

PRODUCCIÓN TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

RES-11

RESINAS DE TANINOS VEGETALES PARA LA REMOCIÓN DE METALES.

Martínez F., Olivares S., Torres J., Lima L., De La Rosa D., Sepúlveda C.*
Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares.
Ave. Salvador Allende y Luaces, Apto Postal 6163. Ciudad de la Habana, Cuba.
*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
C: P. 11049 - Cep 05422 - 970, S. Paulo, Brasil

RESUMEN.

En el trabajo se exponen los resultados obtenidos al utilizar resinas sintetizadas a partir de un residual de la industria de la madera para adsorber diferentes iones metálicos tóxicos de las aguas. La corteza de dos especies forestales cubanas se utiliza como material de partida para la síntesis de los sorbentes. Se estudian las condiciones de adsorción de Hg (II), U (VI), Cr(VI), Cd (II) y Cr(III) en dos resinas de taninos inmovilizados usando diferentes procesos. En todos los casos se seleccionó el pH de adsorción, observándose que para todas las especies metálicas: los máximos de adsorción se encuentran entre 5 y 7, con excepción del Cr (VI) cuyo máximo se encuentra a pH 2. Para los metales se determinó la capacidad de sorción. Se estudia la cinética de sorción y la influencia de diferentes iones presentes en las aguas. Los altos recobrados obtenidos para estos iones en aguas naturales permiten utilizar estas resinas tanto para remover los metales de las aguas, como para preconcentrar los mismos.

INTRODUCCIÓN.

Los metales pesados son un grupo de elementos clasificados dentro de la Convención de Ginebra como residuos tóxicos y peligrosos. Estas sustancias son usadas comúnmente en procesos tecnológicos como resultado de los cuales pasan al medio ambiente causando efectos dañinos al entorno y a la salud humana. Estos presentan gran poder de acumulación a lo largo de la cadena trófica y gran persistencia en el medio, lo que unido a su alta toxicidad hacen que sean consideradas sustancias altamente contaminantes.

El costo estimado para el recobrado de metales pesados de residuales industriales está en el orden de los billones de dólares. El uso de biomateriales, donde se incluyen preferentemente derivados de plantas y microorganismos, resulta ser una alternativa atractiva debido, principalmente al bajo costo de los mismos y a que son materiales renovables.

Entre los biomateriales más extensamente estudiados para la separación y concentración de metales pesados se encuentran las algas^{1,5}, los microorganismos^{6,9}, principalmente las bacterias, así como las hojas, raíces y corteza de diferentes especies de plantas¹⁰.

En particular la corteza de los árboles constituye un residual de la industria forestal, que potencialmente es una fuente importante para la remoción de metales pesados debido, entre otras causas, a la presencia de taninos vegetales, que son una mezcla de compuestos polihidroxifenólicos con una gran capacidad de formar quelatos con iones metálicos presentes en residuales contaminados. La corteza de varias especies forestales, tratada con formaldehído y sulfonada se ha utilizado con el objetivo de obtener resinas intercambiadoras para la adsorción de trazas metálicas^{11,12}.

La alta solubilidad de los taninos vegetales hace que para usarlos como sorbentes sea necesario inmovilizarlos. La inmovilización del ácido tánico sobre soportes como, fibras de rayón Bemberg, celulosa, agarosa, poliestireno y poli(vinil4,6-diamino-s-triazina) se ha reportado para la extracción de uranio de agua de mar^{13,14}. Resinas de taninos inmovilizados en quitina y celulosa fueron utilizadas en columnas para la adsorción de Th, Eu, Ce, Nd, demostrando la separación selectiva del torio a pH 5¹⁵. El método de injerto de taninos sobre polietileno mediante irradiación también se ha estudiado, empleándose en la adsorción de hierro¹⁶. Microesferas, obtenidas mediante el entrecruzamiento del tanino de mimosa con formaldehído en un medio de polibuteno se usan en columnas para la adsorción de los iones Cr(VI), Cu²⁺, Fe²⁺ y Cd²⁺^{17,19}.

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos al estudiar las propiedades adsorptivas de dos resinas sintetizadas mediante la inmovilización de taninos vegetales de especies forestales que crecen en

IPEN - DOC - 5075

Cuba. *Eucaliptus Saligna* Sm y *Lysiloma Latisiliqua* Las especies metálicas estudiadas fueron U (VI), Cd(II), Hg(II), Cr(VI) y Cr(III)

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de los sorbentes.

Resina de tanino de *Eucaliptus saligna* Sm. (ETS). El tanino de la especie *Eucaliptus Saligna* Sm se inmovilizó sobre celulosa esférica epoxiactivada. La celulosa esférica fue suministrada por el Instituto de Derivados de la Caña de Azúcar de Cuba. Esta se tamizó y se tomó la fracción de 0.16 -0.075 mm En la activación de la matriz se utilizó 1,2 -epoxi -3-cloropropano. El mecanismo de activación incluyó además, la interposición de 1,6-hexanodiamina como brazo espaciador. El extracto tánico se puso en contacto con la celulosa esférica epoxiactivada en un balón con una corriente de nitrógeno gaseoso durante 24 h a 40°C. con agitación constante. El sorbente obtenido se lavó con suficiente HCl diluido, agua destilada hasta neutralidad y se secó a temperatura ambiente.

Resina de tanino de *Lysiloma latisiliqua* B. (LTS). El tanino liofilizado de *Lysiloma latisiliqua* B. se inmovilizo por policondensación no lineal con formaldehído (p.a.) en medio agitado y ligeramente ácido, a una temperatura de 60 C. El medio de reacción fue un aceite inerte suministrado por el Centro de Investigaciones del Petróleo, Cuba. Después de transcurrido el tiempo de reacción se decanto la solución, la resina esférica obtenida se lavó varias veces con xileno, se seco a 105 C y se tamizo, seleccionandose la francción de entre 0,01 y 0,315 mm.

Experimentos de sorción.

Los estudios de pH y cinética de sorción se realizaron en batch. La capacidad de la resina se determinó a los valores de pH y tiempos de contacto de máxima adsorción. Para la obtención de la misma se puso en contacto una fracción del sorbente con concentraciones variables de cada metal en estudio.

Para determinar los iones metálicos en solución se empleó la espectrofotometría visible con Arsenazo (III) para la determinación de uranio, voltametría diferencial de pulso para el análisis de Cd²⁺, y métodos radioquímicos para la determinación de Hg (II), Cr (VI) y Cr (III) usando ²⁰³Hg y ⁵¹Cr como trazadores radiactivos. Para los estudios de adsorción se determinó la concentración de los iones metálicos en solución, y se calculó el porciento de adsorción de cada ión por diferencia respecto a la concentración inicial.

Se estudió la influencia de cantidades variables de cloruro de sodio y de cationes Ca²⁺ en rangos de 200 a 3000 mg L⁻¹ y 20 a 100 mg L⁻¹ respectivamente, sobre la adsorción de los metales en estudio. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La tabla 1 muestra la capacidad de sorción de las diferentes especies estudiadas, obtenida al poner en contacto un exceso de metal con una cantidad determinada de resina. Para todos los elementos se observa una capacidad de sorción mayor para la resina LTS, posiblemente relacionada con la participación de mayor cantidad de grupos activos en la misma.

Tabla 1. Capacidad de sorción.

Especie	Resina	pH	Capacidad mmol g ⁻¹
U (VI)	ETS	5.5	0.142
U (VI)	LTS	5.5	0.147
Hg (II)	LTS	7	0.857
Hg (II)	ETS	7	0.453
Cr (VI)	LTS	2	0.576
Cr (VI)	ETS	2	0.519
Cr (III)	LTS	4	0.327
Cr (III)	ETS	4	0.186

En la figura 1 se observa, que para todos los metales estudiados la adsorción es dependiente del pH. Para las resinas ETS y LTS el comportamiento de los iones metálicos es bastante similar a pesar que los taninos utilizados pertenecen a dos especies vegetales distintas al igual que las formas de inmovilización. Sólo se observan pequeñas diferencias en la adsorción de los metales a bajos pH.

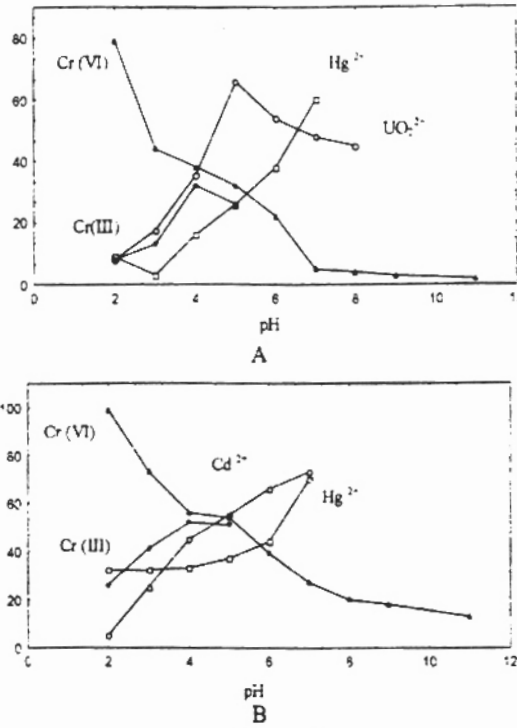


Figura 1. Adsorción de diferentes especies metálicas en A resina ETS, B resina LTS.

Concentraciones usadas en el experimento

Hg (II) (ETS)	167 mg.g ⁻¹ *
Hg (II) (LTS)	250 mg.g ⁻¹
U (VI)	50 mg.g ⁻¹
Cd (II)	20 mg.g ⁻¹
Cr (VI) , Cr(III)	33 mg.g ⁻¹

* mg de metal por g de resina

El comportamiento de la adsorción de los metales estudiados a diferentes pH es similar a los descritos por diferentes autores para la adsorción de estos metales en algas. Drake y Rayson los clasifican según su comportamiento en la adsorción a diferentes pH, en tres grupos fundamentales²⁰. El primero de estos incluye los metales que se adsorben a pH cercano a la neutralidad.

En el segundo grupo de la clasificación de Drake y Rayson se encuentran aquellos iones que tienen un comportamiento totalmente diferente al grupo I y donde los máximos de adsorción se encuentran a pH bajos, en este caso está el Cr(VI). Aunque estos autores plantean que la adsorción de estas especies podría estar relacionada con la ocurrencia de reacciones redox entre el sorbente y el ión, aun los mecanismos de sorción se desconocen.

En las algas se destaca un tercer grupo que estaría integrado por los metales que más fuertemente están ligados con la biomasa, destacándose aquí el Hg(II). Para este grupo la adsorción es independiente del pH. En el caso de las resinas de taninos, para el Hg(II), se observa un aumento de la adsorción con el pH, obteniéndose un máximo para pH 7. Sin embargo, para este catión la adsorción, al

igual que en las algas, resultó ser mucho mayor, en comparación con los demás iones que se estudiaron. Según Drake y Rayson existen en las algas un gran número de grupos funcionales que potencia la adsorción de los metales entre ellos se encuentran los que contienen no metales como nitrógeno y azufre.

Aunque la estructura exacta de los taninos que se emplearon en la síntesis de las resinas se desconoce, se sabe que el tanino de *Eucalyptus saligna* Sm está constituido por una mezcla de 60-70 % de hidrolizables y el resto condensados formados por proantocianidinas de origen resorcinólicos²¹. La parte hidrolizable está formada en su gran mayoría por oligoméricos complejos de diferentes tipos. El tanino de la especie *Lysiloma latisiliqua* B. clasifica dentro de los taninos condensados del tipo resorcinólico²¹ y a pesar de que pueden estar presente grupos carboxílicos y aminos, los grupos hidroxilos predominan en la estructura molecular del tanino. Por eso, es de esperar que estos grupos jueguen un papel importante en la adsorción del metal. Tomando en cuenta que los fenoles son ácidos extremadamente débiles y que su pK_a se encuentra entre 9 y 12 se puede esperar que un aumento del pH favorecería la formación del complejo, mientras que a bajos pH estos grupos estarían poco disociados y la adsorción sería pobre. Sin embargo, como se observa en la figura 2B en la resina LTS a pH bajos la adsorción tanto de Hg (II) como de Cr (III) es de alrededor de 40% lo que sugiere la participación en la adsorción de grupos más ácidos que los fenoles.

En la figura 2 se observan las curvas de la cinética de adsorción de los diferentes metales en las resinas tánicas, para la mayoría de los metales el comportamiento cinético es similar, delimitándose tres regiones, una fase inicial más rápida, otra de desaceleración y una última correspondiente a las condiciones de equilibrio. Este tipo de comportamiento es característico de materiales porosos donde participan en el intercambio, no solamente los grupos que están en la superficie sino aquellos que se encuentran en los poros y hacia donde la difusión del metal es más lenta.

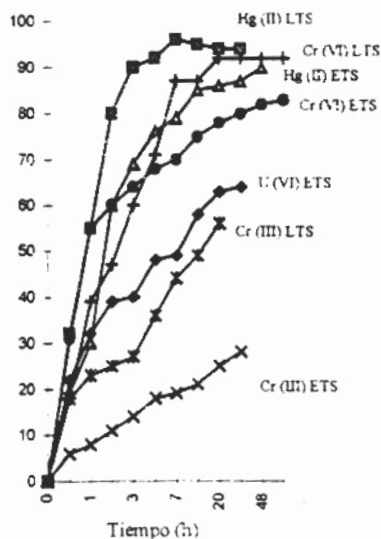


Figura 2. Cinética de sorción de los metales. La concentración inicial de los metales es similar a la figura 1

En el caso de los metales estudiados se observó, que mientras mayor son las capacidades de sorción de las resinas para cada metal, menor es el tiempo que demora en alcanzarse el equilibrio de sorción. Estos resultados se corresponden con los obtenidos por Tsezos²² usando el modelo cinético de transferencia de masa en la biomasa inmovilizada. Sin embargo, la adsorción en las resinas de taninos es lenta en comparación con la reportada para otros metales en biomasa donde los tiempos de equilibrio se logran entre 1-2 horas de contacto²⁰. Para la resina LTS, que tiene una mayor capacidad para todos

los metales. a las dos horas de contacto se adsorbe, para el mercurio un 80 %, para el Cr(VI) un 60 %, para el U(VI) un 40 % y para el Cr(III) un 11%.

Teniendo en cuenta que las concentraciones iniciales de los solutos empleadas en los experimentos de cinética fueron altas en relación con las concentraciones que normalmente se encuentran estos metales en las aguas residuales y que además, según el modelo de Tsezos una disminución de la concentración inicial traería un aumento de la cinética de sorción, es de esperar que el comportamiento cinético de las resinas de taninos no tenga una influencia en su uso en columnas para el tratamiento de aguas residuales.

En la figura 2 se observa que la adsorción del Cr^{3+} es más lenta que para los otros iones. Este comportamiento se debe, posiblemente, a que las velocidades de formación de los complejos de cromo (III) son muy bajas, lo que tiene una influencia negativa en la adsorción del catión. Como se observa, aún a las 24 horas no se logran las condiciones de equilibrio para este ión.

La presencia de concentraciones de NaCl en un rango entre 100 y 30000 mg L^{-1} provocan variaciones en la adsorción sólo para el Hg(II) donde se observa una disminución significativa de la adsorción para ambas resinas (Figura 3). El mercurio forma con los iones cloruro complejos de alta estabilidad (β entre 6-15) al aumentar la concentración de Cl^{-} los complejos con el metal compiten con los sitios activos de la resina.

En el caso del Cr(III) la presencia de NaCl en el rango de concentraciones señalado no produce variaciones significativas en la adsorción de este ión en ninguna de las dos resinas en estudio. Este comportamiento es debido a que los complejos de Cr(III) con los cloruros tienen constantes de estabilidad muy bajas ($\beta < 0.5$) y por consiguiente en presencia de estos iones incluso en altas concentraciones, el metal muestra preferencia por los grupos quelatantes de la resina. Esta cualidad es importante pues permite usar las resinas tanicas para la adsorción de cromo (III) incluso en agua de mar.

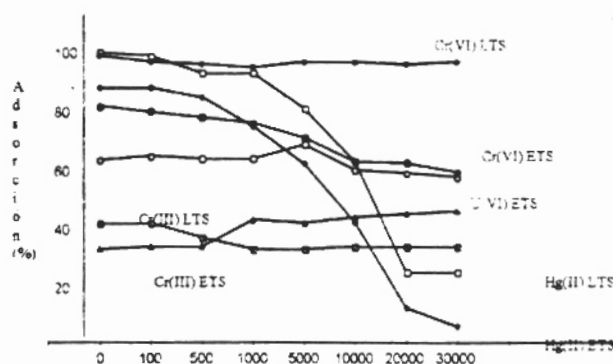


Figura 3. Influencia del NaCl en la adsorción de metales.

El Cr(VI) presenta un comportamiento diferente para cada una de las resinas. En la resina LTS al aumentar la concentración de NaCl no se observa ninguna variación en la adsorción. Sin embargo, en la resina ETS a medida que aumenta la concentración de cloruro de sodio disminuye paulatinamente la adsorción de cromo (VI) hasta 10000 mg/L de NaCl donde un aumento en la concentración de la sal no conduce a una disminución significativa de la adsorción. Por otra parte el Cr(VI) a pH 2 se encuentra formando aniones poliatómicos uno de los mecanismos de adsorción puede ser a través del intercambio iónico. La disminución de la adsorción de Cr(VI) en presencia de NaCl pudiera estar relacionada con la concurrencia de los aniones de cromo (VI) con los cloruros en solución en los grupos aminos del brazo espaciador, la 1,6-hexanodiamina. Otra vía mediante la cual se introducen el Cr(VI) en la resina ETS está relacionada con su interacción con los taninos. La parte del Cr(VI) que se enlaza al tanino, al igual que en la resina LTS, al parecer no sufre afectación ninguna en presencia de NaCl.

Los estudios de adsorción realizados en presencia de Ca^{2+} en concentraciones entre 20 y 100 mg L^{-1} , como ión interferente, no mostraron una variación significativa de la adsorción en ninguno de los iones estudiados por lo que se puede afirmar que la adsorción de estos iones es selectiva en presencia del Ca^{2+} , lo cual resulta de gran interés debido a que este elemento se encuentra en grandes cantidades en las matrices acuosas. Los resultados obtenidos coinciden con los reportados por Drake y Rayson,²⁰ quienes manifestaron que el uso de biomateriales derivados de plantas tienen la ventaja de ser selectivos en presencia de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .

CONCLUSIONES

Es posible obtener resinas a partir de taninos vegetales con una alta capacidad de adsorción de iones metálicos presentes en aguas. El tipo de tanino empleado y el metal tiene una influencia importante en las características de la sorción.

BIBLIOGRAFIA

- 1 BARKLEY N.P, U.S. Env. Prot. Agency. Control Technology. 1991.
- 2 HOLAN Z.R., VOLESKY B. AND PRASETYO I., Biotech. and Bioeng., Vol. 41, pp 819-825, 1993.
- 3 KUYUCAK N. AND VOLESKY B., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 173-198, 1990.
- 4 MANN H., CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 93-138, 1990.
- 5 HAUG A., NELSON S., OMANG S., J. Env. Pollut., Vol. 7, pp. 179-192, 1974.
- 6 MULLEN D.C., WOLF D.C., et. al, Appl. Env. Microbiol., Vol.55, No.12, pp 3143-3149, 1989.
- 7 NAKAJIMA A. and SAKAGUCHI T., J. Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 38, pp. 574-578, 1993
- 8 NAKAJIMA A., HORIKOSHI T. and SAKAGUCHI T., J. Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 12, pp. 76-83, 1981.
- 9 NAKAJIMA A., HORIKOSHI T. and SAKAGUCHI T., J. Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 16, pp. 88-91, 1982.
- 10 VERMA N., REHAL R., RAO A., Intern. J. Environmental Studies, Vol. 43, pp 151 -155, 1993
- 11 MITRA N.C., BANERJEE R.S. and SARKAR A., J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 42, pp. 2499-2508, 1991.
- 12 DESHKAR A.M., BOKADE S.S. and DARA S.D., Water Res., Vol. 24, No. 8, pp. 1011-1016, 1990.
- 13 NAKAJIMA A. and SAKAGUCHI T., J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 47, pp 31-38, 1990.
- 14 SAKAGUCHI T. and NAKAJIMA A., Sep. Sci. Technol., Vol. 22, pp. 1609-1623, 1987
- 15 SANTANA J.L., OLIVARES S., et. al., Reporte CIEN, No. 6, 1996.
- 16 KIM N., SAITO K. and FURUSAKI S., J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 39, pp. 855-863, 1990
- 17 YAMAGUCHI H., HIGUCHI M. and SAKATA I., J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 45, pp. 1455-1462, 1992.
- 18 YAMAGUCHI H., HIGUCHI M. and SAKATA I., Mokuzai Gakkaishi, Vol. 37, No. 9, pp. 815-820, 1991.
- 19 YAMAGUCHI H., HIGUCHI M. and SAKATA I., Mokuzai Gakkaishi, Vol. 37, No. 10, pp. 942-949, 1991
- 20 DRAKE L. and RAYSON G. Analytical Chemistry No. 1 pp.22A-27A, 1996
- 21 MARTINEZ F., Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Técnicas, CNIC, Cuba, 1990.
- 22 TSEZOS M., and DEUTSCHMANN AKE A., J. Chem. Tech. Biotechnol., No 53, pp 1-12, 1992