

Elaboración de biosorbentes para la remoción de azul de metileno

A.M. Courrech Arias^{1*}, M.A. Pérez Cruz², Delia López Velázquez², Margarita Teutli León³

¹ Doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio s/n, 75000, Puebla, Puebla, México

² Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio s/n, 75000, Puebla, Puebla, México

³ Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio s/n, 75000, Puebla, Puebla, México

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

Se obtuvieron biosorbentes a partir de corteza de árboles del Estado de Puebla. Fueron elaborados mediante la metodología de Nakano para obtener una estructura en red tridimensional (tanigel) que permite emplearlos para remover colorantes catiónicos; la cinética de adsorción del azul de metileno fue estudiada durante 120 horas, consiguiendo el equilibrio a las 48 horas y alcanzando una capacidad de adsorción de 400 mg g⁻¹ aplicando el modelo cinético de pseudo-segundo orden. Los biosorbentes elaborados en este trabajo fueron caracterizados mediante FTIR identificando modos vibracionales característicos de los taninos condensados y tanigeles además al determinar la distribución de carga superficial se determinó el valor de pH 7 para su punto de carga cero.

Palabras clave: taninos, tanigel, adsorción, azul de metileno

Abstract

Biosorbents were obtained from bark of Puebla trees. Tannin gels elaborated by Nakano's methodology in order to obtain tridimensional network that allow to use it in cationic dye removal; methylene blue adsorption kinetics was studied during 120 hours and equilibrium was reached at 48 hours, maximum overtake for each tannin gel was 400 mg g⁻¹ by applying pseudo-second order model. It was necessary to study elaborated tannin gel by physicochemical methods as FTIR to identify characteristic vibrational bands in tannins and tannin gel. Surface charge distribution was determined and zero charge point come upon at 7.

Key words: tannins, tannin gel, adsorption, methylene blue

Introducción

Hoy en día existen diferentes métodos para la remoción de contaminantes, que pueden ser clasificados como físicos, químicos y biológicos. El proceso de adsorción, siendo un proceso físico, ha permitido en los últimos años el desarrollo de materiales bioadsorbentes con alta eficacia en la remoción sinérgica de contaminantes (colorantes, metales pesados y surfactantes), uno de los materiales que ha sido estudiado es el denominado tanigel, elaborado a partir de taninos condensados y formaldehído. Los taninos condensados son proantocianidinas y se encuentran en la naturaleza como polímeros conteniendo unidades monoméricas de polihidroxiflavones que son predominantes enlazadas a través de los enlaces interflavonoicos 4 → 6 o 4 → 8 [Porter, 1992]. La unidad monomérica más común que puede encontrarse en fuentes naturales es la catequina (Figura 1) donde se puede observar centros asimétricos en las posiciones 2 y 3 en el anillo C [Schofield, 2001], los sustituyentes R1 y R3 pueden ser OH o H, afectando la reactividad del tanino y definiendo la clase según el tipo y posición del sustituyente.

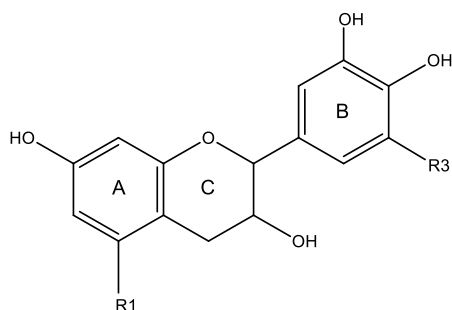


Figura 1. Unidad monomérica, catequina

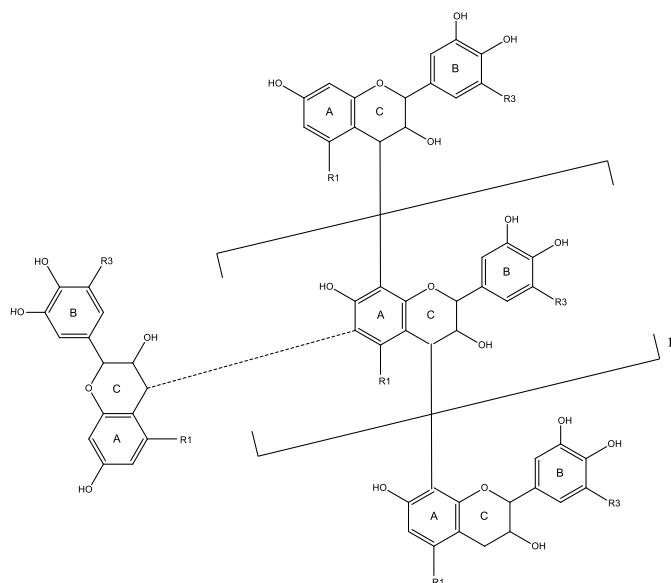


Figura 2. Estructura de un tanino condensado

La estructura de un tanino condensado [Schofield, 2001] se puede apreciar en la Figura 2. El formaldehído reacciona en medio ácido con los m-difenoles como (+)-catequina dando un precipitado por la formación del puentes de metileno entre los anillos A de dos o más moléculas de catequina. Esta reacción se denomina reacción de Stiasny y ha sido usada para la determinación de los taninos condensados en soluciones de extracto crudo [Scalbert, 1992].

Los anillos A de los taninos condensados poseen centros nucleofílicos, aquellos anillos A del tipo Resorcinol muestran mayor afinidad de reacción con el formaldehído [Pizzi, 2003], los anillos B (pirogallol o catecol) no son reactivos; los anillos A son los únicos reactivos (pH 4- 4.5) para formar una red entrecruzada. Durante la reacción de taninos condensados con el formaldehído pueden formarse puentes de metileno $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. El producto final es un material polimérico con rigidez e insoluble en agua, esto por la formación de redes tridimensionales entrecruzadas. La reacción propuesta ha sido reportada por Beltrán [Beltrán-Heredia y col., 2011] en la cual ocurre la formación de los puentes de metileno o metiléneter sucede en la posición libre C8 del anillo A.

Al obtener un material rígido como una resina, denominado por algunos autores como *tanigeles* [Bacelo y col., 2016] puede ser aplicado como adsorbente de colorantes, surfactantes y metales pesados [Nakano,

2001][Sánchez-Martín y col. 2011], obteniendo valores altos en capacidad de adsorción, Sánchez-Martín [Sánchez-Martín y col., 2010] reportan una capacidad de adsorción de un tanigel basado en Quebracho de aproximadamente de 483 mg g⁻¹ para el azul de metileno, otro tanigel elaborado en base *Caesalpinia spinosa* [Sánchez-Martín y col., 2011] alcanza 700 mg g⁻¹ influyendo la temperatura en el proceso de adsorción.

En este trabajo se presenta la caracterización fisicoquímica de tanigeles elaborados a partir de corteza de árboles endémicos del Estado de Puebla: mezquite (*Prosopis glandulosa*)-TGM, pino ocote (*Pinus montezumae*)-TGP y eucalipto (*Eucalyptus globulus*)-TGE. Los taninos condensados se extrajeron de las cortezas mencionadas para realizar la inmovilización mediante formaldehído en medio básico y obtener los tanigeles, siguiendo la metodología de Nakano [Nakano, 2001]. Se cuantificó la cantidad de taninos condensados y los tanigeles elaborados fueron analizados mediante técnicas FTIR y se determinó el punto de carga cero (PCC). Para determinar su capacidad de adsorción se realizaron pruebas de adsorción con la molécula modelo de azul de metileno y se determinó la capacidad máxima de adsorción.

Metodología

Materiales

Se utilizó corteza de árboles de las siguientes especies: mezquite (*Prosopis glandulosa*), pino ocote (*Pinus montezumae*) y eucalipto (*Eucalyptus globulus*). Los reactivos utilizados en la metodología fueron: hidróxido de sodio (NaOH, 99.98%, J.T. Baker), formaldehído al 37% (HCHO, J. T. Baker), bromuro de potasio- KBr (99 %, Merck), azul de metileno (Sigma-Aldrich) y agua desionizada.

Cuantificación de taninos condensados (Determinación del No. De Stiasny)

A partir de 25 g de corteza triturada en agua desionizada, se calentó hasta ebullición en reflujo por 1 hora. Se tomó una alícuota de 50 mL, se adicionaron 5 mL de HCl y 10 mL de formaldehído, se llevó a calentamiento y reflujo durante 30 minutos. Se filtró y secó durante una noche hasta peso constante. En otros 50 mL se determinaron los sólidos totales.

Extracción de taninos condensados

Se mezclaron 10 g de corteza triturada y tamizada en 60 mL de agua desionizada y se adicionó NaOH, se llevó a calentamiento a 90°C con reflujo por 1 hora. Después se filtró y se llevó a secado hasta peso constante.

Preparación de tanigeles

De acuerdo a Nakano [Nakano, 2001], por cada 5 g de extracto tánico se agregan 30 mL de NaOH 0.125 M, 32 mL de agua desionizada y el volumen adecuado de formaldehído. Se llevó a calentamiento a 90°C con reflujo aproximadamente 8 horas, obteniendo las muestras TGM, TGP y TGE de los extractos de las cortezas de mezquite, pino y eucalipto, respectivamente.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar los modos vibracionales característicos de los taninos así como de los tanigeles se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Varian Excalibur), haciendo una pastilla de KBr con la muestra a analizar.

Distribución de carga superficial o punto de carga cero (PCC)

A partir de una solución patrón de NaCl 0.1 M se prepararon 10 frascos con dicha solución para ajustar diferentes pH (de 2 a 11) y según fuera el caso se adicionó HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M. Después se tomaron 10 mL de cada uno de los frascos (con los pH ajustados) y se añadieron 10 mg de cada uno de los tanigeles. Se midió el pH final para obtener la concentración inicial y final de iones OH⁻ y H₃O⁺.

Estudios de adsorción de azul de metileno

Se llevó a cabo un estudio cinético de adsorción con una concentración inicial de 100 ppm de azul metileno (AM) en los tanigeles. Se consideraron diferentes tiempos hasta 120 horas, la medición de la concentración a los diferentes tiempos se determinó por duplicado a $\lambda=660$ nm, en un espectrofotómetro ThermoScientific Genesys. En el tiempo de equilibrio se determinaron las isotermas de adsorción.

Resultados y discusión

Cuantificación de taninos condensados

Al determinar el No. de Stiasny fue posible establecer la cantidad de taninos condensados en las cortezas consideradas para conocer la proporción de m-difenoles (anillo A) que reaccionan con el formaldehído formando puentes de metileno dando a lugar un material cuya estructura es una red tridimensional. En la Tabla 1 se reportan los resultados obtenidos y la corteza de mezquite tiene la mayor cantidad de m-difenoles por lo que después de inmovilizar los taninos condensados se obtendrá mayor rendimiento a partir de la corteza de mezquite, no obstante con los números de Stiasny obtenidos (>40) se puede establecer que cualquiera de las cortezas consideradas pueden emplearse para reaccionar con formaldehído [Rosales y col., 2002] y obtener los tanigeles.

Tabla 1. Resultados de la determinación del No. De Stiasny

Corteza	Extracto total, %	No. Stiasny	Taninos Condensados, %
Pino	4.805	43.60	2.055
Mezquite	18.653	73.76	13.760
Eucalipto	9.710	54.25	5.293

Extracción e inmovilización de taninos condensados

El método de extracción de taninos condensados fue simple ya que se empleó agua como solvente y se obtuvieron rendimientos variables (Tabla 2) para cada una de las cortezas de los árboles utilizados, esto se atribuye al número de anillos A del tipo resorcinol, ya que es mayor en la corteza de pino en comparación con mezquite y eucalipto.

Tabla 2. Rendimientos de extracción e inmovilización de taninos condensados

Corteza	% Rendimiento de Inmovilización	Identificación
Pino	90	TGP
Mezquite	80	TGM
Eucalipto	50	TGE

Después de la inmovilización de los taninos condensados se obtuvo el material rígido (tanigel), estable e insoluble en agua, se trituro y se tamizó para obtener un tamaño de partícula de 130 μm , se lavó con HNO_3 y agua desionizada para eliminar el exceso de NaOH no reaccionado.

Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier

En los espectros FTIR (Figura 3) fue posible identificar grupos funcionales característicos en los tanigeles. En cada uno de los tanigeles se observaron las mismas bandas: 3300 a 3200 cm^{-1} atribuida a la extensión del grupo $-\text{OH}$ (grupo fenólico) siendo en el TGP la banda más ancha y más intensa, mientras que en TGM se observa una banda pequeña en 3700 cm^{-1} que se asigna a la vibración de $-\text{OH}$, en 2900 cm^{-1} se nota una vibración de estiramiento de $-\text{CH}_2$ (metilenos), 1615.4–1591.3 cm^{-1} corresponde a la elongación del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ de aromáticos, 1386 cm^{-1} corresponde a la banda de extensión de C-O en los fenoles, 1346.3 – 1306.7 cm^{-1} se atribuye a vibraciones del enlace $-\text{C}-\text{C}-$ y $-\text{C}-\text{H}$, también es posible identificar deformación del enlace C-H en la banda 1020 - 1037.7 cm^{-1} , todas las bandas identificadas han sido reportadas como características de tanigeles obtenidos de Quebracho (taninos comerciales) [Sánchez-Martín y col., 2010] y taninos condensados [Ricci y col., 2015].

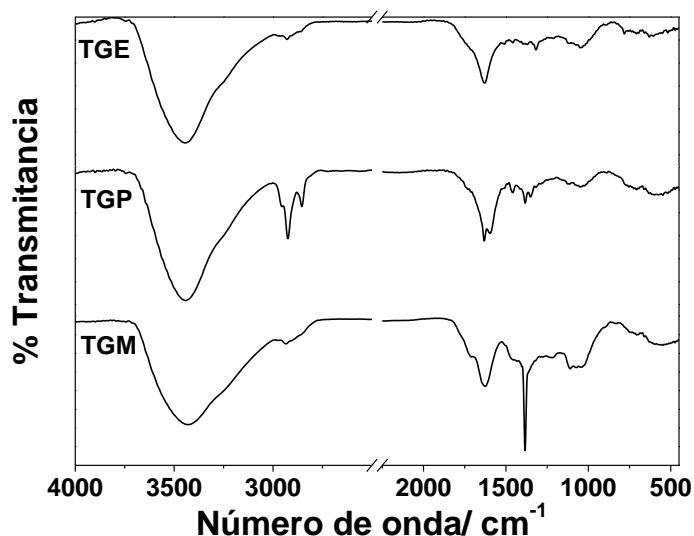


Figura 3. Espectros FTIR de los tanieles elaborados

Distribución de carga superficial

La determinación de la distribución de carga superficial establece el rango de pH con el cual se puede trabajar para la remoción de contaminantes. Tal como es posible notar en la Figura 4 la distribución superficial es cercana a cero en un intervalo amplio de pH en los tres tanieles por lo que es posible trabajar desde un pH=3 hasta un pH=10, por lo que es posible emplearlos para la remoción de una variedad amplia de contaminantes.

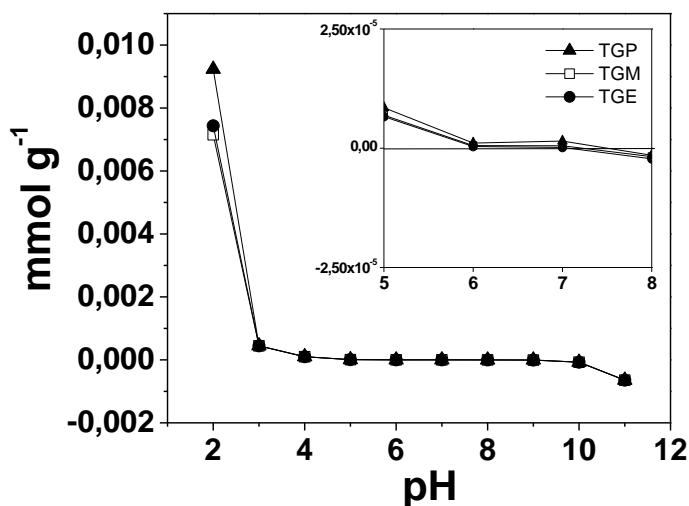


Figura 4. Distribución de carga superficial en tanieles

Estudios de adsorción

Se determinó que para los tres tanieles el equilibrio se alcanzó a las 48 horas (2880 minutos). El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de pseudo-segundo orden (Modelo de Ho) como se describe en la Tabla 3; el modelo puede explicar la interacción de la molécula de azul de metileno en los tanieles (Figura 5a). El modelo de pseudo-segundo orden (Modelo de Ho) está expresado por la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{ka_e^2} + \frac{t}{a_e}$$

Ecuación 1

Tabla 3. Parámetros cinéticos de acuerdo al modelo de Ho		
Modelo	Parámetros	R ²
Modelo de Ho	TGP $a_e = 454.55 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 4.1652 \cdot 10^{-5} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.9990
	TGM $a_e = 416.67 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 1.023 \cdot 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.9990
	TGE $a_e = 400.00 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 1.833 \cdot 10^{-5} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.9770

Tal como se observa en las isotermas de adsorción (Figura 5b) a mayor concentración del soluto se alcanza un máximo de capacidad de adsorción, según la clasificación de Giles la isoterma corresponde a la clase L subgrupo mx en donde la curva inicial indica que los sitios son ocupados por las moléculas del soluto evitando que otras moléculas puedan encontrar otros sitios disponibles dado que no están orientadas verticalmente y no hay competencia con el solvente, las moléculas entonces se adsorben en forma plana [Giles, 1958]. En TGM y TGE se observa una máxima capacidad de adsorción, no obstante después disminuye debido a que en estos tanieles se puede adsorber una concentración máxima de soluto, y después la molécula dejará de adsorberse en la superficie por la distribución de los grupos funcionales; en la Figura 6 se muestra la propuesta de adsorción de la molécula de azul de metileno por los grupos funcionales OH del anillo B, así como la distribución de estos OH en la estructura de los tanieles y por tanto la molécula no puede difundirse dentro de la red tridimensional por el tamaño de la misma e interactuar con los OH externos.

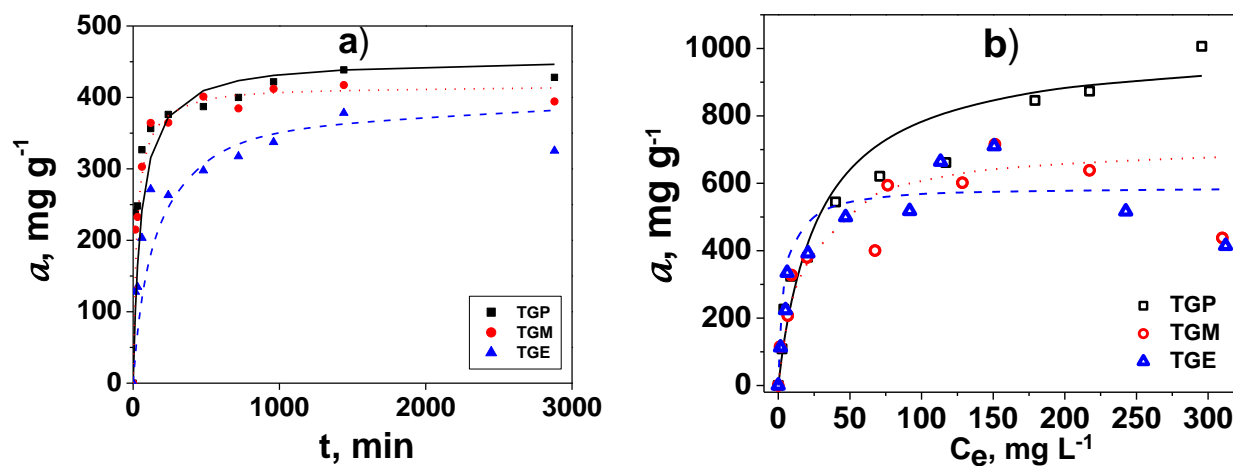


Figura 5. a) Cinéticas y b) Isotermas de adsorción de AM sobre los tanieles; T=20°C, pH = 5.6

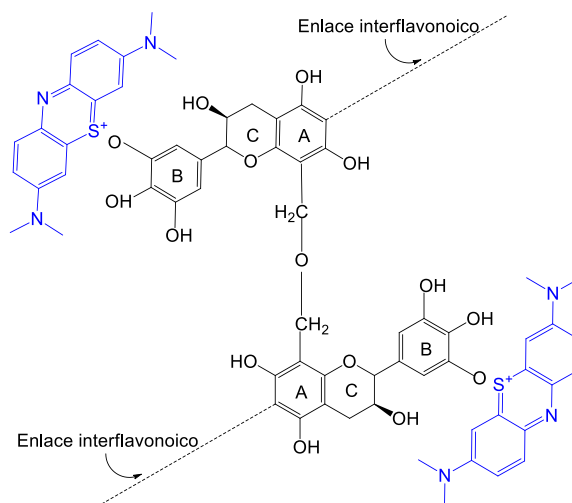


Figura 6. Propuesta de la adsorción de la molécula de azul de metileno

Tabla 4. Parámetros del modelo de Langmuir		
Muestra	Parámetros	R ²
TGP	$a_m = 666.66 \text{ mg g}^{-1}$	0.9948
	$K = 0.2386$	
TGM	$a_m = 714.18 \text{ mg g}^{-1}$	0.9873
	$K = 0.0737$	
TGE	$a_m = 666.67 \text{ mg g}^{-1}$	0.9975
	$K = 0.1437$	

Algunos autores [Sánchez-Martín y col., 2010] reportan una capacidad de adsorción de un tanigel basado en Quebracho de aproximadamente de 483 mg g^{-1} para el azul de metileno. Otro tanigel elaborado en base *Caelsapinia spinosa* [Sánchez-Martín y col., 2010] alcanza 700 mg g^{-1} influyendo la temperatura en el proceso de adsorción.

Conclusiones

Se extrajeron y se cuantificaron taninos condensados de tres diferentes cortezas de árboles del Estado de Puebla (pino, mezquite y eucalipto) para elaborar tanigeles adsorbentes y remover un colorante catiónico. En la determinación de No. Stiasny se estableció que en la corteza de mezquite se encuentra un mayor porcentaje de taninos condensados, no obstante en la corteza de pino podría contener mayor proporción de anillos A tipo resorcinol que reaccionan con formaldehído, lo que explica el alto rendimiento en la reacción de inmovilización. Se identificaron los modos vibracionales característicos de los taninos condensados así como de los tanigeles. El punto de carga de cero para todos los tanigeles es muy cercano a 7, que contrasta con lo reportado hasta ahora para éste tipo de adsorbentes, no obstante en éste trabajo se utilizó taninos condensados naturales y en los trabajos anteriores emplean taninos comerciales. Los estudios de adsorción demostraron una alta capacidad de adsorción de los tanigeles elaborados ($a_e \approx 400 \text{ mg g}^{-1}$) para la concentración inicial de 100 ppm, comparable a la de otros tanigeles e incluso otros materiales adsorbentes, demostrando que el proceso de adsorción se llevó a cabo por los grupos funcionales y pareciera que no por la porosidad del adsorbente; en tanto que en las isotermas, al aumentar la concentración inicial del colorante se aumentó la capacidad de adsorción ($a_m \approx 700 \text{ mg g}^{-1}$) encontrando que la máxima concentración que podrían remover los tanigeles es de 300 ppm.

Agradecimientos

La autora de correspondencia agradece a CONACyT por la beca 599161.

Referencias

1. Bacelo, Hugo A.M., Santos, Sílvia C.R., Botelho, Cidália M.S., Review: Tannin-based biosorbents for environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 303, 2016, pp.575-587
2. Beltrán-Heredia, Jesús, Palo, Patricia, Sánchez-Martín, Jesús, Domínguez Joaquín, González, Teresa, Natural Adsorbents Derived from Tannin Extracts for Pharmaceutical Removal in Water, I&EC Research, 2011
3. Giles, C. H., MacEwan, T.H., Nakhawa, S. N., Smith, D., Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, pp. 3973-3993
4. Nakano, Y., Takeshita, K., Tsutsumi, T., Wat. Res. 35 (2), 2001, pp.496-500
5. Pizzi, A., Ch. 27 Natural phenolic adhesives I: Tannin, *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd. Edition, 2003
6. Ricci, Arianna; Olejar, Kenneth J.; Parpinello, Giuseppina P.; Kilmartin, Paul A.; Versari, Andrea, Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, 50, pp. 407-442
7. Porter, L. J., Ch. 26: Structure and chemical properties of the condensed tannins (Plant Polyphenols: Synthesis, properties, significance), 1992, Springer, pp. 245-253
8. Rosales, M.; Galindo, A.; González, R.F., 2002, Taninos condensados en la corteza de *Pinus chihuahua* y *Pinus durangensis*, *Información Tecnológica*, pp. 39-42
9. Sánchez-Martín, J.; González-Velasco, M.; Beltrán-Heredia, J.; Gragera-Carvajal, J.; Salguero-Fernández, J., Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174, pp. 9-16
10. Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Gragera-Carvajal, J., *Caesalpinia spinosa* and *Castanea sativa* tannins: A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assessment on cationic dye removal, *Industrial Crops and Products*, 34, 2011, pp. 1238-1240
11. Sánchez Martín, J.; Beltrán de Heredia Alonso, J.; C., Carmona Murillo; Gibello Pérez, P., Adsorbentes naturales a partir de taninos. Una propuesta de reutilización de residuos forestales para la purificación de aguas, 2011, *Cuides*, 7
12. Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredia J., Seabra I. J., Braga M. E. M & de Sousa H. C., 2012, Adsorbent derived from *Pinus pinaster* Tannin for cationic surfactant removal, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32 (1)
13. Scalbert, A., 1992 Quantitative Methods for the estimation of tannins in plant tissues, Hemingway, Richard W.; Laks, Peter E., *Plant Polyphenols: Synthesis, properties, significance*, pp. 259-273
14. Schofield, P., Mbugua, D.M., Pell, A.N., Analysis of condensed tannins: a review, 2001, *Animal Feed Science and Technology*, 91, pp. 21-40
15. Yurtsever, M., Sengil, A., Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, pp. 2846-2854