

# Absorbentes naturales a partir de taninos. Una propuesta de reutilización de residuos forestales para la purificación de aguas

## RESUMEN

Los recursos hídricos del planeta están sometidos a contaminación de muy diverso tipo. Las medidas depuradoras de efluentes contaminados se hacen cada vez más urgentes y es necesario cada día la investigación en nuevos sistemas de tratamiento de aguas que faciliten la purificación de las aguas de vertido. En este trabajo se plantea la posibilidad de utilizar polímeros de base tanínica provenientes materiales vegetales leñosos para la adsorción de diversos contaminantes de las aguas, tales como metales pesados, detergentes o colorantes. Se han utilizado los extractos de las cortezas de *Acacia mearnsii* (acacia), *Schinopsis balansae* (quebracho), *Pinus pinaster* (pino) o *Cupressus sempervivens* (ciprés) para producir adsorbentes mediante la polimerización con formaldehído e hidróxido sódico. Los así llamados *tanigeles* han resultado ser potentes adsorbentes de compuestos catiónicos en disolución y su utilización puede ser una alternativa real a productos ampliamente distribuidos, como son los carbones activados o las resinas de intercambio iónico.

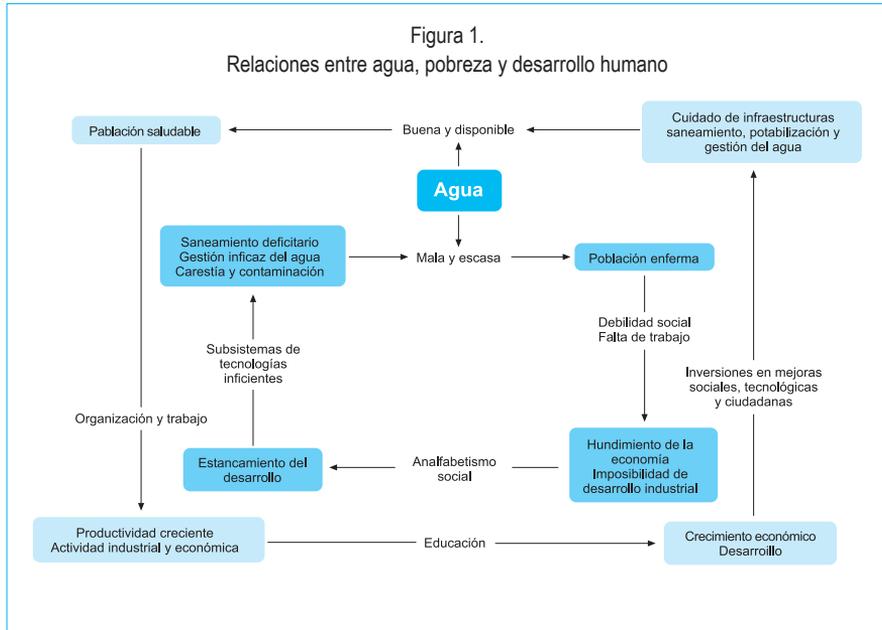
J. Sánchez Martín  
J. Beltrán  
de Heredia Alonso  
C. Carmona Murillo  
P. Gibello Pérez

Universidad  
de Extremadura

## 1. Agua, fuente de vida y origen de desequilibrios

Es un argumento antiguo y sabido que el agua es sin duda el elemento esencial para el desarrollo de la vida (Unesco, 2009). La necesidad inmediata de agua en condiciones adecuadas de cantidad y calidad es un factor fundamental para una vida digna y condición indispensable para el crecimiento económico (Pep, 2006). La carestía de agua potable está relacionada de manera evidente con un bajo nivel de salud, con una elevada morbi-mortalidad y con un deficitario desarrollo económico. Existe una inequívoca relación entre la disponibilidad de agua, la economía y la salud, de manera que se establecen círculos viciosos y virtuosos según el estado de estas tres dimensiones (Figura 1).

Como se puede observar, el agua no es sólo una de las primeras necesidades que cubrir en la *Pirámide de Maslow* (Maslow, 1991), sino que es agente promotor o dificultador del desarrollo económico y social de áreas de población. Estas relaciones no son sólo teóricas, sino que la realidad confirma los vínculos que se proponen. La Figura 2 muestra tres mapas mundiales modificados según una variable de estudio.

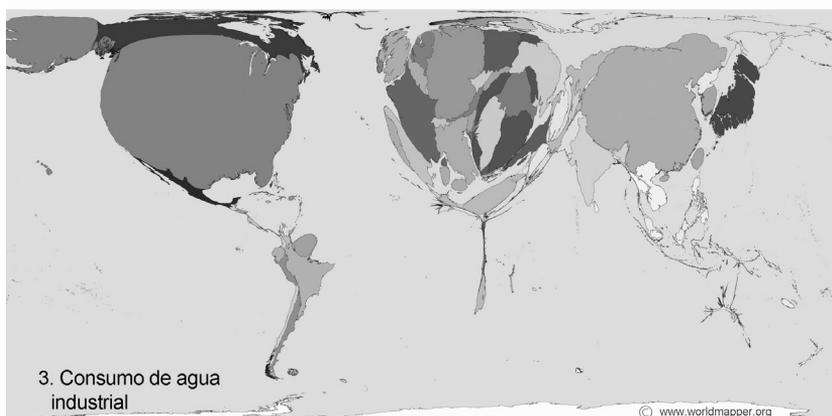
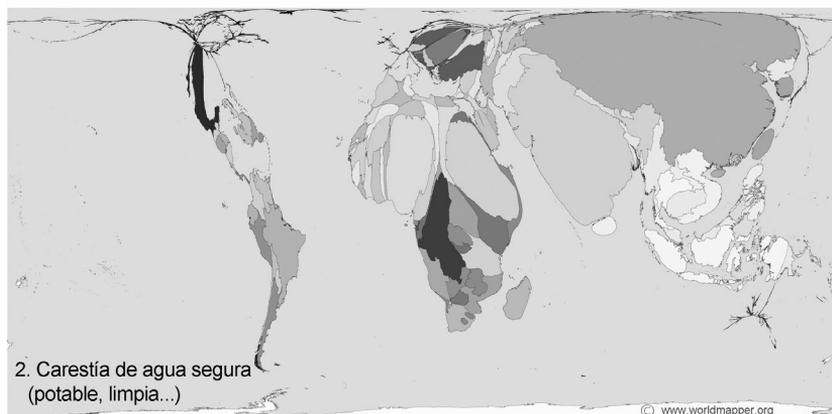
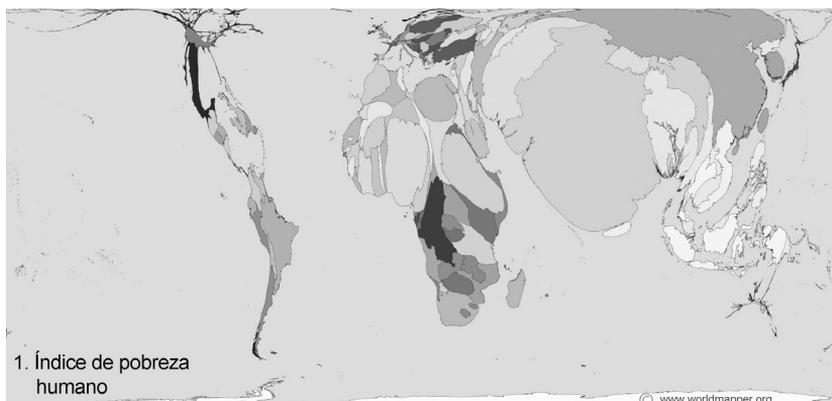


Los dos primeros mapas muestran unas similitudes muy acusadas, mientras que ambos son casi opuestos al tercero. Se entiende entonces la directa proporcionalidad entre pobreza y escasez de agua (primer y segundo mapas) y su relación inversa con el desarrollo industrial, presentado en el último de los gráficos.

Por todo ello, el agua debe considerarse como un bien escaso y valioso, no sólo por inquietudes medioambientales sino, sobre todo, por el impacto que tiene sobre el bienestar de los pueblos. Su adecuada gestión, tratamiento y conservación será un factor de equidad en la lucha contra la pobreza, toda vez que es necesario alcanzar un paradigma de desarrollo sostenible y justo que posibilite condiciones dignas para toda la humanidad.

En este sentido, es necesaria una investigación que se enfoque claramente hacia el desarrollo de los pueblos, según el modelo de desarrollo que actualmente se define como válido (Unceta, 2007): aquel que promueve las oportunidades de las personas según criterios de sostenibilidad, gobernabilidad, democracia y participación protagonista de los beneficiarios. Así, la Investigación para el Desarrollo (I+D), que está auspiciada por multitud de actores internacionales (Gobierno de España, 2009) y que debe ser fomentada desde el contexto universitario, puede en efecto generar un conocimiento válido y útil desde el prisma de la universalidad.

Figura 2. Tres mapas mundiales. La extensión de las áreas se deforma para hacerla proporcional a  
1) Índice de Pobreza Humano; 2) Carestía de agua segura; 3) Consumo de agua industrial.



Fuente: <http://www.worldmapper.org>

En este marco general se encuadra el presente artículo. Se plantea el aprovechamiento de materiales de origen vegetal, muchas veces excedentes de procesos industriales de curtido, para la síntesis de nuevos agentes adsorbentes con capacidad de retirada de contaminantes ampliamente distribuidos, como son los detergentes, los colorantes o los metales pesados.

Los así llamados *tanigeles* conforman un grupo novedoso de materiales con alta capacidad adsorbente que pueden ser equivalentes a otras tecnologías ya conocidas y popularizadas, como el carbón activado (Pollard *et al.*, 1995) o las resinas de intercambio iónico (Beltrán-Heredia *et al.*, 2006). Su precio es altamente competitivo y presentan una eficiencia muy elevada para la purificación de aguas.

El trabajo se enfoca desde el prisma de la sostenibilidad y reciclaje universalizable, toda vez que el verdadero desarrollo humano vendrá sólo de la mano de iniciativas que puedan ser implementables en escenarios menos favorecidos con igual calidad y eficiencia en los resultados (Dorf, 2001).

## 2. El tratamiento de aguas mediante la adsorción

La producción de nuevos adsorbentes es una de las líneas de investigación más activas en los últimos años (Navarro e Iglesias, 2001). Las crecientes necesidades de tratamiento de aguas con contaminantes especialmente refractarios a los sistemas tradicionales de depuración hacen que alternativas como la adsorción sean cada vez de mayor interés, debido en gran parte a su eficacia y a la selectividad de su acción (Sanghi y Bhattacharya, 2002).

Aunque existen multitud de materiales con capacidades adsorbentes (arcillas, carbones activados, residuos biomásicos modificados, etc.) no es menos cierto que la inquietud por el desarrollo tecnológico de nuevos productos obedece a la preocupación constante de abaratar costes, optimizar procesos productivos, reutilizar materias de desecho o simplificar los mecanismos de producción (Demirbas, 2008). En este sentido, los adsorbentes de origen tanínico son una clara alternativa a los carbones activados o las resinas de intercambio iónico, que implican elevados costes energéticos en su producción (Sánchez-Martín *et al.*, 2010).

El fenómeno de la adsorción es conocido desde antiguo. Numerosas experiencias han mostrado que se trata de un fenómeno producido en la superficie del material adsorbente, en la que se fijan las moléculas del material que se quiere retirar

(adsorbato) mediante fuerzas atractivas de diversa índole: físicas o químicas. Así, cuando una molécula del contaminante se aproxima a la superficie, se origina un vínculo que puede ser permanente (no hay posibilidad de desorción) o temporal, en función de las fuerzas implicadas en el proceso (Parfitt y Rochester, 1983).

La adsorción no es un mecanismo simple de retirada de contaminantes y existen bastantes factores que influyen en el equilibrio de adsorción. Los más importantes tienen que ver con las características de los materiales en juego, adsorbente y adsorbato: superficie libre del adsorbato, química superficial y textura porosa, grado de saturación, etc. en el caso del adsorbente. Las características propias del adsorbato que hay que tener en cuenta en este fenómeno son la estructura, el peso molecular, el tamaño, la aromaticidad, la polaridad, etc.

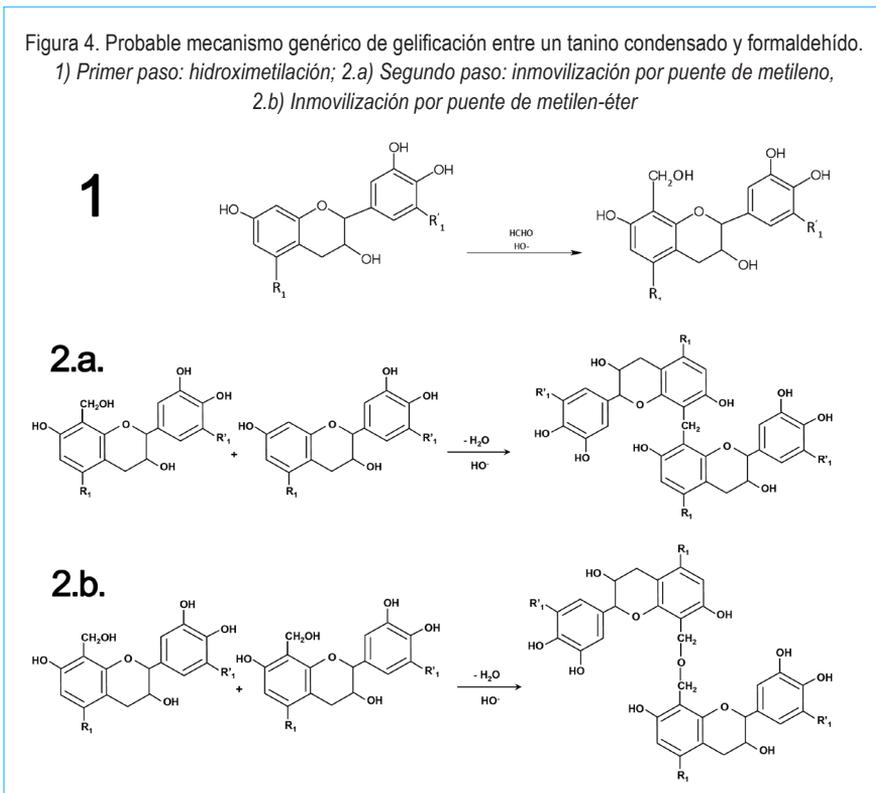
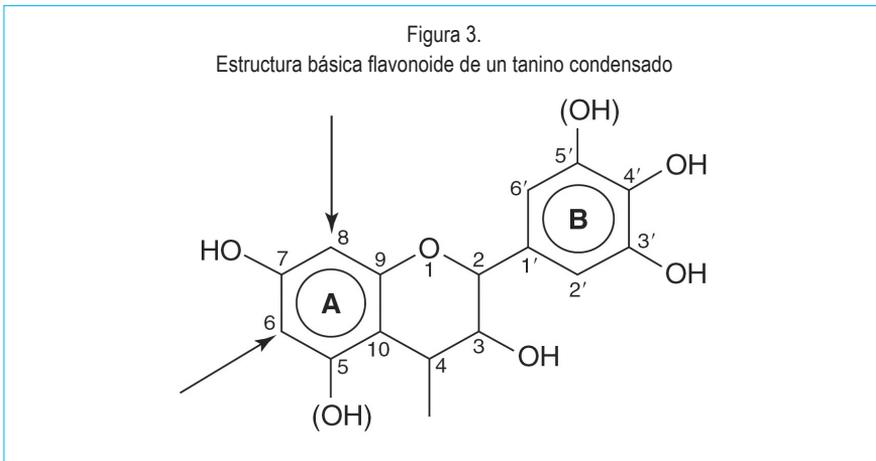
También afecta al proceso la química de la disolución, ya que la presencia de otras especies en el medio puede hacer que la eficacia en la retirada sea menor.

Finalmente, la temperatura es un factor decisivo en la velocidad de la adsorción. Una mayor temperatura, por término medio, favorece la movilidad de las partículas en la disolución y aumenta la capacidad de retirada de los adsorbentes.

### 3. Taninos adsorbentes

El término *taninos* engloba a una multitud de compuestos químicos, la mayoría de los cuales aparecen en la naturaleza asociados a los metabolitos secundarios de las plantas. La presencia de taninos es muy abundante, y se encuentran presentes en la mayoría de las hojas, frutos, cortezas, etc. de un gran número de árboles. En este sentido, la *Acacia mearnsii* de Wild se ha constituido desde hace algún tiempo en la primera fuente de taninos. De modo tradicional, los taninos se utilizan en la industria del curtido de pieles, aunque sus múltiples propiedades los hacen interesantes para muchas aplicaciones de la química ligera (farmacia, cosmética, dietética, etc.).

Los extractos tanínicos son, por su origen natural, de estructura química compleja. En su mayoría pueden clasificarse en *taninos hidrolizables* y *taninos condensados*. Éstos últimos son los más utilizados para la producción de adsorbentes (*tanigeles*). La Figura 3 muestra un ejemplo del flavonoide estructural de un tanino condensado.



Cuando un extracto tanínico condensado se somete a la reacción de polimerización con formaldehído, el material resultante es un sólido de aspecto vítreo al microscopio electrónico que agrupa propiedades tanínicas interesantes (tales como las capacidades quelatantes o la actividad electrostática superficial) en una matriz insoluble. La reacción de gelificación (o inmovilización) se lleva a cabo según el mecanismo propuesto en la Figura 4.

#### 4. Procedimiento experimental de la síntesis de *tanigeles*

Las reacciones de gelificación de taninos se pueden llevar a cabo en un amplio rango tanto de temperaturas, como de presión, pH o con la presencia o no de catalizadores. En el caso de la presente investigación se han utilizado las condiciones que establecieron investigaciones anteriores (Nakano *et al.*, 2001). Se disuelven 5 g de extracto tanínico en 32 mL de NaOH (Panreac) 0,125 M y 30 mL de agua destilada a 90 °C. Cuando la mezcla se homogeniza con agitación magnética, se le añade un volumen variable de aldehído y se mantiene en agitación y termostatzado durante 8 horas. El producto final, de aspecto gomoso, se lleva a sequedad en horno a 60 °C. El adsorbente obtenido tras el secado se tritura y se lava con HNO<sub>3</sub> 0,01 M para eliminar el NaOH no reaccionado, y finalmente se lleva a pH neutro con sucesivos lavados en agua destilada. Una vez seco, el *tanigel* está listo para usarse.

Este adsorbente se ha utilizado en la retirada de tres tipos de contaminantes: colorantes, detergentes y metales pesados. Como compuestos modelo se han empleado el azul de metileno (MB), el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el ion Zn<sup>2+</sup>. Los tres presentan un carácter catiónico.

Variaciones en el volumen o el tipo de aldehído conllevan diferencias significativas en la capacidad adsorbente de los *tanigeles*. Así, se sintetizaron adsorbentes con dos tipos de aldehído: formaldehído y acetaldehído; y con dos dosis: concentrada y diluida. La Tabla 1 muestra los experimentos de gelificación llevados a cabo.

Cada combinación se sintetizó dos veces, y cada producto se testeó otras dos veces con cada uno de los compuestos modelo. Cada ensayo se llevó a cabo con 20 mg de *tanigel* y 100 mL de una disolución de contaminante de 100 mg·L<sup>-1</sup>. Cada experimento se llevó a cabo durante dos semanas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción y, por tanto, saturar el adsorbente del contaminante correspondiente. Como puede verse en la Tabla 1, no todas las combinaciones condujeron a *tanigeles* viables, de modo que sólo se pudieron testear ocho categorías.

Tabla 1. Experimentos de gelificación con diferentes taninos condensados y aldehídos

Tanino	Formaldehído (mmol·g <sup>-1</sup> )	Acetaldehído (mmol·g <sup>-1</sup> )	¿Gelifica?	Símbolo
Ciprés	1	0	No	
Ciprés	3,68	0	Sí	CFC
Quebracho	1	0	Sí	QFD
Quebracho	3,68	0	Sí	QFC
Quebracho	0	1,3	No	
Quebracho	0	4,85	No	
Pino	3,68	0	Sí	PFC
Pino	1	0	Sí	PFD
Acacia	1	0	Sí	WFD
Acacia	3,68	0	Sí	WFC
Acacia	0	1,3	No	
Acacia	0	4,85	Sí	WAC

## 5. Contaminantes empleados para los ensayos de depuración de aguas

Atendiendo a la incidencia sobre el medio ambiente que tienen ciertos compuestos, se han elegido tres tipos de contaminantes que son significativos:

La presencia de metales pesados en las aguas de consumo es uno de los problemas más habituales en zonas industriales. Los efluentes de minerías se encuentran habitualmente muy cargados de iones metálicos tales como Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> o Cd<sup>2+</sup>. Estas aguas sucias representan una contaminación acumulativa en la cadena alimenticia (Kurniawan *et al.*, 2006) y su eliminación es una prioridad a escala global, aunque naturalmente esta problemática tiene mucho más difícil su resolución en zonas en desarrollo (Beltrán-Heredia *et al.*, 2009). Para trabajar esta contaminación específica se ha elegido el Zn<sup>2+</sup> como compuesto modelo.

Las aguas coloreadas, contaminadas con colorantes textiles, son un motivo de alteración del equilibrio medioambiental muy importante. Además de la toxicidad y los efectos bioacumulativos y cancerígenos de muchos de estos productos, los colorantes modifican la luz que llega a las zonas pantanosas y de embalses, de tal manera que dificultan el desarrollo de la vida vegetal y, consiguientemente, de la fauna presente en este tipo de hábitats: humedales, lagos, ríos (Brown, 1987)... Para estudiar este tipo de contaminación se ha elegido uno de los colorantes más comunes: el azul de metileno.

Por último, el incremento exponencial del uso de cosméticos, detergentes y jabones industriales ha disparado la presencia de este tipo de químicos en las aguas de consumo. Son los llamados *tensioactivos* o *surfactantes*, y tienen efectos altamente perjudiciales, tanto para la fauna como para la flora (Cserhati *et al.*, 2002). De entre ellos, se ha elegido el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés), detergente catiónico de gran difusión en los productos de higiene domésticos.

Todos estos contaminantes han sido analizados según los métodos estándar de medida (APHA, 1998).

## 6. Resultados

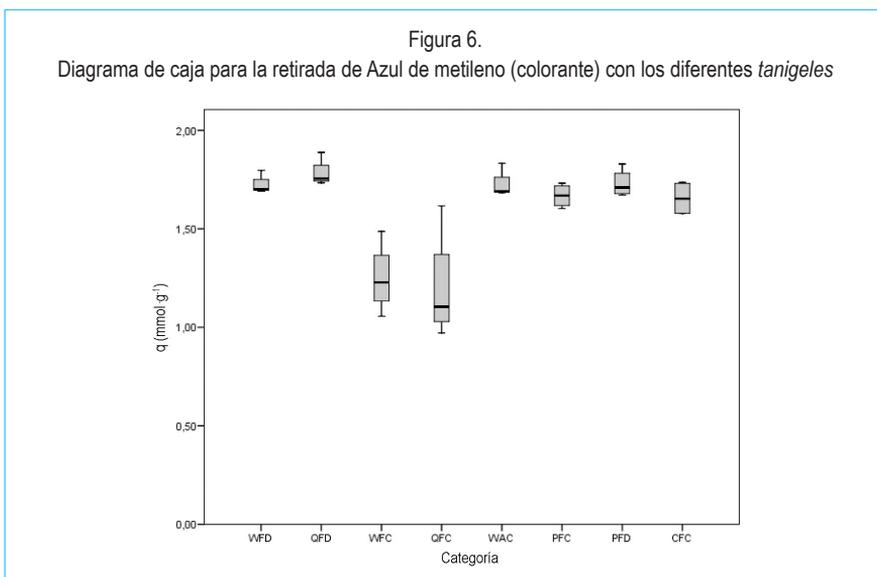
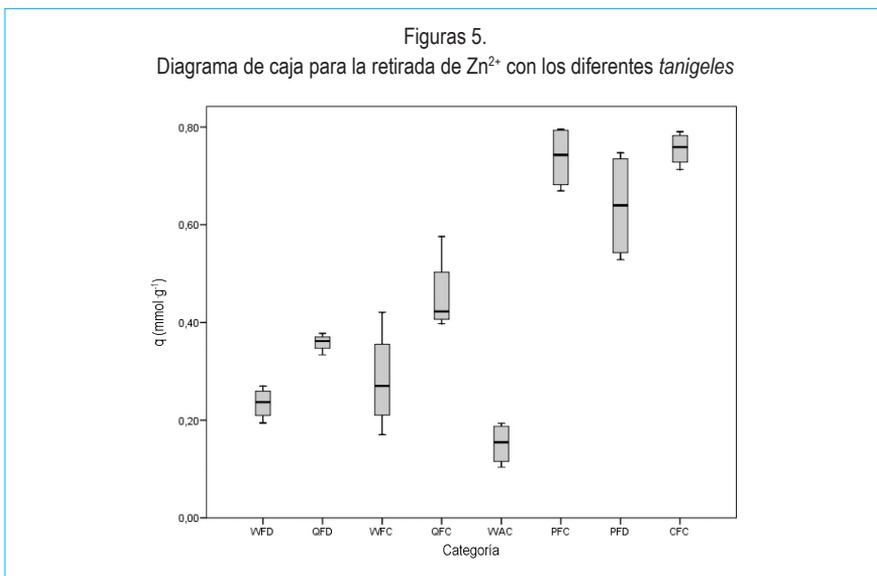
De entre los productos sintetizados, sólo los insolubles (aquéllos que gelificaron) pudieron ser sometidos a estudio. En la mayoría de los casos, los *tanigeles* resultaron eficaces en la retirada de los contaminantes de trabajo, si bien en el caso de la eliminación de  $Zn^{2+}$  la variabilidad de los ensayos fue mayor.

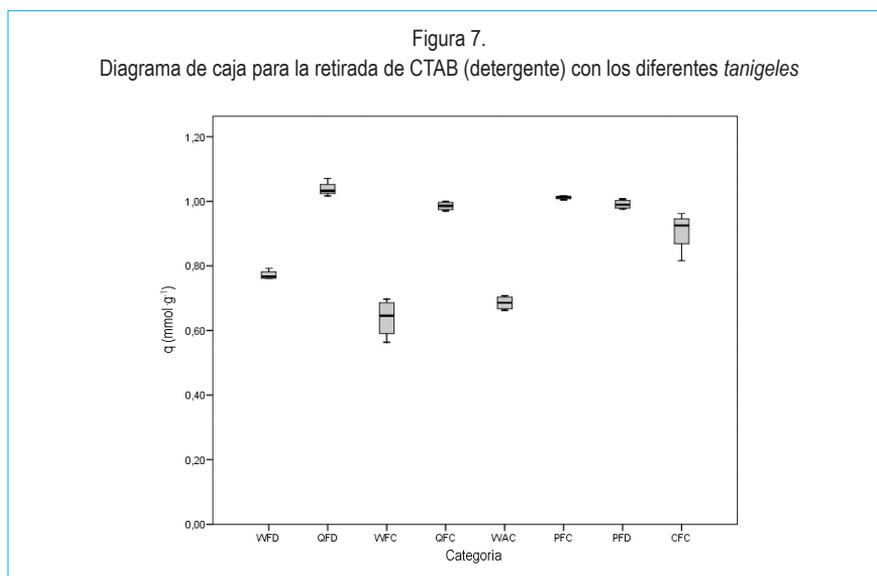
Para evaluar convenientemente la eficacia de los *tanigeles* sintetizados, hay que definir una variable que ponga en relación la cantidad de contaminante retirado por cada unidad de masa de adsorbente. Esta variable es llamada tradicionalmente *capacidad de adsorción*, se identifica con la letra  $q$  y se obtiene mediante la Ecuación 1:

$$q = \frac{(C_o - C_f) V}{W} \quad (1)$$

donde  $C_o$  es la concentración inicial de contaminante ( $\text{mmol L}^{-1}$ ),  $C_f$  la concentración final después del proceso de adsorción ( $\text{mmol L}^{-1}$ ),  $V$  el volumen de ensayo (L) y  $W$  la masa de *tanigel* (mg).

La Figuras 5, 6 y 7 muestran los resultados de las series experimentales llevadas a cabo. Son diagramas de caja, llamados así porque representan los valores experimentales  $q$  obtenidos en la retirada de  $Zn^{2+}$  (Figura 5), de azul de metileno (Figura 6) y de CTAB (Figura 7). En el eje de abscisas se muestran las llamadas categorías, cada uno de los *tanigeles*, y el de ordenadas señala el valor correspondiente de la capacidad. La *caja* se forma por la dispersión de las réplicas, mientras que las líneas verticales (bigotes) se corresponden con los valores extremo.





Estos diagramas de caja o *box plot* muestran las categorías más eficaces en la retirada de cada uno de los contaminantes. La Figura 5 muestra la situación con mayor dispersión en cada categoría (cajas y bigotes más amplios) y una mayor diferencia entre ellas.

En el caso de las Figuras 6 y 7, las situaciones son más similares y ciertamente con mucha menos dispersión. Existe una coincidencia grande entre las categorías que son buenas para la retirada de uno y otro contaminante, seguramente debido a que el tamaño molecular de estos productos (Azul de metileno y CTAB) es mayor que el presentado por el átomo de  $Zn^{2+}$ . En ese caso, la adsorción se daba con mayor indeterminación.

Los resultados numéricos de todos estos experimentos son más claros. Se puede realizar la llamada *prueba de Tukey*, un test estadístico que conduce a identificar grupos de elementos cuya efectividad es indistinguible estadísticamente hablando. Dicho de otro modo, los subconjuntos homogéneos (DHS de Tukey) muestran los grupos de *tanigeles* cuya eficacia es comparable. En el caso de la retirada de metal (Figura 5), los subconjuntos son cuatro y se distingue claramente una serie perfectamente diferenciada del resto, que se corresponde con las categorías PFC, PFD y CFC. Por el contrario, la eliminación de Azul de metileno (Figura 6) presenta la situación contraria: los subconjuntos de Tukey no muestran más que dos grupos diferenciados. Las categorías WFC y QFD se sitúan en unos valores de retirada

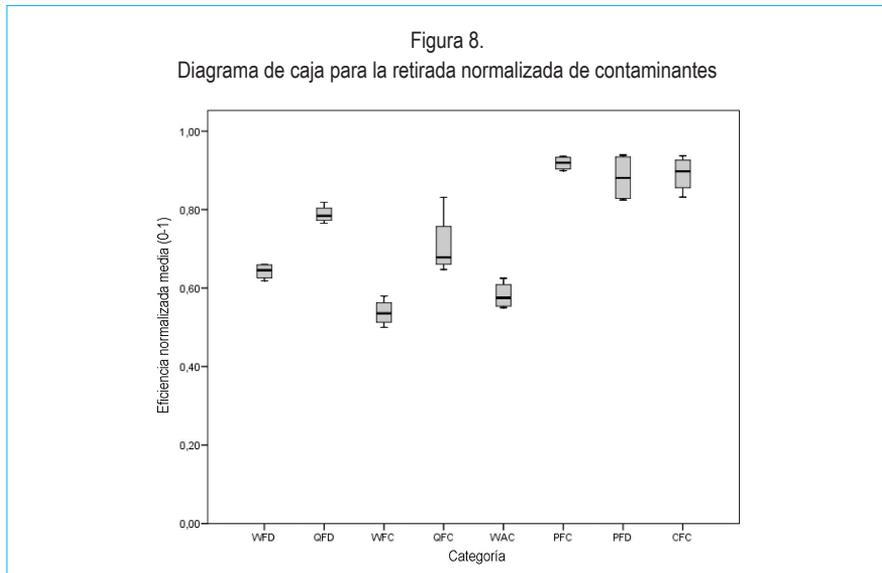
mucho menores que el resto. El caso del detergente (Figura 7) constituye una situación intermedia, puesto que los cuatro subconjuntos que aparecen presentan una diferencia menor. Las series QFC, PFD, PFC y QFD son las que mayor capacidad de adsorción presentan.

Habida cuenta de la dificultad para obtener una conclusión definitiva acerca de la idoneidad de una u otra familia de *tanigeles* para la eliminación de los contaminantes estudiados, se definió una variable objetivo compuesta. Este nuevo parámetro es la media de los valores de capacidad normalizados, según la Ecuación 2:

$$EN = \frac{X_i}{X_{max}} \tag{2}$$

donde *EN* es la Eficiencia Normalizada (sin unidades),  $X_i$  es el valor individual de *q* en cada ensayo y  $X_{max}$  el valor máximo de *q* en cada sistema (retirada de metal, de detergente o de colorante).

De esta manera, el análisis del mismo diseño permite evaluar la eficacia conjunta de eliminación de contaminantes de forma combinada. La Figura 8 muestra los resultados de este extremo.



Los subconjuntos homogéneos de Tukey de este caso combinado (Tabla 2) muestran los resultados analíticos de todo el modelo. Estos datos ponen de relevancia la existencia de cinco grupos diferenciados de productos, en función de su mayor o menor eficacia (medida como la media de las capacidades de adsorción  $q$  normalizadas), el último de los cuales comparte dos de sus tres miembros constituyentes con el anterior. Los grupos se establecen según se pueda o no distinguir de modo estadísticamente significativo entre las muestras, de manera que se puede asumir que no existe diferencia significativa entre las muestras PFD, CFC y PFC, y que son las combinaciones más eficaces para la retirada conjunta de los tres contaminantes.

Tabla 2.  
Subconjuntos homogéneos de Tukey para las capacidades  $q$  media normalizadas

Categoría	Subconjunto				
	1	2	3	4	5
WFC	0,53				
WAC	0,58				
WFD	0,68	0,68			
QFC		0,71	0,71		
QFD		0,79	0,79	0,79	
PFD				0,88	0,88
CFC				0,89	0,89
PFC					0,91
Significación	0,054	0,461	0,253	0,061	0,936

## 7. Conclusiones

Es preciso y necesario seguir haciendo investigación para el tratamiento de aguas contaminadas. Esta labor es propia de la universidad en tanto que servicio público y debe prestar atención a las realidades globales de desequilibrios Norte-Sur. En este contexto, el desarrollo de soluciones universalizables, tales como los nuevos adsorbentes de origen tanínico que se presentan en este trabajo, es de vital importancia.

El diseño factorial de experimentos sobre la gelificación de taninos condensados del quebracho, acacia, pino y ciprés ha dado como resultado un grupo óptimo de *tanigales* a partir de los dos últimos tipos de extracto tanínico. Para ello, se puede emplear formaldehído concentrado o diluido, puesto que los adsorbentes obtenidos son plenamente eficaces para la retirada de metales, tal como el  $Zn^{2+}$ ; de colorantes catiónicos, como el azul de metileno; o de detergentes, como el bromuro de cetiltrimetilamonio.

Las combinaciones más eficaces de extractos tanínicos y aldehído son las que se incluyen en las categorías PFC, PFD y CFC; es decir, pino y ciprés con formaldehído concentrado (FC) y pino con formaldehído diluido (D). En estas condiciones, las eficacias obtenidas rondan los 0,7, 1,7 y 1 mmol·g<sup>-1</sup> en los casos respectivos de retirada de metal, colorante y detergente.

## Agradecimientos

Esta investigación ha sido parcialmente financiada por el proyecto CTQ 2010-14823/PPQ de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) y por el proyecto PIR-07A031 de la Junta de Extremadura.

## Referencias bibliográficas

- > APHA (1998): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, American Public Health Association and American Water Works Association y Water Environment Association (vigésima edición).
- > Beltrán-Heredia, J.; Domínguez, J. R.; Cano, Y. y Jiménez, I. (2006a): "Nitrate removal from groundwater using Amberlite IRN-78: Modelling the system"; en *Applied Surface Science* (252, 17); pp. 6031-6035.
- > Beltrán-Heredia, J.; Domínguez, J. R.; Cano, Y. y Jiménez, I. (2006b): "Removing heavy metals from polluted water with a tannin-based flocculant agent"; en *Journal of Hazardous Materials* (165, 1-3); pp. 1215-1218.
- > Brown, D. (1987): "Effects of colorants in the aquatic environment"; en *Ecotoxicology and Environmental Safety* (13, 2); pp. 139-147.
- > Cserhádi, T.; Forgács, E. y Oros, G. (2002): "Biological activity and environmental impact of anionic surfactants"; en *Environment International* (32, 3); pp. 417-431.
- > Demirbas, A. (2008): "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review"; en *Journal of Hazardous Materials* (157, 2-3); pp. 220-229.
- > Dorf, R. C. (2001): *Sustainable and Appropriate Technologies*. San Diego, Academic Press.

- > Gobierno de España (2009): *Plan Director de Cooperación para el Desarrollo 2009-2010*. Madrid.
- > Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W.-H.; y Babel, S. (2006): "Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals"; en *Chemical Engineering Journal* (118, 1-2); pp. 83-98.
- > Maslow, A. (1991): *Motivación y personalidad*. Madrid, Díaz de Santos.
- > Navarro Batista, V. Y. e Iglesias Pérez, A. (2001): "Zeolitas naturales en la eliminación del plomo de aguas residuales"; en *Ingeniería Química* (375, 6); pp. 177-183.
- > Nakano, Y.; Takeshita, K y Tsutsumi, T. (2001): "Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel"; en *Water Research* (35, 2); pp. 496-500.
- > Parfitt, G. D. y Rochester, C. H. (1983): *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. Londres, Academic Press.
- > PEP (2006): "Linking poverty reduction and water management"; en *Poverty-Environment Partnership and World Health Organization*. Ginebra.
- > Thompson, F. E. y Mcconnachie, G. L. (1995): "Microporous carbons from Moringa oleifera husks for water purification in less developed countries"; en *Water Research* 29(1); pp. 337-347.
- > Rees, W. (2009): "Naturaleza humana, huella ecológica e injusticia ambiental"; en *Cuadernos de Economía Sostenible* (octubre).
- > Sanghi, R. y Bhattacharya, B. (2002): "Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents"; en *Coloration Technology* (118, 5); pp. 256-269.
- > Unceta, K. (2007): *La cooperación al desarrollo en las universidades españolas*. Madrid, Agencia Española de Cooperación Internacional.
- > UNESCO (2009): "World Water Assesment Programme"; en *The United Nations World Water Develpoment Report 3: Water in a Changing World*. Londres, EarthScan.
- > Sánchez-Martín, J.; González-Velasco, M.; Beltrán-Heredia, J.; Gragera-Carvajal, J. y Salguero-Fernández, J. (2010): "Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies"; en *Journal of Hazardous Materials* (174, 1-3); pp. 9-16.

