

**REMOCIÓN DE MERCURIO DE AGUAS CON RESINAS DE EUCALYPTUS
SALIGNA SM INMOBILIZADO SOBRE CELULOSA ESFERICA**

S. OLIVARES, F. MARTINEZ, C. SEPULVEDA*, J. DOMINGUEZ

**INSTITUTO SUPERIOR DE CIENCIAS Y TECNOLOGIAS NUCLEARES
AVE. SALVADOR ALLENDE Y LUACES, CIUDAD DE LA HABANA, CUBA**

***INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES.
CP. 11049-CEP 05422-970, SAO PAULO, BRASIL**

El mercurio es un contaminante bien conocido, sin embargo, a pesar de las medidas tecnológicas que se han tomado para evitar su paso al medio ambiente, este elemento es aún el causante de muchos trastornos medioambientales, provocados por la mala gestión de los desechos en industrias como las de cloro-sosa, electrónica, pinturas, minería, etc[1].

Para el tratamiento y análisis de mercurio se han desarrollado muchos métodos que incluyen la extracción con solventes, electrodeposición, amalgamiento e intercambio iónico, sin embargo, los métodos de adsorción en algunos casos tienen más éxito debido a su rapidez, simplicidad y capacidad de obtener altos factores de concentración [2,3].

En los últimos años la tendencia en el tratamiento de los residuales industriales que contienen metales pesados ha estado dirigida a la búsqueda de materiales no convencionales para su uso en calidad de sorbentes. entre ellos: bioadsorbentes, residuales agrícolas y productos naturales. El empleo de los materiales mencionados hace más eficiente y económicamente factible el tratamiento de tales residuales [4 - 7].

Dentro de esta tendencia se enmarca el objetivo del presente trabajo relacionado con el estudio de la adsorción de mercurio desde medios acuosos sobre taninos de la especie *Eucalyptus Saligna* Sm.

Estos polifenoles naturales se comportan como agentes quelatantes utilizando para ello grupos hidroxilos adyacentes, que forman con el metal anillos de 5-miembros de alta estabilidad. La dificultad radica en que los taninos son solubles en agua por lo que para utilizarlos como sorbentes es necesario inmovilizarlos. En la bibliografía aparecen reportadas diversas técnicas de inmovilización de taninos, que se han empleado para adsorber uranio de agua de mar [8,9] y Cu (II), Cd(II) y Cr (VI) de medios acuosos [10] con resultados satisfactorios. Sin embargo, no existen datos sobre el comportamiento de mercurio (II) en estos sistemas.

En el trabajo los estudios de sorción se realizaron utilizando ^{203}Hg como radiotrazador lo que resulta ampliamente ventajoso tanto desde el punto de vista técnico como económico. La inmediatez en los resultados obtenidos, gracias precisamente, a la sencillez de la forma de medición permitió ganar en eficiencia y objetividad en la planificación del estudio de los parámetros sortivos de la resina tánica.

Symposium on Nuclear Radiation for the
development of Latin America, Veracruz, Mexico,
1.6 junio, 1996
IPEN-DOC-2907

Obtención del sorbente.

Estudios previos de sorción de mercurio sobre taninos de diferentes especies que crecen en Cuba demostraron que los taninos de *Eucalyptus Saligna* Sm poseen una gran capacidad para formar complejos con el mercurio (II). Estos taninos poseen más de un 60% de oligoméricos hidrolizables y el resto corresponde a proanthocianidas transconfiguradas [11].

La corteza del *Eucalyptus Saligna* Sm se pulverizó y tamizó a un tamaño de partícula de 0.350 mm, de ella se extrajeron los taninos por maceración, el extracto obtenido se concentró hasta obtener una solución de 15.6 ± 0.2 g / L. 400 mL de esta solución se puso en contacto con 20g de celulosa esférica epoxiactivada según [8], en un balón con una corriente de nitrógeno gaseoso durante 24 horas a 313 K con agitación. El sorbente así obtenido (ETS) se lavó con suficiente HCl diluido, agua destilada hasta neutralidad y se secó a temperatura ambiente.

A la resina obtenida se le realizó análisis químico multielemental utilizando el método de Análisis por Activación Neutrónica Relativo. Se pesaron varias porciones de la resina, se colocaron en bolsas de polietileno y se sellaron. Las muestras se irradiaron conjuntamente con patrones de los elementos de interés en el reactor de investigaciones IEA-R1 del Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Se realizaron dos tipos de irradiaciones, de dos minutos con un flujo de 10^{11} n/cm² s y de 30 minutos con un flujo de 10^{13} n/cm² s. Las mediciones se realizaron en un detector de Ge puro GEM 20190 acoplado a una tarjeta ORTEC 4K con resolución de 1.81 keV para el pico de 121.97 keV del Co-57 y de 2.28 keV para el pico de 1332.49 keV del Co-60.

Experimentos de sorción.

Los estudios de sorción se realizan utilizando ²⁰³Hg ($T_{1/2} = 46.6$ d), obtenido como producto de la reacción (n,γ) luego de irradiar Hg(NO₃)₂ en el reactor IEA-R1. A las soluciones de cloruro de mercurio (II) se le añadió determinada cantidad de trazador de manera de obtener una relación señal-fondo apropiada. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica.

Para los experimentos en "batch", 10 mL de la solución radiactiva se pusieron a agitar con cantidades predeterminadas de la resina a 297 K. Después de 24 horas de agitación se tomó una alícuota de 1 mL y se midió en un detector de NaI(Tl) de tipo pozo utilizando un radiómetro SR-7 de la Nuclear Enterprises.

La relación de sorción se calculó por la ecuación siguiente:

$$R = 1 - \frac{I - I_b}{I_0 - I_b} \quad (1)$$

donde I e I_0 son las velocidades de conteo de 1 mL de solución radiactiva antes y después del equilibrio (cps), I_b fondo (cps).

La capacidad de sorción q (mg/g) se calculó de la forma siguiente:

$$q = \frac{C_i \cdot V(1 - R)}{1000 \cdot m} \quad (\text{II})$$

donde C_i es la concentración inicial de Hg (II) en solución, V es el volumen de la solución en contacto con la resina (mL), R es la relación de adsorción y m la masa del sorbente (mg).

Los estudios de cinética se realizaron poniendo en contacto 0.06 g de sorbente con 10 mL de una solución radiactiva de 1000 mg/L a pH 7 con agitación constante. Una vez transcurrido determinado tiempo de contacto se tomaron alícuotas de las soluciones sobrenadantes y utilizando las ecuaciones I y II se calcularon la relación de adsorción y la capacidad para cada experimento.

Las isotermas de adsorción de determinaron poniendo en contacto 10 mL de la solución radiactiva de 1000 mg/L con diferentes masas (0.02 - 0.1g). Para estimar la capacidad de sorción máxima, las isotermas se ajustaron al modelo de sorción de Laugmuir siguiente:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_f}{(1 + b \cdot C_f)} \quad (\text{III})$$

donde b es la constante de Langmuir y C_f es la concentración de la solución en equilibrio.

Para evaluar la bondad del ajuste se utilizó la siguiente ecuación de Laugmuir linealizada:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot b} \quad (\text{IV})$$

El efecto del pH de la solución en equilibrio sobre la adsorción se estudió poniendo en contacto durante 24h a 297 K, 0.06 mg de sorbente con 10 mL de soluciones radiactivas de concentración 1000mg/L ajustadas con NaOH y HClO₄ al pH deseado. El estudio de la influencia de los iones Cl⁻ y Ca²⁺ se realizó variando las concentraciones de estos iones en las soluciones en equilibrio. El agua de mar se tomó de la costa norte de C. de la Habana, el agua potable directamente en el laboratorio.

Los experimentos dinámicos se realizaron en columna de cristal de 6x150 mm. La solución radiactiva de 5000 mg/L de Hg(II) se pasó por la columna con un flujo de 3.5 mL/min. El efluente se colectó periódicamente en fracciones de 1mL y se midió en el detector. El mercurio adsorbido se eluyó utilizando HCl 0.1 m/L.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis por activación se muestran en la tabla 1. Aquí se observa que en la resina purificada el mercurio se encuentra por debajo de los límites de detección del método

empleado. Otros metales pesados analizados como Cr y Zn también se encontraron por debajo del límite de detección. En el caso de los altos contenidos de cloro que se observan en la resina es evidente que son debido al proceso de purificación, donde se utiliza HCl diluido, por lo que para los experimentos de sorción, la resina se sometió a un exhaustivo lavado con agua destilada.

Tabla 1 Análisis por activación neutrónica del sorbente ETR.

Elemento	Núclido usado	T _{1/2}	E _γ (keV)	Concentración (μg/g)
Cu	Cu-66	5.1min	1039	17.± 2
Cl	Cl-38	37.29min	1642	3230±50
Hg	Hg-197	2.7d	192	<LD

La curva de cinética de sorción se muestra en la Fig.1 y se caracteriza por tener tres regiones: una fase inicial más rápida, una desaceleración y un plateau correspondiente a las condiciones de equilibrio, en la fase inicial de aproximadamente 2 horas se adsorbe el 75% de todo el mercurio (II) que es capaz de adsorberse. Este tipo de comportamiento es característico de materiales porosos donde participan en el intercambio, no solamente los grupos que están en la superficie del grano de celulosa, si no también aquellos que se encuentran en los poros de la celulosa esférica y hacia donde la difusión del metal es más lenta.

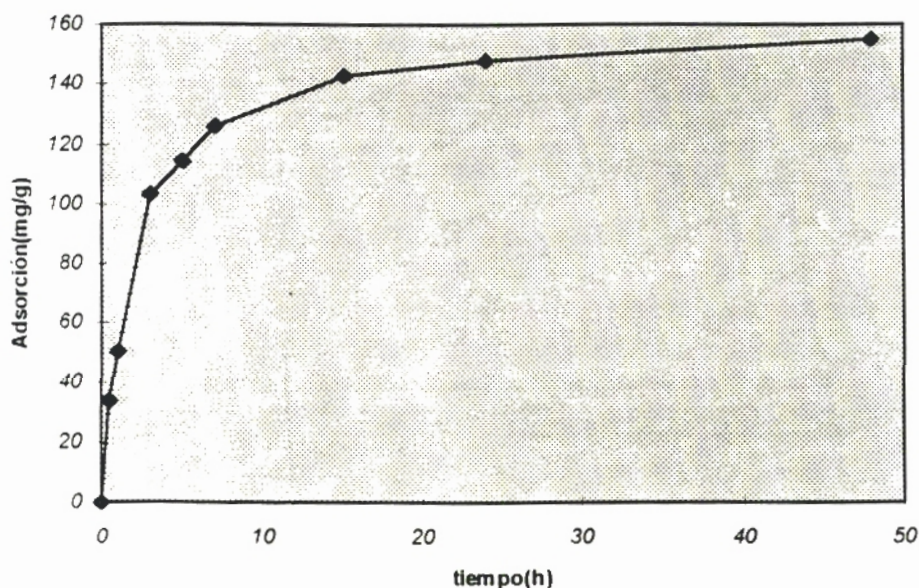


Fig. 1. Cinética de sorción de mercurio (II)
 m (ads.) = 0.06, pH 7, Conc. Hg (II)=1000mg/L

La influencia del pH sobre la adsorción de mercurio (II) se observa en la Fig.2. A pH bajos no se produce la sorción del metal en el sorbente, este resultado es de esperar si se tiene en cuenta que el mecanismo de sorción es a través de la formación de quelatos con los grupos catecoles del tanino [11]. Estos grupos tienen propiedades acídicas débiles por lo que a pH bajos la disociación de los mismos es baja así como la formación del quelato. A medida que aumenta el

pH se observa un aumento de la sorción alcanzándose un máximo a pH 7. A este pH se incrementa la tendencia del metal a hidrolizarse. Sin embargo, la formación de un complejo quelatante del metal con los hidroxilos adyacentes de los grupos fenólicos causan un incremento de la entropía del sistema y por lo tanto un aumento de la adsorción a este pH.

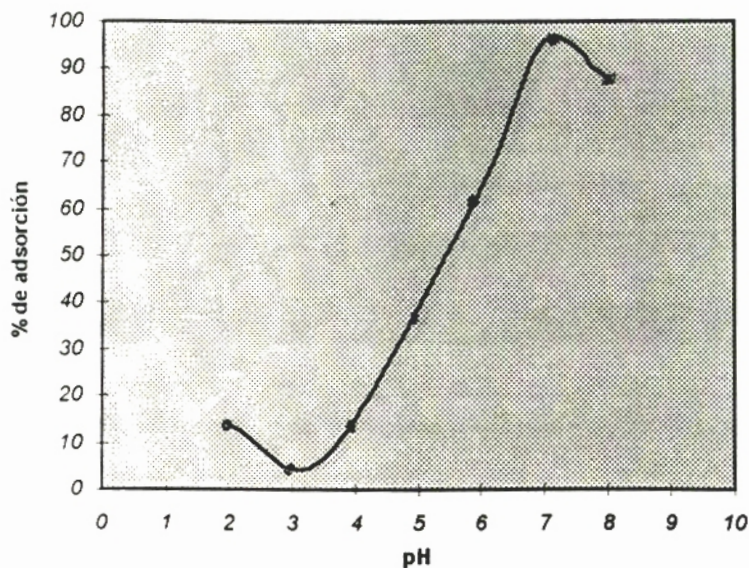


Fig. 2. Influencia del pH sobre la adsorción de mercurio (II)

En la tabla 2 se encuentran los parámetros de las isotermas de adsorción para agua destilada y agua potable. La capacidad de sorción de la resina en batch es de 1.22 mmol/g, que es la capacidad aceptable para las resinas quelatantes comerciales. En el agua potable hay una disminución de la capacidad debida probablemente a la competencia con iones presente en la misma. Sin embargo, es aún una capacidad relativamente alta.

Tabla 2 Parámetros de las isotermas de sorción.

muestra	q_{max} (mg/g)	Constante de Langmuir (b)	Coefficiente de correlacion (ec.IV)
Agua destilada	244 ± 20	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	0.9689
Agua potable	136 ± 5	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	0.9978

La Tabla 3 muestra la sorción de Hg (II) de diferentes medios acuosos. Cantidades de Ca^{2+} de hasta 100 $\mu g/L$ no ineterfieren en la sorción de Hg^{2+} Por otra parte, a medida que aumenta la concentración de NaCl disminuye rápidamente la adsorción. La alta estabilidad de los complejos clorurados del mercurio (II) ($\beta_1 = 6.74$, $\beta_2 = 13.22$, $\beta_3 = 14.1$, $\beta_4 = 15.1$) es un factor muy influyente en este caso. la elución del ión Hg^{2+} se produce debido a la formación de estos complejos. Esta situación explica la baja adsorción del catión en agua de mar, donde los contenidos promedios son mayores del 2.7%. Sin embargo, en agua potable sólo se reporta una disminución del 10%. lo que hace pensar en la posibilidad de utilizar esta resina para el recobrado de Hg (II) de este medio.

Tabla 3. Influencia del medio en la adsorción de mercurio (II).
masa de resina 0.06 g.

Solución	Concentración mg/L	pH	Sorción (mg/g)	Disminución de la sorción (%)
NaCl	200	7	145± 5	0
	500	7	139± 3	4
	1000	7	123± 3	15
	5000	7	108± 5	25
	10000	7	69± 3	52
	20000	7	19.0±0.1	86
	30000	7	9.0± 0.1	93
Agua destilada		7	144± 5	-
Agua potable		7	132± 4	9
Agua de mar		7,5	35± 2	76
Ca ²⁺	20	6	92 ±3	0
	40	6	95±4	0
	80	6	92±5	0
	100	6	93±2	0

La capacidad de sorción dinámica se halló a partir de la curva de ruptura de la Fig.3 . La capacidad de sorción efectiva para una relación I/I_0 del 50% fue de 74.46 mg/g de resina. Este resultado representa el 30% de la capacidad estática obtenida.

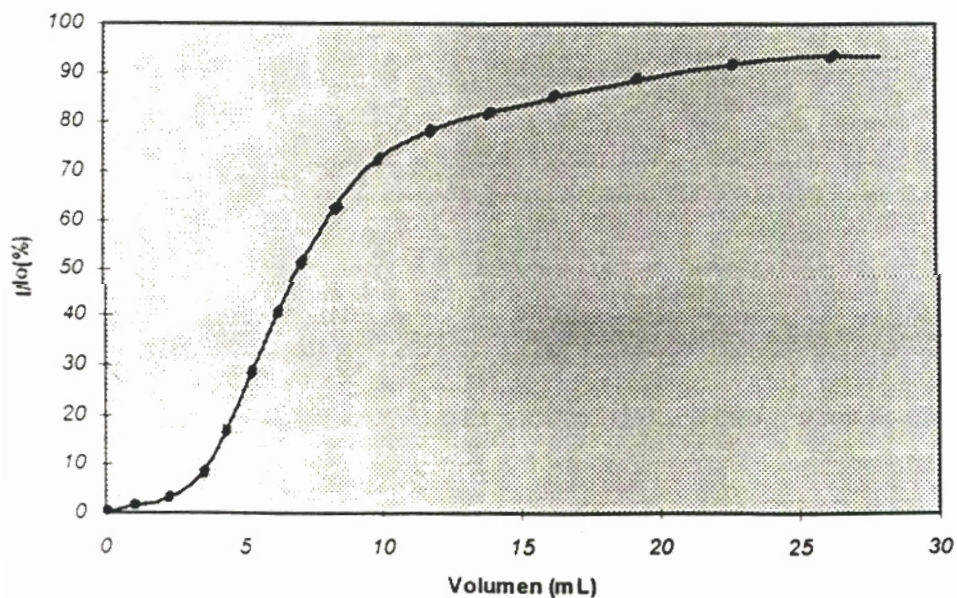


Fig. 3. Curva de ruptura

CONCLUSIONES

Los resultados alcanzados en el presente trabajo sugieren la posibilidad de utilizar este sorbente en el tratamiento y análisis de aguas contaminadas con Hg(II) que tengan contenidos de cloruros inferiores a 1000 mg/L.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la contribución de Deborah I.T.Fávaro en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Environmental Data Report, United Nations Environment Programme (1991) 405.
- [2] Terada K., Analytical Sciences, 7 (1991)187.
- [3] Mac Carthy P., Anal Chem, 67 (1995) 525R
- [4] Verma N., Rehal R., Rao A., Intern. J. Environmental Studies, 43 (1993) 151.
- [5] Holan Z., Volesky B., Prasetyo I., Biotech. and Bioengineering,41(1993) 819.
- [6] Barkley N., Emerging Technologies: BioRecovery Systems. Removal and recovery of metal ions from groundwater, EPA/540/590/005a (1990) 43.
- [7] Peniche C., Alvarez L., J. Applied Polymer Science,46 (1992) 1147.
- [8] Sakaguchi T., Nakajima A., Separation Science and Technology,40 (1987) 223.
- [9] Sakaguchi T., Nakajima A., Separation Science and Techn.,22 (1987)1609.
- [10] Yamaguchi H., Higuchi M., Journal of Applied Polymer Science, 45 (1992)1455
- [11] Martinez F. , Ph.D Thesis. CNIC, Havana,Cuba (1990).