

OATA, ¿UNA POSIBLE ESTRATEGIA PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES?

Griselda Sosa^b, Melisa E. Lamanna^a, Norma B. D'Accorso^a, Silvana A. Ramírez^b, Anita Zalts^b

^a Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono (CIHIDECAR-CONICET). Depto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (1429).

^b Instituto de Ciencias - Universidad Nacional de General Sarmiento. J.M. Gutiérrez 1150 (1613). Los Polvorines, Provincia de Buenos Aires.

Introducción

Los efluentes acuosos de plantas industriales que contengan metales son fuente de contaminación de aguas y sedimentos, debiendo tratarse adecuadamente antes de ser vertidos. El desarrollo de materiales seguros y económicamente viables para realizar estos tratamientos es un área que presenta gran interés, sobre todo por la posibilidad de sintetizar polímeros de características adecuadas. Un aspecto interesante es considerar el tipo de monómeros adecuados para tal fin: los heterociclos se presentan como una posibilidad, debido a sus características isostéricas con grupos funcionales orgánicos, sumado a la presencia de heteroátomos donores de electrones que pueden interactuar con metales pesados [1]. En particular la modificación química de poliacrilonitrilo y policloruro de vinilo con grupos heterocíclicos ha permitido obtener muy buenos resultados de interacción de metales pesados con dicho copolímero [2, 3]. En la búsqueda de nuevos materiales capaces de ser utilizados para el tratamiento de efluentes acuosos, hemos reportado la polimerización de 3-amino-1,2,4-triazol que condujo a un producto que fue caracterizado por técnicas físicas, térmicas y espectroscópicas resultando un oligómero de cuatro unidades (OATA) (Figura 1) [4].

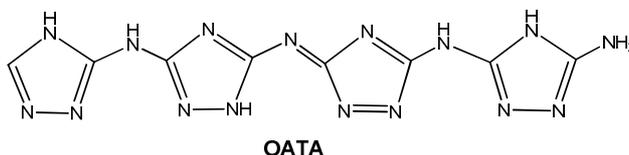


Figura 1. Estructura química de OATA.

Teniendo en cuenta la estructura de OATA, con presencia de gran cantidad de heteroátomos donores de electrones, se decidió estudiar su interacción con zinc(II), con el objetivo final de buscar estrategias para el tratamiento de efluentes de galvanoplastías.

Metodología

Para evaluar la interacción de OATA con ese metal, se adicionó una solución de zinc(II) en exceso sobre una solución acuosa de OATA en buffer de borato 0,1M (pH 9) que condujo a la formación de un sólido rojizo acompañado por un sobrenadante incoloro (las soluciones del polímero eran inicialmente color naranja).

Para evaluar la distribución de zinc(II) entre la solución y el sólido se realizaron tres experiencias en las cuales se varió la relación de concentraciones de OATA y Zn: 1-10(A), 1-20(B) y 1-58(C). En todos los casos la concentración inicial de OATA fue de $1,57 \cdot 10^{-4}$ M. Se separó el sólido de su sobrenadante por centrifugación, y se lavó exhaustivamente con agua bidestilada.

En los sobrenadantes se evaluó la presencia de OATA por espectrofotometría visible. Para la cuantificación de zinc(II) se empleó voltamperometría de preconcentración electrolítica, previa fotooxidación de la solución para eliminar todo vestigio de materia orgánica que pueda actuar como complejante. A modo de control se comprobó que el metal no forma precipitado en el buffer de trabajo en ausencia de OATA.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante métodos espectroscópicos y físicos. El espectro IR-FT se obtuvo en pastilla de KBr(s) y la caracterización térmica fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno (rampa de 10°C/min) desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

Resultados

El análisis de los sobrenadantes arrojó que la concentración de zinc(II) es $1,20 \cdot 10^{-4}M$, $1,20 \cdot 10^{-4}M$ y $2,61 \cdot 10^{-5}M$ para los experimentos A, B y C, respectivamente, mientras que los experimentos control indican que la concentración de zinc(II) en solución no se modificó en ausencia de OATA. Por otro lado, la determinación espectrofotométrica de OATA sugiere que su precipitación es prácticamente cuantitativa. Esta disminución de la concentración de zinc(II) en solución en presencia de OATA permite inferir que ha ocurrido una incorporación de zinc(II) al formarse el sólido.

La caracterización por espectroscopía IR-FT del sólido obtenido luego de poner en contacto el OATA con solución de zinc(II) (OATA-Zn) se muestra en la Figura 2, donde se compara con el espectro de OATA. Se pueden observar las siguientes bandas de absorción para el OATA: $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento N-H); $1680-1690\text{ cm}^{-1}$ (enlace C=N); y $1300, 1270\text{ cm}^{-1}$ (aminas secundarias aromáticas). Los picos presentes a $950, 850\text{ cm}^{-1}$ podrían ser asignados a la flexión del enlace C-H fuera del plano de vibración del triazol sustituido. Sin embargo para el OATA-Zn, las señales correspondientes al estiramiento N-H y al enlace C=N se ven modificadas debido a que las mismas estarían comprometidas en la interacción con el metal.

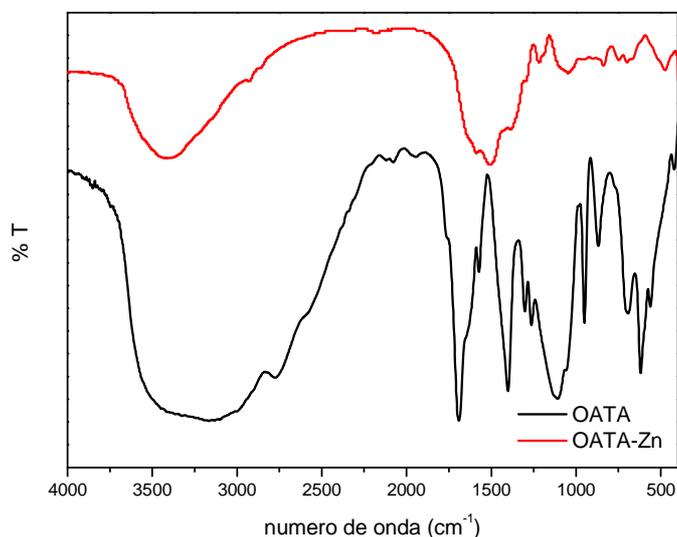


Figura 2. Resultados de IR-FT obtenidos para OATA y OATA-Zn.

Por otra parte se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de OATA y OATA-Zn (experimentos A y B), cuyos resultados se muestran a continuación (Figura 3).

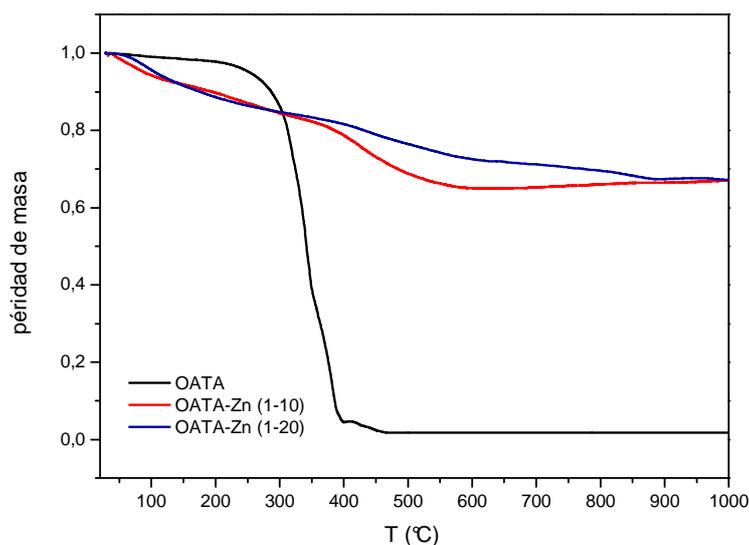


Figura 3. Análisis termogravimétrico de OATA, OATA-Zn (1-10) y OATA-Zn (1-20).

El termograma obtenido para el oligómero presenta dos temperaturas diferentes de pérdidas de masa: 347,1 y 391,4 °C. La primera pérdida de masa se atribuye a la pérdida de moléculas neutras y pequeñas como N₂ y HCN, seguidas por escisión del anillo y posterior pérdida de más moléculas de N₂ [5]. La segunda pérdida de masa se podría relacionar con la descomposición total del material. A partir del análisis termogravimétrico del OATA expuesto a ambas soluciones de zinc(II) se puede observar que ambos sólidos tienen una pérdida inespecífica de masa alrededor de 225°C, de aproximadamente 17,5 %. Este salto no se observa en el OATA: el mismo recién comienza a degradarse a partir de los 220 °C, resultando ser más estable térmicamente.

Para el caso del OATA-Zn (1-10) y OATA-Zn (1-20) se obtiene un residuo que corresponde a un 67% de la masa inicial, que no se degrada hasta los 1000°C indicando que se trataría de material inorgánico proveniente del metal retenido por el oligómero, consistentemente con lo observado en el IR-FT.

Los resultados obtenidos permiten confirmar la interacción efectiva entre OATA y el metal, mostrando una elevada capacidad de retención del mismo.

Referencias

- [1]a) U. Samuel, J. P. Guggenbichler. *Int. J. Antimicrob Ag*, 23S1 (2004) S75. b) Hyun Sue Huh, Sung Hoon Kim, Sung Yol Yun, Lee Soon W. *Polyhedron*, 27 (2008) 1229. c) Z. Popović, G. Pavlović, D. Matković-Čalogović, Z. Soldin, M. Rajić, D. Vikić-Topić, D. Kovaček. *Inorg. Chim. Acta*, 306 (2000) 142.
- [2] M. A. Martins Alho, D. Grassi, A. Fernández Cirelli, N. B. D'Accorso. *Environ. Chem. Let.*, 7, 3 (2009) 271
- [3] M. E. Lamanna, N. B. D'Accorso. *J. Appl. Polym. Sci.*, 121 (2011), 951.
- [4] M. E. Lamanna, E. de la Horra, S. Jacobo, N. B. D'Accorso. *React. Funct. Polym.*, 69 (2009) 759.
- [5] B'Shary, I.; Guimon, C., Grimaud, M.; Pfister-Guillouzo, B.; Liotard, D.; *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2123.