

OBTENCIÓN DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA BASE CELULOSA PARA LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS.

Yelenys Hernández Corvo^{1*}, Eduardo Bordallo López¹, Vivian León Fernández¹, Yuri Aguilera Corrales²

1) Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), Planta de Bioprocesos calle 7 # 604 / 4 y 6 CP 33500, Pablo Noriega, Quivicán, Mayabeque, Cuba. Correo electrónico: yelenyshernandez@gmail.com

2) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC) Ave Salvador Allende y Luaces, La Habana, Cuba.

Recibido: Noviembre 2013; Aceptado: Enero 2014

RESUMEN

En el trabajo se obtiene carboximetil celulosa esférica (CM-CELEF) a partir de una solución de xantogenato de celulosa y su posterior carboximetilación y entrecruzamiento. El producto se caracterizó por microscopía electrónica observándose la forma de las partículas y por FTIR, donde aparecen las bandas características de este producto. El rango de pH de trabajo es 4,5-8 y la capacidad de intercambio de 1,6 meq/g. Se realiza un estudio para su utilización como resina de Intercambio Iónico, exponiéndose los resultados de adsorción del Cr(VI) y el Cd(II) en condiciones estáticas, mostrando la influencia del pH y de los grupos funcionales sobre la adsorción, así como el estudio cinético y la isoterma de adsorción para estos mismos metales.

Palabras Claves: Celulosa, CM-CELEF, adsorción, metales pesados.

ABSTRACT

In this paper is presented the obtainment of spherical carboxymethyl cellulose (CM-CELEF) from a cellulose xanthogenate solution and its subsequent carboxymethylation and crosslinking. The final product is characterized by electronic microscopy and FT-IR. It is showed the particles shape and the specific bands of both products. The pH working range is between 4.5 and 8 and exchange capacity of 1,6 meq/g. The material obtained by this procedure was studied for using it as an ion exchange resin, by showing the results on adsorption of Cr(VI) and Cd(II) in static conditions. The influence of pH, functional groups, kinetic and the adsorption isotherm were also studied for these same metals.

Keywords: Cellulose, CM-CELEF, adsorption, heavy metals.

INTRODUCCIÓN

El vertido de los residuos líquidos industriales con elevadas concentraciones de metales pesados constituye un problema a nivel global, provocando la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas del planeta [1]. La industria metalúrgica, la de pulpa y papel y refinación de petróleo, vierten residuos que en la mayoría de los casos no son biodegradables ni química ni biológicamente por la naturaleza [2]. Los metales pesados generalmente son muy tóxicos incluso a bajas concentraciones, provocando diversas enfermedades y trastornos en los organismos. Surge así la necesidad de reducir su concentración en las aguas utilizadas en los procesos industriales antes de su descarga al medio ambiente. En este marco, la búsqueda de materiales y técnicas eficaces destinadas a la remoción de metales pesados en residuales, constituye una tarea de singular importancia [3-5].

Por la importancia de lo antes expuesto diferentes autores se han dedicado al estudio de matrices poliméricas con estos fines. En este sentido, *Katime y colaboradores* [6] han liderado investigaciones en este campo sintetizando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos

(derivados de acrilamida, ácido acrílico, maléico, entre otros), estudiando el grado de hinchamiento, variación de la composición, el pH y la capacidad de absorción de iones metálicos en soluciones de sulfato de cobre, obteniéndose buenos resultados en cuanto a la absorción de iones cobre. Asimismo han estudiado *Rodríguez y Katime* [7] la captación de diferentes iones metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) en matrices similares. En otros estudios *Katime* [8] se ha reportado el hinchamiento de los hidrogeles a partir de ácido acrílico y ácido itacónico en soluciones de sales sulfatadas, demostrando la potencial capacidad de los mismos para absorber iones metálicos. Recientemente *Katime* [9] estudió con mayor profundidad la síntesis de los hidrogeles y probó la absorción de diferentes cationes metálicos presentes en aguas residuales contaminadas provenientes de una industria automotriz. Los resultados muestran la efectividad del material en la reducción de las concentraciones de los iones metálicos presentes en el agua residual inicial.

Otros materiales poliméricos como las matrices para intercambio iónico han sido objeto de interés de muchos grupos de investigación [10, 11]. Entre las más utilizadas se encuentra la celulosa por su naturaleza hidrófila, su disponibilidad comercial, versatilidad y posibilidad de reutilización [12, 13].

En el presente trabajo se realiza la síntesis y caracterización de la carboximetil celulosa en forma esférica a partir de una solución de xantogenato de celulosa, con la finalidad de ser utilizada para la remoción de metales pesados en aguas residuales. La CM-CELEF entrecruzada se caracterizó por microscopía electrónica y espectroscopía FTIR, se determinaron algunas de sus propiedades físicas: tamaño de partículas, porosidad, retención de agua y volumen de sedimentación. A este intercambiador se le determinó la C_i , así como su rango de pH de trabajo. Se exponen los resultados de la capacidad de adsorción de la resina para el Cr(VI) y el Cd(II) en condiciones estáticas, mostrando la influencia del pH y de los grupos funcionales, así como el estudio cinético y la isoterma de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizaron agitadores mecánico y magnético, reactor de vidrio, microscopio electrónico de barrido *Philips* de la serie XL-20, espectrofotómetro FTIR *Bruker* IFS60v, pHmetro *Cyber Scan Eutech* RS-32. La determinación del contenido de Cr (VI) y el Cd (II), se realizó mediante el uso de la espectrometría de absorción atómica con llama, horno de grafito y horno de cuarzo, marca *Shimadzu*, de procedencia japonesa. Para la síntesis de la carboximetil celulosa esférica y los posteriores análisis se utilizó bisulfuro de carbono, epiclorhidrina, ácido oléico, ácido

monocloroacético, todos de la firma *Riedel-de Haën* (Alemania) e hidróxido de sodio; *BDH* (Inglaterra). Los demás reactivos utilizados son de las firmas mencionadas anteriormente.

Síntesis de la CELEF. La disolución de la celulosa se realizó siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [14], con un contenido de celulosa en viscosa de 7%.

Para la obtención de la CELEF a partir de la viscosa se siguió el procedimiento descrito en la referencia [15].

Síntesis de la CM-CELEF. El intercambiador catiónico CM-CELEF fue obtenido dispersando una masa de CELEF en 2-propanol, a la que se le añadió lentamente con agitación un volumen de disolución de NaOH. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió epíclorhidrina y ácido monocloroacético disuelto en 2-propanol. Se elevó la temperatura hasta 70°C y se mantuvo bajo estas condiciones durante 60 minutos. Se adicionó HCl hasta pH ácido, se lavó con agua desmineralizada hasta neutralidad y se conservó en etanol al 20%.

Caracterización de la CM-CELEF. Para la microscopía electrónica se tomó una muestra del producto seco y se fijó sobre una cinta adhesiva sobre el porta-objetos. Posteriormente se trató con vapores de oro hasta lograr una capa superficial homogénea con un espesor del orden de los nanómetros. Luego, fue colocada al microscopio electrónico de barrido para obtener las imágenes.

Se determinó la porosidad, volumen de sedimentación y retención de agua [14], el espectro FT-IR se realizó en pastillas de KBr desde 3.500–600 cm⁻¹ para encontrar las bandas características de la CM-CELEF.

La capacidad de intercambio para ión pequeño (C_i) se determinó mediante una valoración por retroceso siguiendo la técnica reportada en [16].

Intervalo de pH de trabajo de la CM-CELEF. Una muestra del intercambiador fue valorado con NaOH 0,05 mol/L en KCl 1 mol/L con agitación constante, realizándose las correspondientes lecturas de pH a diferentes adiciones de NaOH.

Experimentos de adsorción. La cantidad de iones metálicos adsorbido por la CM-CELEF se calculó mediante la siguiente expresión [17]

$$q = \frac{V \cdot (c_i - c_f)}{m_r} \quad (1)$$

donde q es la adsorción del metal (mg/g), V el volumen de la solución puesta en contacto con la resina (L), m_R la masa de la resina empleada (g), C_i la concentración inicial de la solución (mg/L), y C_f la concentración final de la disolución (mg/L).

Estudio del pH de adsorción en batch. Dos soluciones de Cr(VI) con 100 ppm de concentración inicial se ajustaron a pH 2 y 6, respectivamente. Se tomaron alícuotas de 10 mL de

estas soluciones y se pusieron en contacto con 0,02; 0,04; 0,06 y 0,08 g de resina para ambos valores de pH durante 24 horas en constante agitación en una zaranda. Se tomaron alícuotas de la solución sobrenadante de 5 mL para su posterior análisis.

Estudio de la cinética de adsorción en batch. Se preparó una solución de Cd (II) de 100 ppm de concentración inicial de la cual se tomaron alícuotas de 10 mL para añadirlas a frascos de 20 mL de capacidad que contenían 0,04 g de CM-CELEF a pH 6. Se mantuvieron en contacto durante 0,5, 1, 3, 5, 7, 12, 24, y 48 horas, garantizando la agitación constante mediante el empleo de una zaranda. De la solución sobrenadante se tomaron alícuotas de 3 mL

Estudio de la isoterma de adsorción. Se tomaron alícuotas de 10 mL de una solución de Cd(II) de 100 ppm de concentración inicial que se pusieron en contacto con las masas de la resina en estudio, en este caso 0,02, 0,04, 0,06, y 0,08 g, a pH 6 y agitación constante durante 24 horas. Se tomó 5 mL de la solución sobrenadante. La isoterma de adsorción fue ajustada a la ecuación de *Langmuir* según la referencia [18].

En todos los estudios las alícuotas de las soluciones sobrenadantes se trasvasaron a recipientes de vidrio y se determinaron las concentraciones en solución por espectrometría de absorción atómica, tomando siempre alícuotas de 5 mL, como blanco, antes de que ocurriera el contacto con la resina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización del intercambiador iónico CM-CELEF. En la Figura 1 se representa la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las partículas de CM-CELEF donde se muestra la forma esférica y la textura de la superficie. La reacción de carboximetilación no afectó estos parámetros en las partículas con respecto a la CELEF sin modificar.



Figura 1: Microfotografía obtenida por MEB de la CM-CELEF.

Las propiedades estudiadas del intercambiador iónico CM-CELEF, cuya capacidad de intercambio para ión pequeño fue 1,6 meq/g se reportan en la Tabla 1. Estas propiedades son similares a las reportadas en la literatura para resinas comerciales [19].

Tabla 1. Propiedades de la CM-CELEF.

<i>Propiedades</i>	<i>CM-CELEF</i>
Porosidad (%)	97,5
Vol. Sedimentación (mL/g)	29,2
Retención de agua (gH ₂ O/g)	21,2
Capacidad de intercambio meq/g	1,6
Forma física	esferas

El espectro FTIR que se representa en la Figura 2 posee las bandas de las vibraciones ν_{O-H} , ν_{C-H} y ν_{C-O} alrededor de los 3.500, 2.950 y $\sim 1.000\text{ cm}^{-1}$, características de los anillos de glucosa. La banda intensa que se observa en 1.728 cm^{-1} , corresponde a la $\nu_{C=O}$ del grupo carboxilo del $-OCH_2COOH$, demostrando la efectividad del método de síntesis seguido.

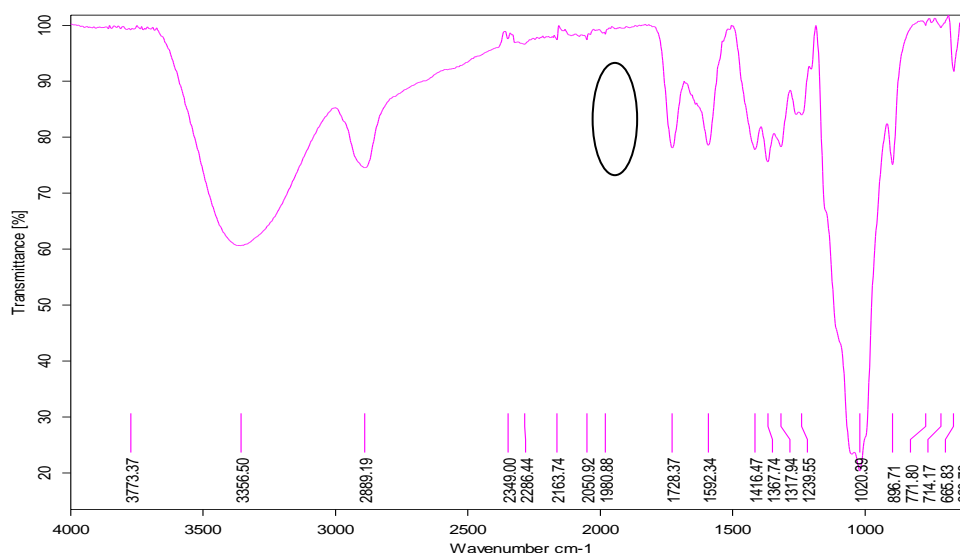


Figura 2. Espectro FT IR de la CM-CELEF.

Intervalo de pH de trabajo de la CM-CELEF. La curva de valoración de la CM-CELEF, Figura 3, se corresponde con una resina de intercambio catiónico débil, donde se muestra un salto a valores de pH entre 4,5–8,0. En esta zona los grupos carboxilos se encuentran ionizados correspondiendo con el rango óptimo de trabajo, o sea, en este intervalo se espera que ocurra la

mayor adsorción. A valores de pH inferiores o superiores la resina tiene poca efectividad por no estar ionizada. Resultados comparables se pueden encontrar en el trabajo de Puspá [11], donde se reporta que la mayor adsorción de metales en una resina similar a la nuestra, ocurre a pH entre 4 y 6.

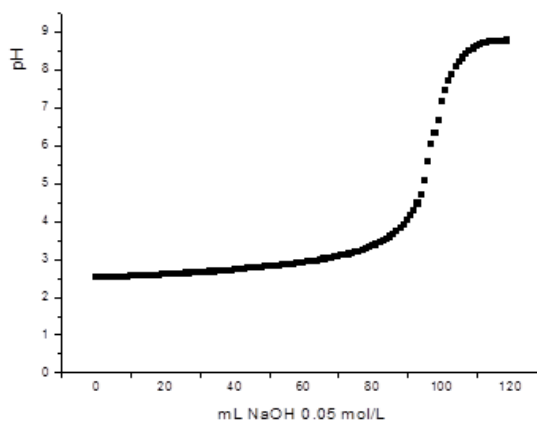


Figura 3. Curva de valoración de la CM-CELEF con NaOH 0,05 M en KCl 1 M.

Análisis de los resultados de adsorción. En las Tablas 2, 3, y 4 se muestran los resultados de adsorción obtenidos.

Tabla 2. Adsorción de Cr(VI) en la CM-CELEF a pH 2.

<i>m</i> (CM-CELEF) g	<i>c</i> (Cr(VI)) en solución mg/L	<i>c</i> (Cr(VI)) adsorbido mg/g
Blanco	118,81	—
0,02	113,93	2,44
0,04	112,07	1,69
0,06	98,02	3,46
0,08	93,75	3,13

Tabla 3. Adsorción de Cr(VI) en la CM-CELEF a pH 6.

<i>m</i> (CM-CELEF) g	<i>c</i> (Cr(VI)) en solución mg/L	<i>c</i> (Cr(VI)) adsorbido mg/g
Blanco	107,32	—
0,02	63,92	21,7
0,04	22,36	21,2
0,06	8,39	16,5
0,08	1,36	13,2

Tabla 4. Adsorción de Cd(II) en la CM-CELEF a pH 6.

<i>m</i> (CM-CELEF) g	<i>c</i> (Cd(II)) en solución mg/L	<i>c</i> (Cd(II)) adsorbido mg/g
Blanco	74,21	—

0,02	24,39	24,91
0,04	6,01	17,05
0,06	0,50	12,85
0,08	0,32	9,24

Influencia del pH. Existe una gran dependencia entre la adsorción y el pH (Tablas 2 y 3), observándose para el Cr (VI) que la adsorción es mayor a pH 6. En este caso, para la CM-CELEF, la disociación de los grupos funcionales (carboximetilo) es más acentuada en el rango de pH entre 4,5 y 8 como se evidenció en la curva de valoración. La Tabla 4 muestra que la adsorción de Cd (II) a pH 6 presenta un comportamiento similar a la del Cr(VI) a este mismo valor de pH, por la misma causa. Esto coincide con estudios realizados Puspá [11], donde se plantea que para el Cd(II) el pH óptimo de adsorción en el bagazo de caña de azúcar modificado con grupos xantato es 5.

Influencia de grupos funcionales. Tomando como referencia que la celulosa esférica sin modificar adsorbe 2% de Cr (VI) [18], realizamos un análisis comparativo de cuánto aumenta la adsorción cuando se introduce un grupo funcional. En este caso la carboximetilación aumenta la adsorción en un 32% (Figura 4).

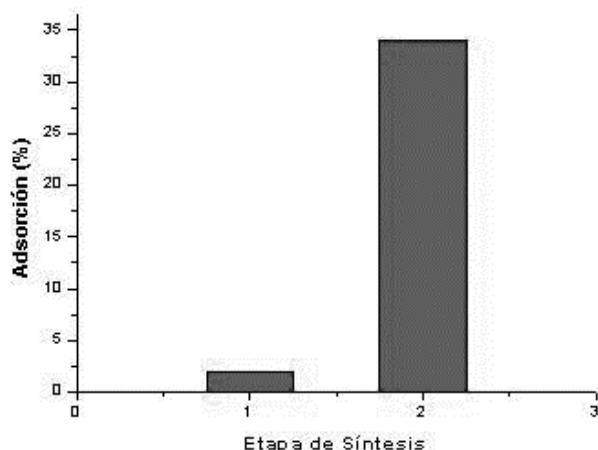


Figura 4. Adsorción de Cr(VI) de la CELEF (1) y la CM-CELEF (2).

Análisis de la cinética de adsorción. En la Figura 5 se observa la curva de la cinética de adsorción obtenida al estudiar el comportamiento de la adsorción de cadmio sobre la resina, en el transcurso del tiempo.

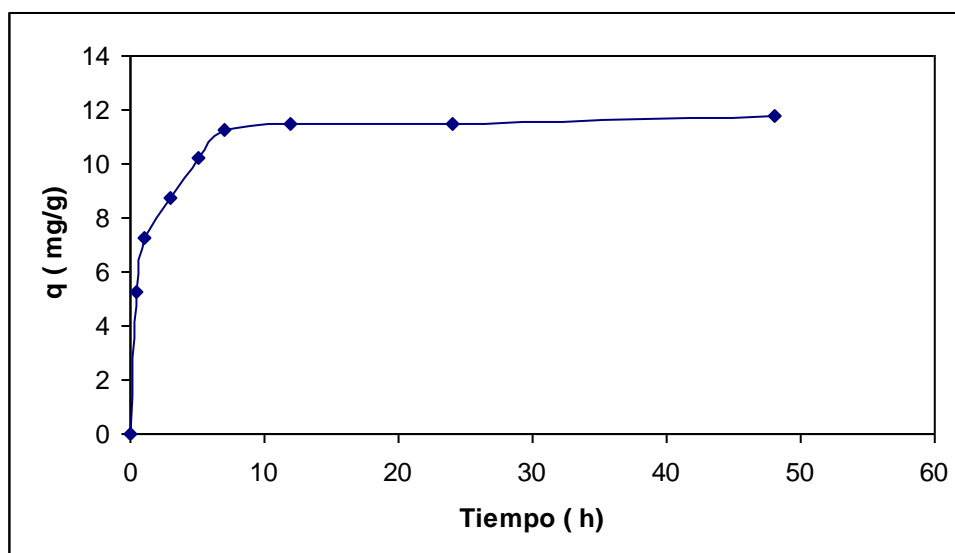


Figura 5. Cinética de adsorción del cadmio.

La curva se caracteriza por presentar tres regiones bien delimitadas, una fase inicial rápida, donde participan en el intercambio los grupos funcionales que se encuentran en la superficie, otra de adsorción más lenta, donde están involucrados no solo los de la superficie, sino también aquellos que se encuentran en los poros y hacia donde la difusión del metal es más lenta, y una última correspondiente a las condiciones de equilibrio. Este tipo de comportamiento es característico de materiales porosos [20].

Analizando la Figura 5 se puede decir que a las 5 horas de contacto ya se había logrado el 87% de la adsorción, comenzándose a observar el tiempo de equilibrio alrededor de las 7 horas de contacto.

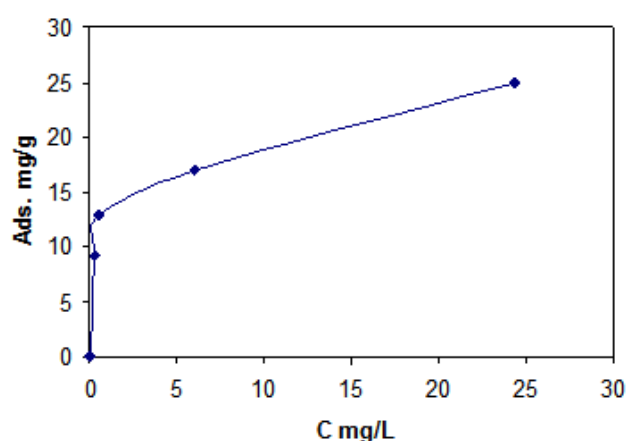


Figura 6. Isotherma de adsorción del cadmio.

Estudio de la isoterma de adsorción. Los resultados obtenidos en los experimentos de estudio de pH y cinética se tuvieron en cuenta para la construcción de la isoterma de adsorción. La Figura 6 muestra la isoterma de adsorción ajustada a la ecuación de *Langmuir*. En la misma se

observa un buen ajuste matemático basado en el modelo de *Langmuir*, lográndose un coeficiente de correlación de 0,998.

En la Figura 7 se puede observar la isoterma de adsorción linealizada, obtenida. La capacidad de adsorción máxima q_{\max} determinada como el límite superior para las concentraciones de cadmio estudiadas, según el modelo de *Langmuir*, resultó ser de 25,7 mg de Cd/g de resina. Este valor de capacidad resulta superior al valor obtenido por diferentes autores cuando han estudiado la adsorción de cadmio sobre otros sorbentes [13]. La constante de *Langmuir* b obtenida resultó ser 0,85.

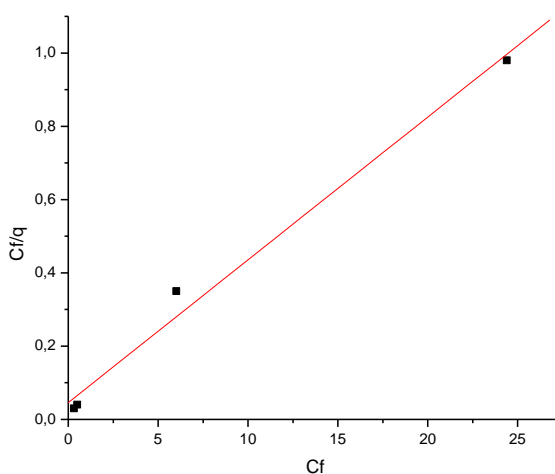


Figura 7. Isotherma de adsorción linealizada del cadmio sobre la resina.

CONCLUSIONES

Se obtuvo CM–CELEF con una capacidad de intercambio de 1,6 meq/g. Se realizaron los estudios de adsorción demostrándose que la mayor adsorción ocurre a valores de pH entre 4,5 y 8. La introducción del grupo carboximetilo en la CELEF aumentó la adsorción de Cr (VI) en un 32%. En el caso del Cd(II) el equilibrio se alcanza a las 7 horas de contacto con la resina. La capacidad máxima de adsorción obtenida fue de 25,7 mg de Cd/g de resina y la constante de *Langmuir* determinada fue de 0,85.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schinitman, N. *www.ecoportat.net* Metales Pesados Ambiente y Salud. 2004 revisado 10–11 (2011)
- [2] Inglezakis V, Loizidou M, Grigoropoulou H “Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite”, *Water Research J.*, **36** (11), 2784 (2002)
- [3] Kishore K, Xiaoguang M, Christodoulatos C, Veera M “Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk”, *J. Hazardous Materials*, **153** (3), 1222 (2008)
- [4] Dhir B, Kumar R. “Adsorption of Heavy Metals by *Salvinia* Biomass and Agricultural Residues”, *J. Environ. Res.*, **4** (3), 427 (2010)

- [5] Sousa F, Oliveira A, Ribeiro J, Keukeleire D, Nascimento R “Green coconuts shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology”, *J. Environmental Management*, **91**, 1634 (2010)
- [6] Rojas de Gascué B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lías J, Torres C, Katime I “Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre”, *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia* **30**(1), 74 (2007)
- [7] Rodríguez E, Katime I “Behavior of Acrylic Acid-Itaconic Acid Hydrogels in Swelling, Shrinking, and Uptakes of Some Metal Ions from Aqueous Solution”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**(2), 530 (2003)
- [8] Katime I, Rodríguez E. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. **A38** (5), 543 (2001)
- [9] Rojas de Gascué B, Ramírez M, Prin J.L, Lías J, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I “Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales”, *Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **30** (1), 28 (2010)
- [10] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E “Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial waste waters by ion-exchange method”, *Chemosphere*, **56**, 91 (2004)
- [11] Puspa L, Kedar N, Katsutosh I “Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse”, *Bioresource Technology* **101**, 2067 (2010)
- [12] Dao Zhou, Lina Zhang, Jinping Zhou, Shenlian Guo “Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution”, *J. Water Research*, **38** (11), 2643 (2004)
- [13] O’Connell D, Birkinshaw C, O’Dwyer T “Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review”, *Bioresource Technology*, **99**, 6709 (2008)
- [14] Quintela O, de la Guardia, Chang A “Preparación de celulosa esférica utilizando keroseno y ácido oléico como medio dispersante”, *Revista CENIC, Ciencias Químicas*, **21** (2), 152 (1990)
- [15] Hernández Y, León V, Bordallo E “Obtención de celulosa esférica, carboximetilación, entrecruzamiento e inmovilización de monoaminociclodextrina”, *Revista ICIDCA*, **45** (2), 49 (2011)
- [16] León V, Hernández R, Borges D en “Congreso Iberoamericano de Celulosa y Papel” España 2004
- [17] Adeogun A, Ofudje A, Idowu M, Kareem O “Equilibrium kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Mn(II) ions from aqueous solution by raw and acid treated corncob biomass”, *BioResources*, **6** (4), 1417 (2011)
- [18] Lima L, Olivares S, Martínez F, Torres J, De la Rosa D “Use of immobilized tannin adsorbent for removal of Cr(VI) from water”, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **231**, 35 (1998)
- [19] Pharmacia LKB Biotechnology “*Ion Exchange Chromatography. Principles and Methods*”, 3^a edition, 1991
- [20] Torres J “*Obtención y Caracterización de una resina esférica de taninos vegetales para la adsorción de metales pesados*”. Tesis para optar por el grado de Master en Radioquímica. Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Nucleares. La Habana, Cuba (1998).