

REMOCIÓN DE Cr (VI) DE AGUAS UTILIZANDO RESINAS DE TANINOS VEGETALES.

S. Olivares¹, L. Lima, F. Martínez, J. Torres, D. De La Rosa, C. Sepulveda¹. ^{JA} MONITA

Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares, Salvador Allende, y Luaces, Habana, Cuba.

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, C. P. 11049 -CEP 05422 - 970, S. Paulo, Brasil

ABSTRACT

Adsorption of Cr (VI) by two tannin sorbents is evaluated using radiotracers. Evaluation of sorption process shows that Cr (VI)- tannin molecule binding is the principal responsible for chromium adsorption. High sorption capacities were registered for both sorbents at pH 2. For *Eucalyptus Saligna* Sm sorbent (ETS) sorption capacity is 0.92 ± 0.03 mmol/g and for *Lysiloma latisiliqua* sorbent (LLS) is 3.8 ± 0.3 mmol/g. Influence of pH and temperature is examined. High sorption capacity is reported for LTS in sea and tap water samples. It represents 90 - 94 % of adsorption in distilled water.

INTRODUCCIÓN

El Cr (VI) es un importante contaminante del medio ambiente. Debido a su alto potencial de oxidación el Cr (VI) es tóxico y carcinógeno incluso a concentraciones bajas. Su poder carcinógeno está relacionado con reacciones irreversibles con el DNA. El Cr (III), a diferencia del Cr (VI), es esencial para la vida por participar en diversos procesos metabólicos. Debido a que el Cr (VI) se presenta como un oxianión, los métodos más utilizados para su recobrado son los de intercambio iónico [1] En los últimos años, para el recobrado de metales pesados tienen gran importancia los productos derivados de plantas. Uno de estos productos son los taninos vegetales que son polifenoles de gran masa molecular, que interaccionan con los metales formando quelatos [2]. Varios tipos de taninos se han estudiado como posibles adsorbentes de metales, sin embargo, su alta solubilidad en agua limita el empleo con estos fines.

En el presente trabajo se estudia la adsorción de Cr (VI) en las resinas de los taninos de dos especies vegetales que crecen en Cuba: el *Eucalyptus Saligna* Sm (ES) y el *Lysiloma latisiliqua* (LI) La efectividad del método de síntesis y los parámetros adsorptivos se estudian utilizando ⁵¹Cr como trazador. La facilidad que ofrecen los métodos de radiotrazadores permitió aumentar la eficiencia de los estudios.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de la resina de tanino de ES : El tanino de ES se inmovilizó sobre celulosa esférica epoxiactivada. 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 313 K con agitación. El sorbente obtenido (ETS) se lavó con suficiente HCl diluido y agua destilada.

Síntesis de la resina de LL(LLS): Los taninos de LL se inmovilizaron por entrecruzamiento con formaldehído en una vasija de reacción a 60 C con agitación controlada. Como medio de reacción se utilizó una solución de poliestireno en xileno con una viscosidad de 54 cP. Después de transcurrido el tiempo de reacción se decanto la solución, el producto obtenido se lavó varias veces con xileno.

Procedimiento de sorción: Para el estudio de la adsorción del cromo se empleó el ⁵¹Cr (T_{1/2}= 27.70 días) como trazador radiactivo (obtenido en el reactor del tipo IEA-R1 del Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Sao Paulo, Brasil). Las mediciones se efectuaron en un radiómetro monocanal acoplado a un detector de NaCl(Tl) de tipo pozo.

Los experimentos estáticos se realizaron de la siguiente forma: Diferentes masas de la resina en estudio, se pusieron en contacto con 10 mL de la solución de Cr (VI) de concentración 100 mg/L durante un tiempo determinado con agitación constante a 298 K. De la solución sobrenadante se tomó una alícuota de 1 mL y se midió su actividad. La cantidad de Cr(VI) se calculó mediante la expresión:

PRODUÇÃO TECNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

IPEN-DOC-5101

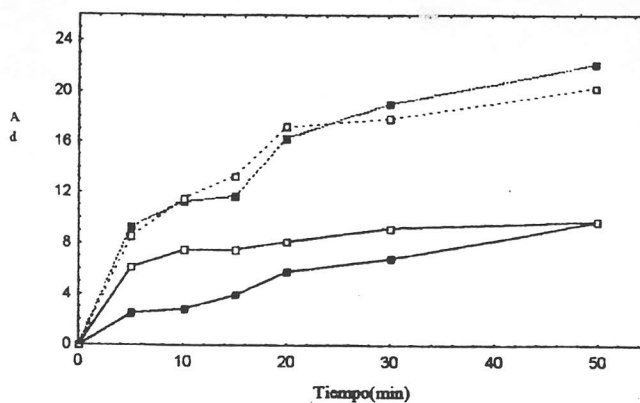


Fig.2 Cinética de sorción.

■ Cr (VI) LTS, △ Cr (VI) ETS , ___ 298 K, ---- 343 K,

La tabla 1 muestra los parámetros obtenidos al ajustar los resultados de los experimentos de equilibrio a la isoterma de Freundlich. Como se observa para el Cr(VI) en ambas resinas los exponentes de Freundlich se encuentran entre 0 y 1 lo que significa que la interacción es favorable. Así se explican los altos valores de capacidad que se obtienen para esta especie, comparables con las resinas comerciales de intercambio iónico

Tabla 1. Parámetros de la isoterma de Freundlich

Resina	K_F	α	γ^2	q_{max} (mmol/g)
LTS	8.69	0.680	0.894	3.8 ± 0.3
ETS	4.90	0.496	0.810	0.92 ± 0.09

En la tabla 2 se muestran los resultados de la adsorción de Cr (VI) por las resinas en muestras naturales. Como se observa, altos recobrados de Cr (VI) pueden obtenerse en aguas naturales para la resina LTS donde la influencia de la matriz no es significativa. Sólo se observa una disminución de la adsorción en aguas de río ya que estas contienen gran cantidad de sustancia orgánica que reacciona con el Cr (VI).

Tabla 2. Adsorción de Cr (VI) en muestras reales de agua.

Muestra de agua	Capac. de sorción (mg/ g) ETS	Capac. de sorción (mg/ g) LTS
Agua destilada	27.4 ± 0.3	30.9 ± 0.3
Agua de la pila	17.7 ± 0.2 (0.64)	28.9 ± 0.3 (0.94)
Agua de río	14.9 ± 0.1 (0.55)	24.6 ± 0.2 (0.80)
Agua de mar	17.6 ± 0.2 (0.64)	27.0 ± 0.3 (0.90)

Entre paréntesis ads. Cr (VI) en aguas reales/ ads. Cr (VI) en agua destilada.

REFERENCIAS

- [1] Sperling M., et al. Analytical Chemistry (1992) 64, 3101-3108.
- [2] Martínez F., Removal, characterization and industrial uses of vegetable tannin from bark of five forestry species that grow in Cuba, Ph D Dissertation, CNIC, Havana, 1989.
- [3] Naghmusht . M al. Analytica Chimica Acta 288(1994) 247-257.
- [4] Drake L., Rayson G, Anal. Chem.,1 (1996)22 A.

$$q = \frac{V \cdot (C_i - C_f)}{m_R} \quad (1)$$

donde: q es la adsorción del cromo (VI) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); V es el volumen de la solución puesta en contacto con la resina; m_R es la masa de la resina empleada (g); C_i es la concentración inicial de la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_f es la concentración final de la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Utilizando estos métodos en batch se estudió el pH de adsorción, la cinética, se construyó la isoterma de adsorción y se estudió la adsorción en muestras naturales..

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra que la adsorción de cromo (VI) en las resinas de taninos disminuye con el aumento del pH. El máximo de adsorción se encuentra a pH 2 y va disminuyendo hasta valores muy pequeños en el caso de la ETS. Para la resina LLS, la adsorción es significativa aún a altos valores de pH. Para el Cr (III) se observa un aumento de la adsorción con el aumento del pH hasta que se alcanzan los valores cercanos al pH de hidrólisis (4.05) a partir del cual la adsorción disminuye debido a la precipitación del catión. La aparición de un precipitado en las soluciones de cromo no permitió trabajar pH superiores.

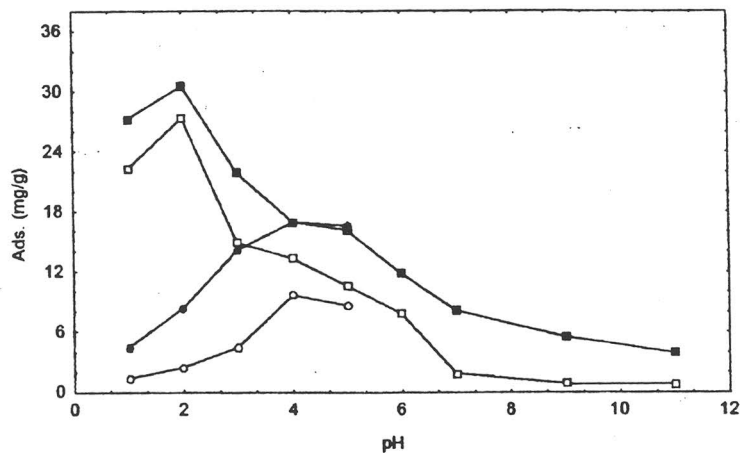


Fig.1 Influencia del pH en la adsorción
 □ ETS Cr (VI), + LLS Cr (VI), □ ETS Cr (III), ○ LLS Cr (III)

Debido a que las propiedades químicas de las distintas especies de cromo son diferentes es de esperar que las mismas se absorban a través de diferentes mecanismos. El Cr (III), al igual que otros cationes de transición, forma complejos con los hidroxilos adyacentes del tanino y de esta forma queda retenido en la resina. Sin embargo, debido a que a pH bajos los grupos hidroxilos no están lo suficientemente disociados (pK_a para catecoles es 9.48), la adsorción de los metales es baja a estos pH. Los valores de capacidad obtenidos para Cr (III) a pH bajos son similares a los reportados para otros metales a esos pH [3].

El comportamiento de la adsorción de Cr(VI) a pH bajos en las resinas de taninos es similar al reportado por [4] para la adsorción de esta especie en la biomasa. Teniendo en cuenta que el Cr(VI) es un oxidante fuerte y que este poder oxidante va disminuyendo con el aumento del pH, es posible especular que uno de los mecanismos de adsorción del ión esté relacionado con la ocurrencia de una reacción redox entre esta especie y los taninos.

La figura 2 muestra las cinéticas de adsorción para el Cr (VI) en ETS y LLS. Como se observa un aumento de la temperatura causa un aumento de la adsorción en ambas resinas.