

## **Desarrollo de nano-esferas híbridas basadas en halloysita-alginato y su aplicación como adsorbentes de Cd (II).**

### **Development of hybrid nano-spheres based on halloysite-alginate and its application as adsorbents of Cd (II).**

**José A. Álvarez Álvarez<sup>1</sup>, Erika Padilla Ortega<sup>1</sup>, Raúl Ocampo Pérez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava Martínez #6 Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, México, <sup>1</sup>4441937753, [<sup>1</sup>a237694@alumnos.uaslp.mx](mailto:a237694@alumnos.uaslp.mx), [<sup>2</sup>erika.padilla@uaslp.mx](mailto:erika.padilla@uaslp.mx).

**Palabras Clave:** Adsorción, Alginato, Halloysita, Híbrido, Nano-esfera.

**Key words:** Adsorption, Alginate, Halloysite, Hybrid, Nano-sphere.

## **INTRODUCCIÓN**

Los nano-materiales híbridos son aquellos que están conformados por la unión de 2 o más materiales, donde por lo menos una de las dimensiones de uno de ellos se encuentra en la escala nano-métrica. El interés en el desarrollo de estos materiales ha ido creciendo en los últimos años, ya que la interacción a nivel nano-métrico resulta en la sinergia de alguna de las propiedades del nuevo material, además, combina las características intrínsecas de sus constituyentes (Meroni y Ardizzone, 2018). Gracias a estas ventajas, los materiales híbridos se han empleado en diferentes áreas como por ejemplo el tratamiento de aguas, específicamente en el proceso de adsorción, la cual es una operación unitaria superficial mediante la cual se remueven contaminantes presentes en el agua mediante el empleo de un material adsorbente. Entre los contaminantes que se encuentran presentes en el agua se destacan los metales pesados, ya que son tóxicos aún a bajas concentraciones, se acumulan en los seres vivos y no son biodegradables (Jaishankar y col., 2014). Por ende, se busca el desarrollo de nuevos materiales que sean capaces de remover estos contaminantes y además cumplan con las siguientes características: bajo costo, reutilizable, cinética rápida, alta disponibilidad, gran cantidad de sitios activos y lo más importante, gran capacidad de adsorción. En los materiales convencionales utilizados para la remoción de metales pesados se encuentra la halloysita la cual es una arcilla de origen natural de morfología tubular hueca que presenta rápida cinética de adsorción en la remoción de metales, por otro lado, encontramos los

polisacáridos como el alginato, el cual, es un biopolímero de origen natural presente en las algas marrones, este material es un poli-electrolito lo que lo convierte en un excelente candidato para la remoción de metales pesados.

Aprovechando las propiedades que presentan la halloysita y el alginato tales como bajo costo, abundancia, elevada disponibilidad y grupos funcionales afines para la adsorción de metales pesados, este trabajo tiene como objetivo sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente nano-esferas híbridas de alginato/halloysita y aplicarlos en la remoción de Cd (II) en solución acuosa. Investigar el efecto del pH y temperatura en la capacidad de las esferas híbridas para adsorber Cd(II), estudiar la reversibilidad del proceso de adsorción de Cd(II) y elucidar el mecanismo de adsorción.

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

*Síntesis de las nano-esferas.* Previo a la síntesis de las nano-esferas, se preparó la solución del bionano-material mediante el método de mezcla de soluciones asistida con ultrasonido. Por lo cual se preparó una solución de alginato de sodio al 2% W/V y se dispersó halloysita al 2% W/V. Las soluciones de alginato y halloysita fueron mezcladas adicionando lentamente el alginato a la halloysita junto con agitación constante y se sónico. La mezcla de ambas soluciones se realizó en diferentes proporciones con el objetivo de obtener diferente relación másica (50, 70, 80, 90 y 95 W/W) respecto al alginato y el resto de halloysita. Los materiales fueron etiquetados según la cantidad de alginato que presente, por ejemplo, el material que se sintetizó con 95% de alginato y 5% de halloysita se denominó Hy/Ag 95%. Las soluciones se mantuvieron aisladas y con agitación durante 3 días y con temperatura de 30 °C aproximadamente. La síntesis de las nano-esferas se realizó mediante el método de extrusión dirpping, donde la solución de bionano-material se goteó en CaCl<sub>2</sub> al 2% W/V con agitación magnética. Las esferas formadas se mantuvieron en la misma solución con agitación entre 12 y 24 horas y finalmente las esferas se lavaron con agua desionizada.

*Datos del equilibrio de adsorción.* Mediante un adsorbedor de lote se obtuvieron los datos de equilibrio de adsorción de los materiales de partida y las nano-esferas seleccionadas. Cierta masa de material fue puesta en contacto con diferentes soluciones de concentraciones iniciales conocidas (20 a 400 mg/L) de Cd (II). Los experimentos se mantuvieron en contacto durante 7 días a determinada temperatura y pH de la solución, posteriormente los experimentos eran agitados en un Shaker Orbital y finalmente eran sumergidos en un baño de temperatura constante. Transcurrido los 7 días, se tomaba muestra de la solución para llevarse a analizar mediante espectroscopia de absorbancia atómica. El efecto del pH se estudió a 3, 5 y 7 donde se mantuvo la temperatura y fuerza iónica de 25 °C y 0.01 N, respectivamente. El efecto de la temperatura se estudió a 25, 35 y 45 °C, con pH de 7 y fuerza iónica de 0.01 N. La reversibilidad del proceso se estudió en pH de 7-7, 7-3 y 3-3 esto en adsorción-desorción, respectivamente, a temperatura de 25 °C y fuerza iónica de 0.01 N.

*Caracterización.* Se estudió la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los materiales de partida, así como de los materiales híbridos. Mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se obtuvieron los infrarrojos de los materiales de partida, así como de las nano-esferas

sin y con Cd (II), con el objetivo de determinar las interacciones que ocurren entre los materiales de partida, así como del Cd (II) en los materiales (Espectrofotómetro Infrarrojo, Nicolet iS10). Finalmente se evaluó la carga superficial del material mediante el potencial Z (Zetámetro Zetasizer Nano SZ).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los espectros IR de los materiales de partida mostraron las bandas características correspondientes a los grupos funcionales de cada material, para el caso de la halloysita se observaron las bandas correspondientes a los grupos Si-O ( $1008\text{ cm}^{-1}$ ), Al-O ( $904\text{ cm}^{-1}$ ) así como las pertenecientes a los grupos OH ( $3685$  y  $3624\text{ cm}^{-1}$ ); en el alginato se observaron las bandas correspondientes a los grupos OH ( $3242\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{COO}^-$  ( $1548$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$ ) así como CH ( $2926\text{ cm}^{-1}$ ); en los nano-materiales se observaron las bandas correspondientes a los materiales de partida sin observar la presencia de una nueva banda, por lo que se descarta que la interacción entre ambos materiales sea por enlaces covalentes, sin embargo se observó un corrimiento en las bandas correspondientes en los grupos carboxílicos de los materiales híbridos lo que puede ser atribuido a interacciones débiles de tipo electrostático entre los materiales de partida. Al evaluar la CIC de los materiales de partida, así como de las nano-esferas seleccionadas, se observó que conforme aumentaba el contenido de alginato la CIC aumentaba, lo cual se atribuye a que la halloysita esta interactuando con los grupos carboxilo del alginato, como se observó en el IR, es decir está ocupando sitios de intercambio. Con el potencial Z se evaluó la carga superficial del material, se observó que las nano-esferas y los materiales de partida se encuentran cargados negativamente en un amplio rango de pH (3 a 12) además conforme aumentaba el contenido del alginato la carga superficial disminuía.

La capacidad de adsorción de los materiales de partida y las nano-esferas se evaluó a una concentración inicial de  $300\text{ mg/L}$  de Cd (II) donde se observó una baja capacidad de adsorción de la halloysita la cual mejoró en las nano-esferas con la presencia del alginato, favoreciéndola hasta 5 veces. Se demostró que la capacidad de adsorción de las nano-esferas no es proporcional a la cantidad de alginato presente en éstas. Los IR de las nano-esferas en presencia de Cd (II) no mostraron la aparición de una nueva banda, por lo que se puede deber a que la adsorción del Cd (II) sobre los materiales se lleva a cabo por atracciones electrostáticas débiles. El equilibrio de adsorción de Cd(II) fue interpretado por el modelo de Langmuir, con lo que se obtuvieron  $q_{\text{max}}$  de 9.2, 89.1, 103.6 y  $148.2\text{ mg/g}$  para los materiales con un contenido de 0, 50, 95 y 100 % W/W de alginato, respectivamente. El efecto del pH en la capacidad de adsorción de las nano-esferas mostro que a un aumento de pH de 7 y 5 no existe un efecto significativo en la capacidad para adsorber Cd(II), esto se atribuye a que el potencial Z de los materiales a pH de 4 y 9 no existe cambio significativo en la carga superficial del material, sin embargo, a pH de 3 la capacidad de adsorción disminuyó debido a que la carga superficial de los materiales también lo hizo. Con el efecto de temperatura se observó que conforme se aumenta la temperatura la capacidad de adsorción disminuye, lo que es característico de un proceso exotérmico, mediante la ecuación de Van't Hoff se calculó el calor de adsorción obteniendo valores de  $-20.9$  y  $-4.8\text{ KJ/mol}$  para los materiales con 50 y 95 % W/W de alginato. Con la reversibilidad del proceso donde obtuvo para el material Hy/Ag 50% la adsorción-desorción 7-3 y 3-3 el proceso es reversible, mientras que el material Hy/Ag 95%

únicamente es reversible en 3-3. A partir de los resultados obtenidos se puede decir que la adsorción de Cd (II) sobre los materiales se lleva a cabo mediante atracciones débiles, entre las que pudimos observar las atracciones electrostáticas, las cuales, juegan un papel importante en la remoción de Cd (II), sin embargo, al observar la elevada CIC de los materiales podemos inferir que el mecanismo de adsorción no solamente se lleva por fuerzas electrostáticas, sino que el mecanismo de adsorción es intercambio catiónico influenciado por fuerzas electrostáticas, en donde el Ca (II) presente en el material es intercambiado por el Cd (II) en la solución.

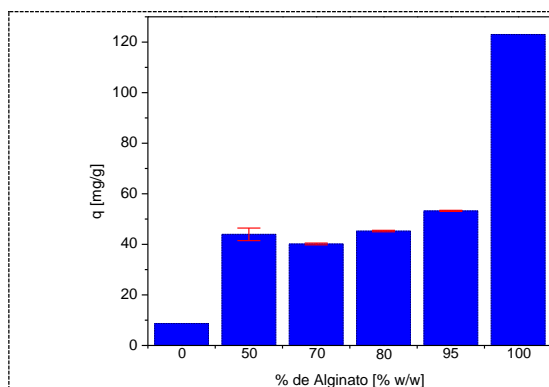


Figura 1. Efecto del contenido de alginato en la capacidad de adsorción, 300 mg/L Cd (II), pH 7 y 25 °C.

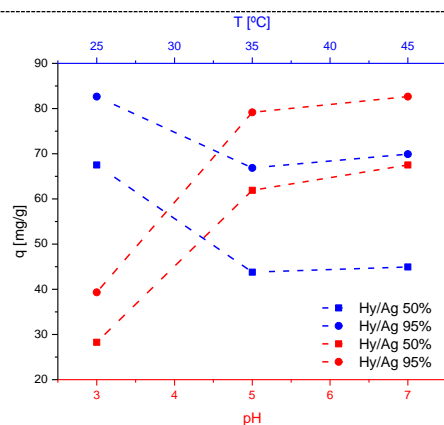


Figura 2. Efecto del pH y la T en la capacidad de adsorción a una Ce. de 120 mg/L de Cd (II).

## CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de las nano-esferas para remover compuestos tóxicos como Cd (II). Se demostró que las interacciones entre la halloysita y el alginato se llevan a cabo mediante interacciones electrostáticas. La remoción de Cd (II) sobre las nano-esferas se lleva a cabo por atracciones débiles de fisisorción, lo cual fue corroborado por el calor de adsorción calculado con la ecuación de Van't Hoff, el efecto de pH y la reversibilidad del proceso de adsorción, así, el mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre las nano-esferas es intercambio catiónico del Ca(II) de la superficie con el Cd(II) en solución, fuertemente influenciado por fuerzas electrostáticas.

## BIBLIOGRAFÍA

Jaishankar M.; Tseten T.; Anbalagan N.; Blessy B.; Krishnamurthy N. (2014); *Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals*. *Interdisciplinary Toxicology*. 7(2): 60–72.

Meroni D.; Ardizzone S. (2018); *Preparation and Application of Hybrid Nanomaterials*. *Nanomaterials* 8(11): 2–5.