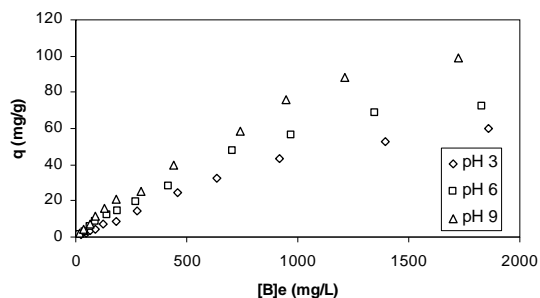


Figura 4: Influencia del pH en la adsorción del boro utilizando perlas de alginato de calcio como adsorbente

El parámetro MSR es más bajo para el modelo de Langmuir que para el modelo Freundlich. Por tanto, el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es la expresión matemática del modelo de Langmuir. Es posible concluir que la adsorción es prácticamente homogénea en las perlas de alginato de calcio.

Tabla 1: Parámetros del modelo de Langmuir

pH	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	MSR
3	121,8684	$5,53 \cdot 10^{-4}$	1,378798
6	136,7634	$6,87 \cdot 10^{-4}$	2,040535
9	199,3440	$6,02 \cdot 10^{-4}$	2,552037

Tabla 2: Parámetros del modelo de Freundlich

pH	$n$	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$ )	MSR
3	1,089	0,0758	5,332479
6	1,109	0,1003	6,235833
9	1,196	0,2333	5,853600

## 5.4 Cinéticas

### 5.4.1 Influencia de la velocidad

El efecto de la velocidad en la adsorción del boro se describe en la tabla 3 y 4 aplicando los modelos anteriormente descritos.

**Tabla 3:** Constantes cinéticas para el modelo pseudo-primer orden a diferentes velocidades

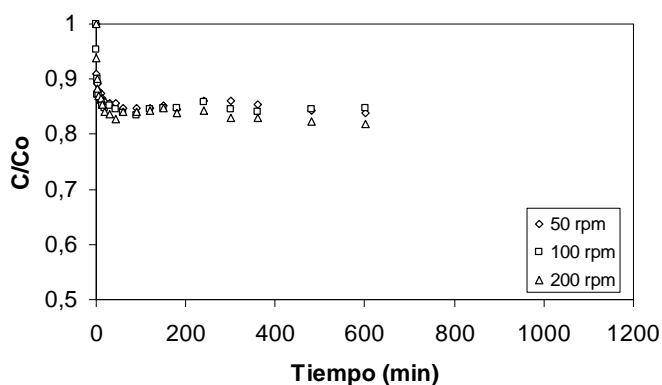
Velocidad (rpm)	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1 \cdot 10^{-4}$ (min <sup>-1</sup> )	$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R_3^2$
50	40,56	9,21	14,49	0,6918
100	45,39	9,21	24,09	0,7369
200	39,06	9,21	11,88	0,6198

**Tabla 4:** Constantes cinéticas para el modelo pseudo-segundo orden a diferentes velocidades

Velocidad (rpm)	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R_4^2$
50	40,56	8,22	40,98	0,9923
100	45,39	3,75	46,26	0,9778
200	39,06	22,1	39,21	0,9901

La relación de correlación ( $R_3^2$ ,  $R_4^2$ ) es más elevada para el modelo pseudo-segundo orden que para el modelo pseudo-primer orden. Por tanto, el modelo cinético que se ajusta a los datos experimentales es el pseudo-segundo orden. Se concluye que la adsorción es de tipo químico (quimisorción); se corrobora que la adsorción del boro mediante las perlas de alginato de calcio se produce por la formación de ésteres de boratos.

En la Figura 5 se observa que la velocidad no influye en la adsorción del puesto; todas las curvas presentan la misma tendencia.

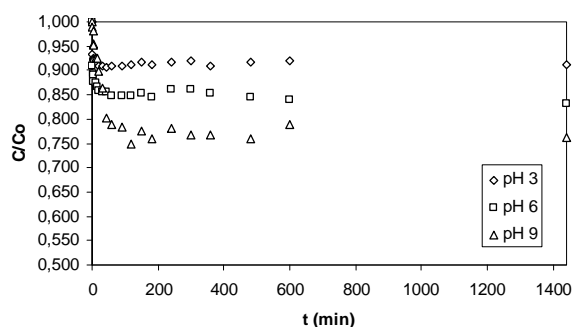


**Figura 5:** Influencia de la velocidad en la adsorción del boro

#### 5.4.2 Influencia del pH

El efecto del pH en la adsorción del boro por las perlas de alginato de calcio se muestra en la figura 6. La relación entre la concentración inicial y final disminuye con el pH.

En la Tabla 5 se observa un aumento de la relación de correlación cuando aumenta el pH.



**Figura 6:** Influencia del pH en la adsorción del boro con las perlas de alginato de calcio

**Tabla 5:** Constantes cinéticas a diferentes pH

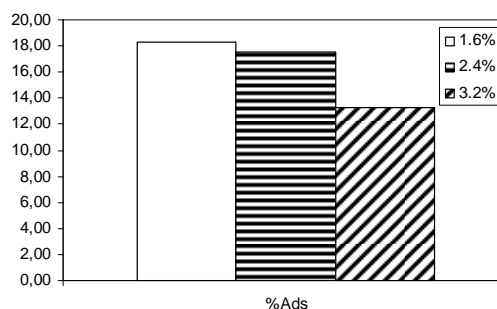
Velocidad (rpm)	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R_4^2$
3	22,47	11,1	22,78	0,9771
6	39,06	22,1	39,21	0,9901
9	54,40	13,91	54,65	0,9988

#### 5.5 Desorción

La desorción que se ha llevado a cabo en este estudio no muestra resultados satisfactorios, ya que solamente se ha conseguido extraer un 15% con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. Estudios realizados paralelamente acerca de la extracción del boro demuestran que el boro puede extraerse en un 80% utilizando 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanodiol.

#### 5.6 Influencia de la concentración inicial de alginato

Tal y como muestra la figura 7, las perlas con menor concentración de alginato presentan mayor capacidad de adsorción. La razón es que se necesitan más perlas para conseguir la misma cantidad de alginato, por lo tanto a mayor superficie aumenta la capacidad de adsorción.



**Figura 7:** Influencia de la concentración inicial del alginato

### 6. Conclusiones

Un estudio exhaustivo del adsorbente ha demostrado que en el alginato en polvo se encuentran disponibles 4.1 mmoles de -COO<sup>-</sup>, reduciéndose esta cantidad cuando se habla del polímero en forma de perlas (1.28 mmoles -COO<sup>-</sup>). Se ha averiguado que se encuentra calcio libre en el interior de la perla.

Se ha observado que la capacidad de adsorción del boro aumenta con el pH, siendo ésta de aproximadamente 200 mg de boro/g alginato a pH 9. A pH muy ácidos los protones se intercambian con el calcio, creándose un gradiente de iones calcio hacia la disolución que impide que el boro pueda acceder a los grupos hidroxilo para formar ésteres.

La modelización de las isotermas muestra que los resultados experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir. Basándose en las hipótesis que establece el modelo de Langmuir se puede llegar a la conclusión de que la adsorción del boro utilizando las perlas de alginato de calcio se produce superficialmente, siendo la adsorción de forma homogénea.

El estudio cinético demuestra que la velocidad de agitación no influye en la velocidad de adsorción del boro en el alginato de calcio, en cambio se puede observar que la velocidad de reacción cambia con el pH, ya que dependiendo del pH se encuentran diferentes especies en solución.

La aplicación de las ecuaciones cinéticas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden a los resultados experimentales evidencian claramente que los resultados experimentales se ajustan a la ecuación de pseudo-segundo orden, pudiendo afirmar que se trata de una quimisorción.

El mecanismo de adsorción propuesto para el boro es la reacción del boro en forma de ácido bórico o boratos con los grupos hidroxilo de los monómeros de alginato de sodio para formar ésteres, reacción de esterificación.

Los resultados obtenidos en el estudio de la desorción no han estado satisfactorios pudiéndose obtener solamente un 15% de recuperación cuando el eluente utilizado es  $H_2SO_4$  2M.

El estudio realizado de la adsorción con partículas a diferente concentración de alginato inicial demuestra, como era de esperar, que la adsorción aumenta al aumentar la superficie disponible.

## 7. Referencias

- [1] Malavé Acuña y Carreras Molina. Desempeño funcional del boro en las plantas. *Revista UDO Agrícola*, 2007, vol. 1, núm. 7, p. 1-14.
- [2] Malavé Acuña. Los suelos como fuente de boro para las plantas. *Revista UDO Agrícola*, 2005, vol. 1, núm. 5, p. 10-26.
- [3] Matsumoto Michiaki y Matsui Tomotsugu. Adsorption Mechanism of Boric Acid on Chitosan Resin Modified by Saccharides. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1999, vol. 32, núm. 2, p. 190-196.
- [4] Costa Novella, E. *Ingeniería química*. 4ª Edición. Madrid: Editorial Alambra, 1983. ISBN 84-205-0989-2.
- [5] Adkins, C J. *Termodinámica del equilibrio*, 4ª Edición. Barcelona: Editorial Reverté, 1997. ISBN 84-291-4145-6.
- [6] El-Rahman Abd [et al]. Modeling the sorption kinetics of cesium and strontium ions on zeolita A. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2006, vol. 7, núm. 2, p.21-27.

[7] Sygula, Agata [et al]. Biosorption of textile azo-dyes by chitosan: equilibrium and kinetic studies.