

## MATERIAL DE ORIGEN NATURAL QUE RETIENE CATIONES DE METALES PESADOS

**Andrés Calderín<sup>1</sup>, Fernando Guridi<sup>1</sup>, Eugenio García<sup>1</sup>, Elizabeth Rosado<sup>2</sup>, Ramiro Valdés<sup>1</sup>, Jaime J. Pimentel<sup>1</sup>, Alen Nils<sup>3</sup>**

1) Facultad de Agronomía, UNAH. Autopista Nacional Km 231/2, Carretera Tapaste, San José, La Habana, Cuba. Correo electrónico: andres\_garcia@isch.edu.cu

2) Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Avenida Universidad entre G y Ronda, CP 10600, Caja Postal 6130, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

3) Laboratorios Medsol, MINBAS, calle 266 y 23 playa, Ciudad de La Habana, Cuba

**Recibido: Enero de 2007; Aceptado: Mayo de 2007**

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo consiste en la caracterización estructural básica y la evaluación preliminar de la retención de cationes de metales pesados de un material de origen natural.

En el proceso de extracción de *Humus Líquido* a partir de vermicompost de estiércol vacuno se produce un sólido residual, el cual se sometió a lavados en medio ligeramente ácido hasta pH cercano a la neutralidad, se secó en estufa (100°C), se homogenizó y tamizó, originando un sólido neutro que se denominó RPA.

El sólido RPA se caracterizó mediante espectroscopia FTIR, espectrometría de masas y análisis elemental. El sólido presentó grupos -OH, -COOH, -C=O, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>; iones fragmentos de baja m/z atribuibles a grupos -OH, -CH, -CH<sub>3</sub> y O, coincidiendo con la relación O/C: 2,9 y H/C: 2,5 obtenida en el análisis elemental.

Se ejecutaron experimentos de retención para los cationes Pb(II), Ni(II), Cu(II). Se prepararon disoluciones de estos metales (desde 0,5 hasta 5 ppm); 50 mL de estas disoluciones se pusieron en contacto con 2 g de RPA con agitación 24 horas y reposo, determinándose posteriormente la concentración en el sobrenadante mediante absorción atómica. Se realizaron dos tipos de experimentos, uno con fuerza iónica constante (0,05 M, NaCl) y otro en condiciones normales del RPA. En todos los casos la retención estuvo por encima del 80%.

**Palabras Claves:** vermicompost, FTIR, retención, metales pesados.

### ABSTRACT

The objective of this work consists in the basic structural characterization and the preliminary evaluation of the retention of cations of heavy metals from a material of natural

origin. In the process of extraction of *Liquid Humus* starting from vermicompost of bovine manure a solid residue is produced, which when washed in a slightly acidic pH close to neutrality, was dried in an oven (100°C), was homogenized and sifted, obtaining a neutral solid that was named RPA. The solid RPA was characterized by means of a FTIR spectroscopy, mass spectrometry and elementary analysis. The solid presented groups -OH, -COOH, -C=O, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)n; fragments of ions of low attributable m/z to groups -OH, -CH, -CH<sub>3</sub> and O, coinciding with the relationship O/C: 2,9 and H/C: 2,5 obtained in the elementary analysis. Retention experiments were executed for the cations Pb(II), Ni(II), Cu(II). Dissolutions of these metals (from 0,5 to 5 ppm) were prepared and 50 mL of each one were placed in contact with 2 g of RPA with agitation 24 hours and rest, being determined the concentration later on in the supernatant by atomic absorption. Two types of experiments were carried out, one with constant ionic force (0,05 M, NaCl) and another under normal conditions of the RPA. In all the cases the retention was above 80%.

**Key words:** vermicompost, FTIR, retention, heavy metals.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo vertiginoso de las nuevas tecnologías, así como la industrialización acelerada ha traído como consecuencia la contaminación de los suelos y las aguas en muchos casos, por metales pesados. Diversos materiales se han encontrado con capacidad para retener estos metales mediante distintas vías [1-3,12]; de ellos, los polímeros naturales o sintéticos también han tenido amplia utilización en la remoción de este tipo de contaminantes.

La ciencia de los materiales va enfocada hacia el estudio de las propiedades no aprovechadas de compuestos naturales o de bajo procesamiento [1]. En la retención de metales, la utilización de hidroxiapatita con estos fines ha jugado un papel fundamental [1], así como residuos de industrias que remueven los contaminantes metálicos o disminuyen su concentración en el medio, basados en estructuras de carbonatos, sulfatos o yeso, donde el mecanismo consiste en la remoción por precipitación de los metales [2,3]. También la zeolita ha servido como material de prueba para la retención de cationes [5] y de igual forma estudios realizados con residuos de restos vegetales ha arrojado resultados satisfactorios [4].

Las sustancias húmicas, considerados como polímeros naturales, constituyen hasta el 90% de la materia orgánica presente en los suelos. Las técnicas y métodos para su obtención y extracción del medio natural son conocidas [6], constituyendo fuente de obtención para su

aplicación fundamentalmente en la agricultura. Otros usos importantes se han encontrado en las sustancias húmicas, basados, por ejemplo, en su capacidad para formar complejos quelatos con los metales [7-10].

Cuando se procede a la extracción de *humus líquido* a partir de vermicompost de estiércol vacuno, en el proceso se produce un residuo sólido insoluble en medio básico.

El objetivo general de este trabajo consiste en encontrar una vía para la reutilización de este material residual, para lo cual se realizó un estudio sobre las características estructurales de este sólido residual, y se ejecutaron experimentos de retención de cationes de metales pesados en distintas condiciones de fuerza iónica del medio.

Se presentan en este trabajo las características estructurales encontradas (espectroscopía FTIR, espectrometría de masas y análisis elemental) en el material RPA, obtenido a partir del sólido final de la extracción de sustancias húmicas en un vermicompost.

Se reportan además los niveles de retención de los cationes Pb(II), Cu(II), Ni(II), al poner RPA en contacto con concentraciones crecientes de estos cationes con una masa constante de material.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

**2.1. Aislamiento y purificación de RPA.** El sólido residual primario del proceso de extracción de las sustancias húmicas aplicado a un vermicompost de estiércol vacuno, fue sometido a operaciones consecutivas de lavados con agua destilada hasta que el pH se aproximó a la neutralidad. Por decantación se fueron removiendo aquellas partículas menos densa (fracción no humificada del vermicompost original), y posteriormente se centrifugó (ORTO-ALRESA digitor) y se filtró para la adecuada separación de las dos fases. La fase sólida fue secada a tres temperaturas: temperatura ambiente y en estufa a 60 y 103°C (VENTICELL Medcenter). El sólido seco (homogenizado y tamizado) que resulta hasta aquí, se denominó RPA.

**2.2. Caracterización FT-IR, espectrometría de masas (ACPI) y análisis elemental.** Para tener información sobre la posible presencia de grupos funcionales ionizables, se obtuvieron los espectros IR para RPA. El intervalo de frecuencia de barrido fue de 400 - 4.000 cm<sup>-1</sup> con resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en un equipo Nicolet 550 Magna IR. Las muestras se prepararon con una mezcla de RPA (3,02 mg)/ KBr (250 mg) y comprimidas hasta formar pastillas.

Para sustentar lo obtenido en IR, la técnica de fragmentación empleada fue la espectrometría de masas, empleando primero una fuente de ionización blanda para determinar iones fragmento de mayor m/z y posteriormente se empleo una técnica dura, para obtener un espectro de alta resolución (APCI-MS), en un equipo Finnigan TSQ-7000, temperatura del capilar 220°C.

El análisis de la composición elemental para ambos sólidos, se realizó en un equipo Leco CHNS-932 instrument.

**2.3. Determinación de la capacidad de retención de metales pesados.** La determinación de la capacidad de retención de cationes de metales pesados de RPA se realizó mediante experimentos de sorción para cada uno de los metales a estudiar.

Las disoluciones de cada metal se prepararon a partir de sus sales solubles. Para el Pb se empleó acetato de plomo trihidratado; para el Cu el sulfato de cobre (II) pentahidratado y para el Ni el cloruro de níquel (II) hexahidratado en concentraciones de 100 ppm para cada catión. A partir de estas disoluciones se prepararon 50 mL de diferentes disoluciones (0,5, 1, 2,5 y 5 ppm) que se pusieron en contacto cada una con 2 g de RPA en un recipiente plástico herméticamente cerrado.

Todos los recipientes se mantuvieron en agitación durante 24 horas, y después puestos en reposo por 48 horas. A continuación fue decantado el sobrenadante y filtrado por gravedad. Las pruebas de retención se realizaron para dos condiciones en el medio, en una, se mantuvo RPA en sus condiciones naturales, y en la otra condición se fijó la fuerza iónica del medio (0,05 M, NaCl). La concentración en el filtrado se determinó mediante absorción atómica.

Los datos obtenidos se procesaron utilizando el programa Origin versión 2.7, representando la cantidad de metal retenido (en  $\mu\text{g}$  (Metal)/g (RPA) en función de la concentración inicial al sólido.

Todas las determinaciones cuantitativas que se han descrito hasta aquí fueron realizadas por triplicado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Aislamiento y purificación de RPA.** Los requerimientos en el lavado de RPA resultaron engorrosos pues provenía de un medio alcalino fuerte, siendo necesario realizar al principio cuatro lavados consecutivos en un medio ligeramente ácido ( $\text{pH} \approx 5,2$ ) hasta reducir

la basicidad del medio a valores cercanos a la neutralidad y después continuar con agua destilada.

En ninguno de los lavados con agua destilada ligeramente ácida se observó coloración oscura en el sobrenadante, por lo que se asumió que no hubo extracción apreciable de sustancias húmicas.

El ensayo del secado de RPA neutro (2 g) a tres temperaturas (temperatura ambiente, 60 y 103°C) no aportó diferencias significativas en la disminución de la masa inicial. Las mayores diferencias (no significativa) se encontraron entre la temperatura ambiente y los 103°C (7,6 mg). Los espectros IR realizados a muestras de RPA provenientes de cada temperatura de secado, no mostraron alteraciones de interés en la posición y la intensidad de las bandas principales. Esto refleja que las asociaciones moleculares presentes son relativamente fuertes, lo que produce ventajas para la manipulación del sólido en su obtención y preparación para la retención de metales en disolución.

**3.2. Caracterización FTIR, APCI-MS y análisis elemental.** El espectro FTIR de RPA utilizado para el análisis fue el obtenido a 103°C (Figura 1), pues aunque no presentó diferencias significativas con los obtenidos a otras temperaturas, permite garantizar el secado completo del material y establecer así las características en las estructuras de su composición a la mayor temperatura a la que permanece estable.

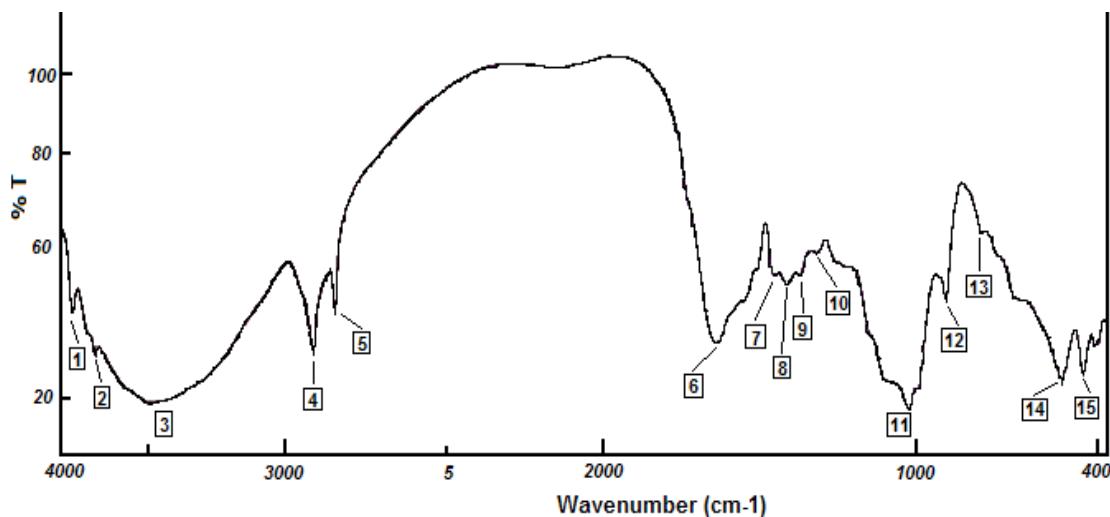


Figura 1. Espectro FTIR del material RPA.

En el espectro se registraron bandas intensas correspondientes a grupos funcionales con potencialidades para el intercambio iónico y la formación de complejos. Así se encontró en (3) 3.440  $\text{cm}^{-1}$  una banda ancha e intensa correspondiente al estiramiento O-H fenólico y

carboxílico; en las posiciones (4) 2.917 y (5) 2.850 cm<sup>-1</sup>, bandas características para las sustancias húmicas correspondientes al estiramiento simétrico y antisimétrico de CH<sub>2</sub> y en (6) 1.653 cm<sup>-1</sup> una banda bien definida asignada para C=O de quinona y amida. Se encontraron también frecuencias interesantes sobre (10) 1.321 cm<sup>-1</sup> típica de estiramientos C-O de ésteres. Por último, la banda perteneciente al estiramiento (11) C-O de polisacáridos sobre 1.036 cm<sup>-1</sup> que resultó la más intensa del espectro. Resulta significativo que sobre la zona de los 1.500 cm<sup>-1</sup> no se observara claramente una señal que indique aromaticidad ya que en esas posiciones coexisten bandas anchas que pudieran estar solapando alguna otra de interés.

La espectrometría de masa resulta un método de fundamental utilidad para la elucidación de compuestos que presentan una estructura conocida. En nuestro caso, la estructura del material RPA es el resultado de un proceso químico-biológico, por lo que estructuralmente, este material es el resultado de asociaciones de grupos funcionales y porciones de las sustancias que dieron origen a la materia prima inicial, por lo cual la técnica de fraccionamiento se utiliza con el objetivo de conocer aquellos iones fragmentos que resultan más abundantes, así como el peso molecular aproximado del material RPA. De esta manera, para la obtención de un espectro de masas de alta resolución se empleó una técnica de ionización dura (APCI) con el objetivo de encontrar iones fragmentos de baja relación m/z que justifiquen lo encontrado en la espectroscopía IR. El espectro de masas de alta resolución de la Figura 2, muestra una gran cantidad de iones moleculares. La mayor cantidad de fragmentaciones estuvieron en la zona de menor m/z, así, la diferencia entre los picos contiguos más intensos que aporta los iones fragmentos evidenciaron los valores: m/z = 17 (-OH), m/z = 13 (-CH), m/z = 28 (-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), m/z = 15 (-CH<sub>3</sub>), m/z = 16 (O). El ión molecular obtenido presenta una m/z = 1.260 u.m.a, por lo que resulta evidente que el material RPA presenta un peso molecular mayor a 1.000 u.m.a.

También se realizó un análisis elemental a RPA para verificar la existencia real de los elementos. El análisis demostró poca cantidad del elemento nitrógeno y una relación C-H-O que corroboró lo obtenido en el espectro IR y la espectrometría de masas. Así, las relaciones O/C (2,9) y H/C (2,5) encontradas en el material RPA, sugieren la posibilidad de una estructura donde pudieran predominar fundamentalmente carbonatos orgánicos con posibilidades de enlace mediante enlaces de hidrógeno. Esta posibilidad de asociación explicaría la intensidad y amplitud de las bandas asociadas a los grupos funcionales (OH) fenólicos y carboxílicos, grupos estéricos y las vibraciones C-O, además de encontrar su

justificación en la abundancia de los iones fragmentos detectados por la técnica de fraccionamiento. A partir de esto, resultó lógico esperar una elevada retención de cationes de metales con posibilidad de coordinación.

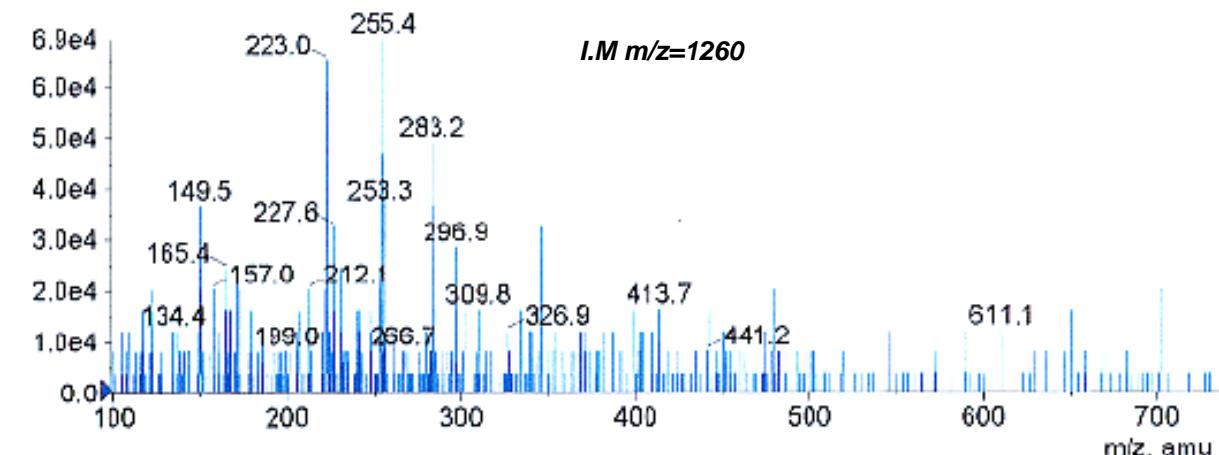


Figura 2. Espectro APCI-MS del material RPA.

**3.3. Capacidad de retención de RPA. Isotermas de absorción.** Las medias de los datos obtenidos en los experimentos realizados fijando la fuerza iónica a 0,05 M, NaCl (Figura 3) y sin fuerza iónica (Figura 4), con las diferentes concentraciones de cada catión, demostraron un comportamiento general semejante para los tres metales en cuestión.

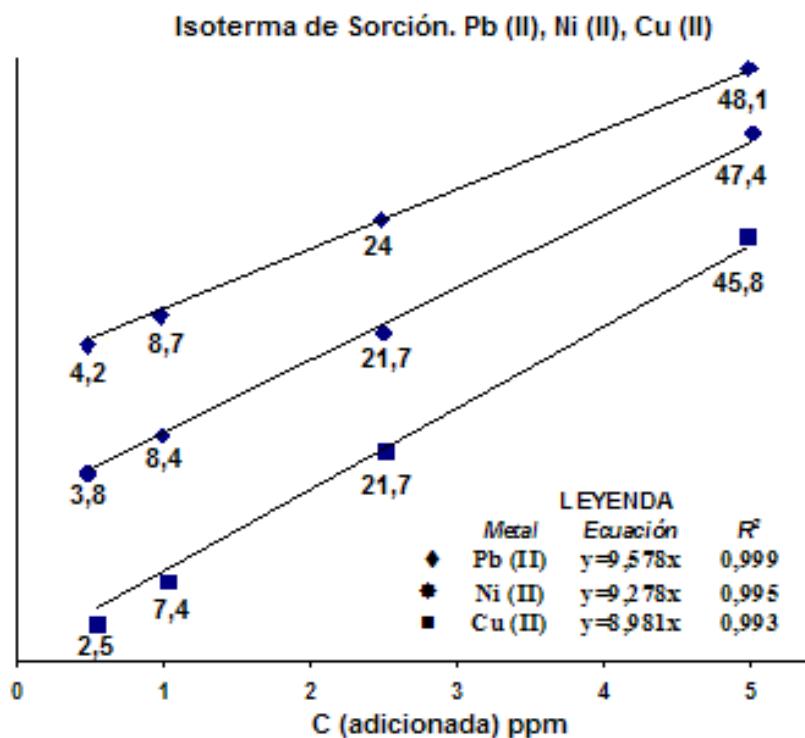


Figura 3. Isotermas de sorción de RPA, retención: µg (metal)/g (RPA).

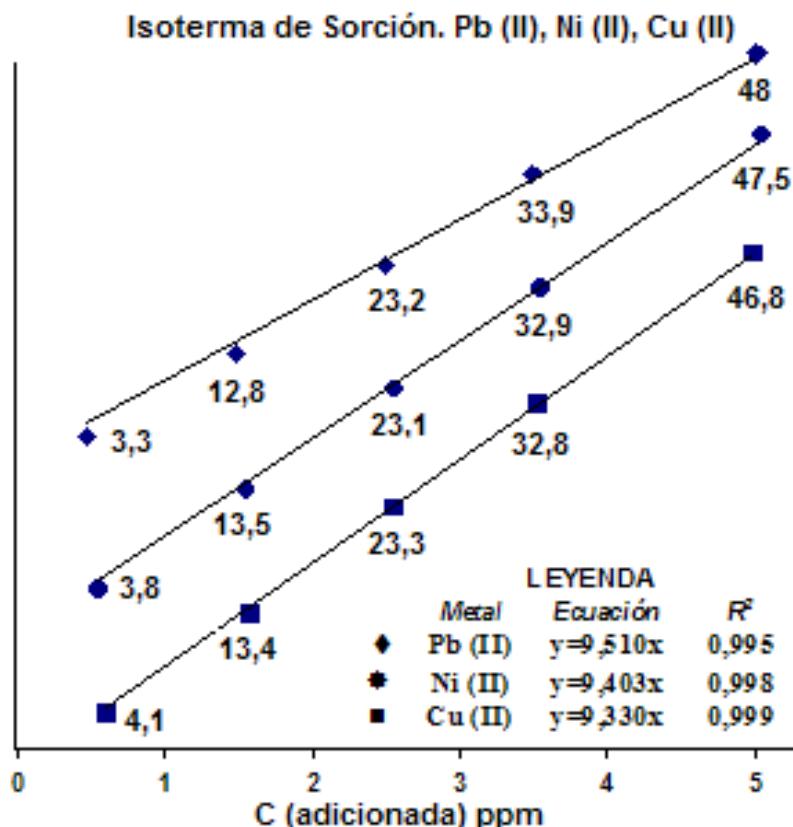


Figura 4. Isotermas de sorción de RPA, (F.I = 0,05 M, NaCl), retención:  $\mu\text{g}$  (metal)/g (RPA).

Debido a la presencia y característica de los grupos funcionales existentes en RPA, la retención de este sólido pudiera estar dada principalmente, por su capacidad para el intercambio catiónico, así como su posibilidad de formación de complejos con esos cationes [9,10] o la combinación de ambos procesos. El análisis de estos datos, como derivados únicamente de un proceso puramente de adsorción, no pudo ser verificado matemáticamente al aplicarles los diversos modelos de isotermas de adsorción más conocidos [11].

De acuerdo al valor de la pendiente de la recta descrita para cada catión, se deriva que el material manifestó mayor afinidad por el Pb (II) en ambos experimentos. Sin embargo, los resultados de retención para el catión Cu (II) aportaron un ligero aumento en el experimento realizado con la fuerza iónica constante, no manifestándose de esa manera para los otros cationes. Sin embargo, el análisis estadísticos para las medias obtenidas de los mismos metales en los distintos experimentos, no mostraron diferencias significativas; esto, constituye una ventaja para la utilización de este material, de acuerdo con estos resultados, ya que RPA se pudiera utilizar en sus condiciones naturales de obtención sin que esto dificulte su capacidad para la retención. Para el catión Pb (II), que presentó mayor afinidad, se realizó un

experimento adicional en condiciones semejantes, sin fijar la fuerza iónica, pero utilizando concentraciones superiores a las anteriores (Tabla 1).

Tabla 1. Variación de la concentración de Pb (II) a mayores concentraciones adicionadas.

<i>c Pb(II) adicionada ppm.</i>	<i>c Pb (II) retenida ppm.</i>
25	20,38
50	41,01
100	86,88
200	187,5
400	395,66
500	489,12
800	784,35
1000	972,2
1200	1.191,3
1400	1.393,55
<i>Porcentaje de retención de Pb(II): &gt; 90%</i>	

La información de ambos experimentos para el caso del Pb(II) es posible unificarlas en una sola recta sin que aparezca un punto de inflexión apreciable. Esta elevada capacidad para la retención de cationes de metales pesados puede entenderse si se tiene en cuenta la gran cantidad de oxígeno encontrada en la composición de RPA, así como la intensidad y forma de las bandas que caracterizan estos grupos funcionales capaces de establecer enlaces covalentes coordinados con los metales.

Para todos los cationes estudiados se verificó una retención por encima del 90 % para las mayores concentraciones (véase la Figura 5).

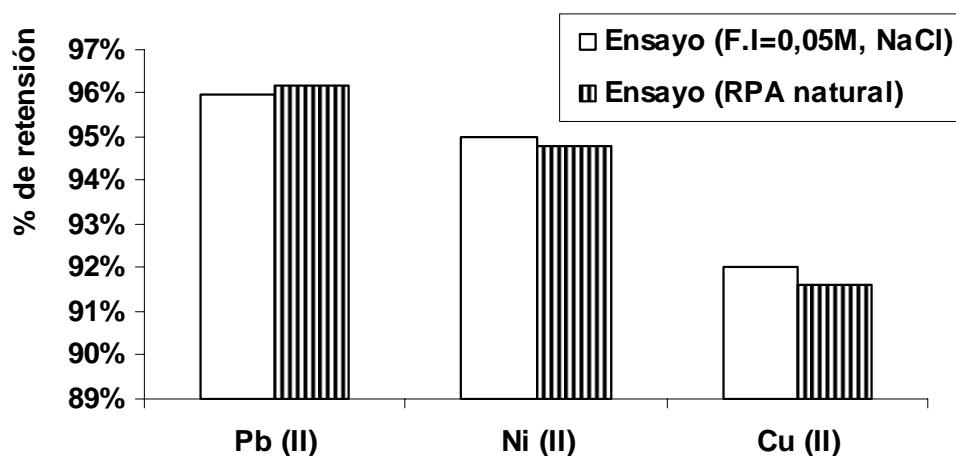


Figura 5. Retención de los metales en RPA. En porcentaje a la mayor concentración adicionada.

#### 4. CONCLUSIONES

Producto del proceso de extracción de sustancias húmicas al vermicompost de estiércol vacuno, se obtiene un sólido residual que fue tratado en medio ligeramente ácido, aportando un material insoluble (denominado RPA) con capacidad para la retención de cationes de metales pesados. El material fue caracterizado por espectroscopia FTIR, espectrometría de masas y análisis elemental. Los espectros obtenidos demostraron la presencia de grupos funcionales e iones fragmentos de baja masa m/z con facilidad para ionizarse y formar complejos con los metales, así como una estructura basada en la presencia de carbonatos orgánicos con interacciones por puente de hidrógeno.

Las isotermas de absorción obtenidas para los dos tipos de pruebas realizadas, evidenciaron una tendencia de la retención de RPA, al aumento permanente de acuerdo con la concentración adicionada. No fue posible determinar un punto de saturación para el material aún cuando este se sometió a concentraciones mayores del catión Pb(II), por lo que parece evidenciarse que en el fenómeno de retención se incluye la formación de complejos. Los niveles de retención para los cationes probados no mostraron diferencias significativas en los experimentos con el material en su estado natural y con fuerza iónica constante, lo que representa una ventaja para su utilización práctica. En todas las pruebas realizadas el nivel de retención estuvo por encima del 90% para las mayores concentraciones adicionadas de los cationes estudiados.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gómez del Río, J.A., Cicerone, D.S., y Morando, P.J. “Aplicación de materiales a purificación de efluentes: columnas de hidroxiapatita y calcita como intercambiadores de metales pesados”, Jornadas SAM - CONAMET – AAS, 25, 32 (2001).
- [2] Solicitud de Patente “CSIC ENV011-Utilización de residuos industriales ricos en yeso para la retención *in situ* de metales pesados”, <http://www.serina.es> (2002).
- [3] Solicitud de Patente “CSIC ENV013- Utilización de subproductos industriales ricos en carbonatos u óxidos de calcio y magnesio para la retención *in situ* de metales pesados”, <http://www.serina.es> (2002).
- [4] Ortiz, C., Santander, M., Pavez, O. y González, E. “Uso de filtros vegetales para la recuperación de aguas industriales”, Universidad de Atacama (proyecto PI-2000-FI02), (2001).

- [5] Peña, U., Carlos, J. “Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón”, Tesis (2002).
- [6] Conte, P., Spaccini R., Chiarella M., Piccolo A. “Chemical properties of humic substances in soils of an Italian volcanic system. *Geoderma*”, 117, 243 (2003)
- [7] Clemente R., Escolar A., Pilar Bernal M. “Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresource Technology*” (2005)
- [8] Plaza, C., D’Orazio, V., Senesi N. “Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOLIS by total luminescence spectroscopy”. *Geoderma*, **125**, 177 (2005)
- [9] Alvarez-Puebla, R. “Retention of Co(II), Ni(II) and Cu(II) on a purified brown humic acid. Modeling and characterization of the sorption process”, *Langmuir*, **20**, 3657 (2004)
- [10] Alvarez-Puebla, R., Valenzuela-Calahorro, C. “Modeling the adsorption and precipitation process of Cu(II) on humin”, *J. colloid & interface Sci.*, **277**, 55 (2004)
- [11] Novais, S. “El fósforo en la agricultura tropical. Universidad de Vicora”, 460 (1999)
- [12] Sylva, M. B., Friese, K. y Carvahlo de Lena, J. “Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro”, *Química Nova*, **28**, 822 (2005)