

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN

FACULTAD DE CIENCIAS



**Facultad de
Ciencias**
Universidad Católica de la Santísima Concepción

CAPTACIÓN DE COBRE (Cu (II)) POR POLIFENOLES DE CORTEZA DE PINO
RADIATA Y SUS DERIVADOS MODIFICADOS, COMO ESTRATEGIA PARA EL
DESARROLLO DE RESINAS INTERCAMBIADORAS DE ORIGEN BIOLÓGICO

Por

ALEXA SOFIA GAYOSO ABARZUA

Memoria entregada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la
Santísima Concepción para optar al Título profesional de Químico Ambiental

Profesor Guía: Dr. DANNY E. GARCÍA

Profesor Co-Guía: ELIZABETH T. GONZÁLEZ

Concepción

2018



Facultad de Ciencias

Universidad Católica de la Santísima Concepción

Acta de Certificación

Certifico que el trabajo de Tesis se realizó bajo mi dirección y ha sido aprobado.

Profesor Guía: Dr. Danny García M.

Declaro que el contenido de esta tesis no se ha presentado total o parcialmente para optar a otro Título o Grado Académico.

Alexa Sofía Gayoso Abarzúa

Nota del Informe de Práctica o Tesis: 6.15

Fecha de aprobación del Examen de Título y Grado:

_____ de _____ de 2018

Ministro de Fe: _____

AGRADECIMIENTOS

Cuando tenía cinco años fue la primera vez que me preguntaron ¿Qué quieres ser cuando grande? La verdad, no recuerdo lo que respondí esa vez, pero esa pregunta me acompañó toda mi infancia y adolescencia. En cada etapa de mi vida respondía distintas profesiones, pero nunca dije que quería ser científica o estudiar algo relacionado a esa área. Llegó el día en que debía tomar la decisión para responder esa pregunta; postulé a varias carreras, muy distintas algunas de las otras y mi intención no fue precisamente estudiar algo relacionado con la Química, hasta que simplemente quedé en esta carrera, con mucho miedo de no saber si en verdad era lo que yo quería y si realmente iba a llegar hasta el final.

Reconozco que el primer año de la carrera dudé mucho, hasta un día pensé en retirarme, pero algo en mí sentía que tenía que seguir adelante, que ya estaba aquí y que tenía que esforzarme más para llegar hasta el final, aunque me tomara más años, pero debía terminar. Pasó el tiempo de esa temporada de dudas hasta que un día encontré una caja en el patio trasero de mi casa; resulta que esa caja guardaba mi “laboratorio”, luego mi mamá me contó que cuando era pequeña jugaba a que era “científica” y juntaba los vasitos de los jarabes, mascarillas, unos frascos y unos tubos de ensayo que eran de mis hermanos mayores y con eso jugaba a que tenía un “laboratorio”, ¡qué gracioso!... nada es casualidad, con eso confirmé que había tomado una buena decisión en estudiar la carrera de Química Ambiental.

Por ello, agradezco a Dios quien me ha guiado en todo este proceso y en las decisiones de mi vida, a mis padres y mis hermanos quienes se han sacrificado y me han apoyado para poder ser la primera profesional de la familia, sé que les debo mucho. También agradezco a mis amigos y a mi pololo que siempre han dado frases de apoyo en los momentos más agotadores y difícil de este proceso.

Además, agradezco a todos los profesores de la Facultad de Ciencias quienes son los que me han educado y preparado para ser una profesional, en especial al profesor Danny García quien me entregó su confianza para trabajar con él en este proyecto y a la profesora Elizabeth González quien colaboró conmigo.

También agradezco a las funcionarias Esthefany Reyes y Muriet Salazar quienes me han ayudado en la fase experimental, facilitándome materiales y equipos para poder concluir mi Tesis de Pregrado.

¡¡Muchas Gracias!!

INDICE

AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
RESUMEN	XII
1. INTRODUCCIÓN	XIII
1.1 Las resinas de intercambio iónico	13
1.1.1 Tipos de resinas de intercambio iónico	13
1.1.2 Usos de las resinas de intercambio iónico	14
1.1.3 Resinas de intercambio iónico sintéticas y de base biológica	15
1.2 Taninos (polifenoles) como biopolímeros en el reino vegetal	17
1.2.1 Tipos de taninos	17
1.2.2 Los taninos como compuestos captadores de iones	18
1.3 El Cobre y su afinidad por ligandos fenólicos	21
2. HIPÓTESIS	XXIII
3. OBJETIVOS	XXIII
3.1 Objetivo general	23
3.2 Objetivos específicos	23

4. METODOLOGÍA	XXIV
4.1 Efecto del pH en la capacidad de adsorción	24
4.2 Determinación de la capacidad máxima de adsorción	26
4.3 Análisis FT-IR para describir la interacción metal-ligando	27
4.4 Estudio de desorción	27
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	XXVIII
5.1 Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)	28
5.2 Capacidad máxima de adsorción de Cu (II)	32
5.2.1 Estructura molecular y estabilidad del ligando	34
5.3 Descripción de la interacción ligando-Cu (II) mediante FT-IR	37
5.3.1 Espectro infrarrojo del tanino condensado sin modificación	37
5.3.2 Espectros infrarrojos de los taninos modificados	38
5.4 Desorción de Cu (II)	42
6. CONCLUSIONES	XLV
7. REFERENCIAS	XLVII

1. ANEXO	LVIII
1.1 Determinación de la Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)	58
1.1.1 Resultados de la Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)	59
1.1.2 Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)	60
1.1.3 Comportamiento de los polifenoles a distintos pH	61
1.2 Determinación de la Capacidad máxima de adsorción de Cu (II)	63
1.2.1 Capacidad máxima de adsorción de Cu (II)	64
1.3 Determinación del porcentaje de desorción de los polifenoles	65
1.3.1 Resultados del proceso de desorción	66
1.3.2 Desorción acorde a la concentración de ácido utilizado	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Experimentos realizados para la determinación del efecto del pH en la adsorción de Cu (II). 25

Tabla 2. Significado de las siglas utilizadas en el diseño experimental y en la presentación de resultados. 25

Tabla 3. Experimentos realizados para determinar la Capacidad máxima de adsorción de Cu (II). 26

Tabla A.1. Curva de calibración de Cu (II) para el efecto del pH. 58

Tabla A.2. Límites de detección y cuantificación (LD y LC) para el efecto del pH. 58

Tabla A.3. Adsorción de Cu (II) a pH 3. 59

Tabla A.4. Adsorción de Cu (II) a pH 4. 59

Tabla A.5. Adsorción de Cu (II) a pH 5. 59

Tabla A.6. Curva de calibración de Cu (II) para la capacidad máxima de adsorción. 63

Tabla A.7. Límites de detección y cuantificación (LD y LC) para la capacidad máxima de adsorción.

63

Tabla A.8. Capacidad máxima de adsorción a diferentes concentraciones molares de Cu (II). 64

Tabla A.9. Curva de calibración de Cu (II) para el proceso de desorción. 65

Tabla A.10. Límites de detección y cuantificación (LD y LC) para el proceso de desorción. 65

Tabla A.11. Datos obtenidos del proceso de desorción de Cu (II) en solución de HCl 1 M. 66

Tabla A.12. Datos obtenidos del proceso de desorción de Cu (II) en solución de HCl 2 M. 67

Tabla A.13. Datos comparativos del porcentaje de desorción de los polifenoles en las distintas soluciones de ácido clorhídrico.

68

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura molecular de taninos condensados. 18
- Figura 2.** Interacción quelante del tanino con el Cu (II). 21
- Figura 3.** Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cu (II) para el tanino condensado de pino radiata y los taninos modificados con anhídrido Maleico, anhídrido Itacónico y anhídrido Citracónico a diferentes tiempos (N=3). 30
- Figura 4.** Capacidad máxima de adsorción de Cu (II) del tanino condensado de pino radiata y de los taninos modificados con anhídrido Itacónico, anhídrido Citracónico y anhídrido Maleico a pH 3. 32
- Figura 5.** Unidad de catecol B de la estructura del tanino condensado y taninos modificados (b, c y d). a) tanino condensado, b) T: derivado a base de anhídrido Itacónico, c) derivado a base de anhídrido Citracónico y d) derivado a base de anhídrido Maleico. 35
- Figura 6.** Espectros infrarrojos de tanino condensado de pino radiata sin tratamiento y de taninos condensados tratados con diferentes concentración de Cu (II). 38
- Figura 7a.** Espectros infrarrojos de tanino modificado con anhídrido Maleico sin tratamiento y de taninos modificados con anhídrido Maleico tratados con diferentes concentraciones de Cu (II). 39

Figura 7b. Espectros infrarrojos de tanino modificado con anhídrido Itacónico sin tratamiento y de taninos modificados con anhídrido Itacónico tratados con diferentes concentraciones de Cu (II).

40

Figura 7c. Espectros infrarrojos de tanino modificado anhídrido Citracónico sin tratamiento y de taninos modificados anhídrido Citracónico tratado con diferentes concentraciones de Cu (II).

41

Figura 8. Promedio general ponderado de desorción de Cu (II) considerando los resultados obtenidos en los experimentos y las concentraciones ensayadas con los taninos en estudio (N=6).

43

Figura A.1. Curva de calibración de Cu (II) para determinar el efecto del pH. 58

Figura A.2. Resultados de la adsorción de Cu (II) a pH 3 (hasta las 2 h). 60

Figura A.3. Resultados de la adsorción de Cu (II) a pH 4 (hasta las 2 h). 60

Figura A.4. Resultados de la adsorción de Cu (II) a pH 5 (hasta las 2 h). 61

Figura A.5. Resultados de la adsorción del tanino condensado (control) a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h).

61

Figura A.6. Resultados de la adsorción del tanino modificado con Anhídrido Maleico a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h). 62

Figura A.7. Resultados de la adsorción del tanino modificado con Anhídrido Itacónico a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h). 62

Figura A.8. Resultados de la adsorción del tanino modificado con Anhídrido Citracónico a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h). 63

Figura A.9. Curva de calibración de Cu (II) para determinar la capacidad máxima de adsorción. 64

Figura A.10. Curva de calibración de Cu (II) para determinar el porcentaje de desorción. 65

Figura A.11. Porcentaje de desorción de Cu (II) en solución de HCl (1 M). 68

Figura A.12. Porcentaje de desorción de Cu (II) en solución de HCl (2 M). 69

RESUMEN

Las resinas intercambiadoras se utilizan principalmente en los procesos industriales para la separación de metales. La mayoría de las resinas utilizadas son sintéticas y nocivas para el medio ambiente; por lo que es necesario sintetizar resinas de base biológicas que sean menos contaminantes y su síntesis no sea dependiente de los precios fluctuantes del petróleo. Con este fin, se estudió el potencial de los taninos condensados (polifenoles) de la corteza del pino radiata (*Pinus radiata* D. Don.), a modo de valorizar la corteza de esta especie forestal; la cual es considerada un residuo subvalorado y contaminante. Se utilizó el tanino condensado extraído de la corteza y los derivados esterificados con anhídridos cíclicos (Itacónico, Citracónico y Maleico), como base para desarrollar resinas intercambiadoras (bloques polimérico) para captar Cu (II). Se estudió la adsorción de los polifenoles a valores de pH 3, 4 y 5, y se determinó la capacidad máxima de adsorción y la habilidad de desorción con ácido clorhídrico 1 y 2 M, obteniendo un mayor intercambio de los polifenoles a pH 3. Sin embargo, la capacidad máxima de adsorción fue dependiente de la estructura química del ligando (–OH vs. –O–CO–CR₁–CR₂–COOH). El tanino sin modificación demostró una elevada adsorción a corto plazo (23 mmol Cu/g adsorbente), pero el derivado esterificado con Anhídrido Citracónico mostró tener una adsorción más estable (17 mmol Cu/g adsorbente) a valores crecientes de concentración de Cu (II). Asimismo, el derivado a base de Anhídrido Itacónico tuvo una mayor capacidad de adsorción (35-40 mmol Cu/g adsorbente) a altas concentraciones de Cu (II); mientras que el proceso de desorción fue más efectivo al utilizar el derivado a base de Anhídrido Maleico (55% desorción). El tanino condensado de corteza de pino y sus derivados esterificados con anhídridos cíclicos, son bloques poliméricos con potencial para el desarrollo de resinas intercambiadoras de base biológica.

Palabras claves: *Adsorción, Metales, polifenoles, Resinas, Taninos condensados, Esterificación.*

I.- INTRODUCCIÓN

1.1 Las resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico, son sólidos insolubles en agua constituidos principalmente por polímeros con elevado peso molecular (Kolodynska *et al.*, 2017), estos polímeros están formados por grupos funcionales de diferente naturaleza (catiónicos y aniónicos) capaces de intercambiar iones con una solución, en general acuosa (Jiménez, 2001).

En este método fisicoquímico se introduce el residuo acuoso a través de la resina compuesta de iones y una matriz polimérica, de tal modo que, el potencial electroquímico del ion a recuperar es mayor que el ion de la resina, ésta pasa a la solución y el ion de interés queda fijado en la matriz sólida (Castells, 2000).

Este proceso basado en principios físicos, químicos y termodinámicos es frecuentemente aplicado en tecnología de remoción de elementos contaminantes en el sector industrial y además es utilizado para la inmovilización y recuperación de analitos de particular interés como metaloides, tierras raras y compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

1.1.1 Tipos de resinas de intercambio iónico

Hay dos clases de resinas de intercambio iónico (catiónicas y aniónicas); además, se clasifican como fuertes o débiles. En las resinas catiónicas el ion intercambiable

es el H⁺, el que se intercambia por cualquier otro catión (Orozco *et al.*, 2011); el proceso de intercambio puede verse representado por la siguiente ecuación:



En el caso de las resinas aniónicas generalmente el ion intercambiable es el OH⁻ y es sustituido por otro anión, descrito en el siguiente esquema:



En sentido general, la teoría de intercambio señala que el proceso ocurre en resinas y analitos de similar fortaleza; en este sentido, resinas con elementos intercambiadores fuertes son efectivas para remover analitos de igual naturaleza y viceversa, independientemente del carácter ácido o básico (Trujillo, 2006).

1.1.2 Usos de las resinas de intercambio iónico

Los principales usos de las resinas de intercambio iónico se dan en la utilización de procesos como la eliminación de nitratos del agua potable, tratamientos de aguas en plantas nucleares, separación de metales en la industria minera, del hierro y el acero; ablandamiento del agua y separación de productos químicos, entre otros (Kolodynska *et al.*, 2017).

Está bien establecido que en función del uso específico de las resinas se utilizan diferentes matrices poliméricas y grupos funcionales intercambiadores. Sin embargo, en todos los casos los factores asociados a los precios de monómeros y polímeros, el tipo de reacción de polimerización y la durabilidad de las resinas condicionan su uso (Santiago, 2007).

1.1.3 Resinas de intercambio iónico sintéticas y de base biológica

La mayoría de las resinas utilizadas son sintéticas, basadas en un co-polímero de estireno-divinilbenceno, debido a que, para la industria es más económico y abundante utilizar dichos polímeros (Jiménez, 2001). Sin embargo, existen resinas poliméricas con numerosos polímeros, ya sea en su forma pura o combinada.

Debido a la crisis del petróleo, la fluctuación de los precios asociados a petroquímicos en el mercado y los efectos secundarios nefastos que causan estos compuestos al ambiente, es de vital importancia explorar estrategias para el aprovechamiento de compuestos provenientes de fuentes renovables con elevada capacidad intercambiadora, que reemplacen a los derivados de resina de origen sintético (García *et al.*, 2014).

La literatura describe numerosos tipos de biomasa que se han utilizado para la remoción de metales y otros analitos (Vizcaíno *et al.*, 2015). Sin embargo, en la mayoría de los casos, las principales limitantes se relacionan con la baja capacidad de adsorción, la disponibilidad y distribución limitada del adsorbente y la

pobre o nula capacidad de desorción sin provocar daños irreversibles a la fase estacionaria (Moreira *et al.*, 2008).

Algunos de los adsorbentes naturales de origen agrícola y forestal descritas en la literatura, son: residuos de maní, piel de cebolla, maíz, hojas de coníferas y polifenoles de cortezas de madera entre otros (Palma *et al.*, 2003; Orham *et al.*, 1993; Wafwoyo *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 1981; Aoyama *et al.*, 1991; Randall *et al.*, 1976).

Una alternativa al uso directo de la biomasa como material adsorbente lo constituye el aprovechamiento de compuestos extraíbles provenientes de biorecursos y/o sus compuestos modificados, los cuales pueden combinarse (inmovilizarse) por métodos químicos a matrices insolubles de origen polimérico o no polimérico; con el objetivo de maximizar la efectividad de captación (Sánchez *et al.*, 2011).

Sin embargo, el uso de estos biopolímeros como bloques intercambiadores presupone la realización de estudios previos relacionados con la determinación de la capacidad de adsorción máxima en función del tipo de analito y la habilidad de que dichos analitos sean removidos de la matriz, mediante métodos relativamente sencillos y prácticos (Chávez *et al.*, 2013).

Entre los numerosos grupos de compuestos naturales con capacidad quelante de metales se encuentran los polifenoles (taninos, ácidos fenólicos, flavonoides), algunos alcaloides específicos y los fitatos (Quiñones *et al.*, 2012). En sentido general, los polifenoles han sido utilizado más frecuentemente como agentes quelantes renovables (Ferraro *et al.*, 2015).

1.2 Taninos (polifenoles) como biopolímeros en el reino vegetal

Los taninos (polifenoles vegetales) son metabolitos secundarios distribuidos en varias especies de plantas (Isaza, 2007), estos compuestos tienen una especial afinidad por proteínas (Porter, 1989), metales y otras macromoléculas (Sun *et al.*, 2011); tienen un alto peso molecular y se pueden extraer de las cortezas de coníferas y de legumbres (Filgueira *et al.*, 2017), a través de disolventes acuosos (agua), metanol, acetona, etanol o mezclas de ellos, previo a ello la corteza se lleva a un proceso de molienda y tamizado (Rosales *et al.*, 2002).

Específicamente en Chile, el procesamiento del sector forestal (principalmente de aserraderos) tiene consigo toneladas de corteza como residuos con elevado contenido de taninos que no son aprovechados, porque estos residuos se utilizan principalmente como biomasa para aplicaciones energéticas o sustrato vegetal (Ruiz, 2015).

1.2.1 Tipos de taninos

Los taninos se dividen en dos grupos mayoritarios: proantocianidinas o taninos condensados y taninos hidrolizables (Isaza, 2007). Los taninos hidrolizables son polifenoles vegetales que se forman por complejas combinaciones de ácido gálico o elágico y glucosa, estos taninos se encuentran en un mayor número de especies vegetales y son hidrosolubles (González, 1996). Puesto que, la formación de resinas

intercambiadoras iónica presupone que la fase estacionaria sea insoluble, resulta más conveniente el uso de taninos condensados de alto peso molecular (oligómeros o polímeros), los cuales son compuestos aromáticos relativamente insolubles en medio acuoso (Isaza, 2007), y que se forman principalmente en la corteza de plantas leñosas (Filgueira *et al.*, 2017).

1.2.2 Taninos como compuestos captadores de iones

Los taninos tienen múltiples grupos fenólicos (Figura 1) que muestran afinidad por muchos iones metálicos (Sun *et al.*, 2011); debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno que conforman los grupos fenólicos.

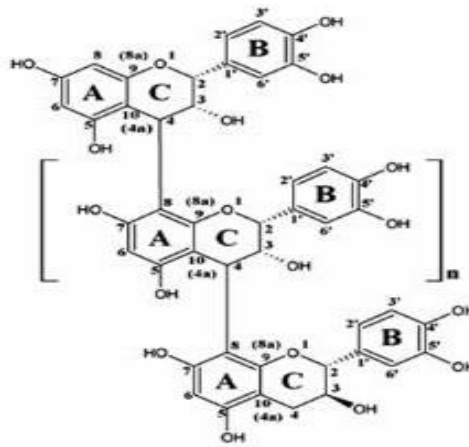


Figura 1: Estructura molecular de taninos condensados (Minteguiaga, 2013).

Existe un gran interés en el desarrollo de diferentes tipos de resinas sintetizadas a partir de taninos vegetales (Luzardo, 2017) con potencial uso en química ambiental y en ciencia de materiales; debido a la versatilidad que presentan estos

compuestos naturales para ser modificados químicamente y polimerizados bajo diferentes condiciones experimentales (Filgueira *et al.*, 2017).

Debido a que la eliminación de iones de metales tóxicos y la recuperación de analitos valiosos a partir de las aguas residuales y de los suelos han sido importantes en los problemas económicos y ambientales del país (Palma *et al.*, 2003), es que vale la pena realizar estudios básicos que orienten el potencial uso de polifenoles para la captación de metales de interés.

Se propone utilizar polifenoles de la corteza como bloque polimérico por el bajo costo y alta disponibilidad de taninos condensados de *P. radiata* en Chile (Palma *et al.*, 2003), para este estudio se utilizó taninos condensados semicomerciales.

Vale la pena señalar que los grupos hidroxilos de los compuestos fenólicos en general se disocian a pH elevado (pK_a : 9-10). La capacidad de captación de metales por estos compuestos se asocia con el peso molecular del biopolímero, los patrones de sustitución de los grupos activos en posiciones específicas de la molécula y de los posibles efectos estéricos que aparecen durante el proceso de intercambio (Guillou, 2012); todos estos factores afectan el poder quelante y la reproducibilidad de este fenómeno en los polifenoles naturales.

Como estrategia para mitigar esta problemática la funcionalización (modificación química) de grupos hidroxilos constituye una alternativa en vista de conferir mayor estabilidad molecular y capacidad de adsorción, así como para ajustar propiedades fisicoquímicas selectas (García *et al.*, 2015; García *et al.*, 2016).

En este sentido, la esterificación con diferentes agentes químicos ha sido la vía más utilizada para modificar polifenoles (García, 2014). Los derivados

esterificados han mostrado ser bloques poliméricos versátiles para el diseño de numerosos materiales como resinas termofijas y termoplásticas, hidrogeles y composites.

En el marco de la presente investigación se seleccionaron anhídridos como estrategia de modificación de taninos, ya que estos son mucho más reactivos que sus contrapartes de otras funcionalidades (García *et al.*, 2016). Además de esto, se seleccionaron los anhídridos Maleico, Itacónico y Citracónico por razones especiales. En este sentido, el anhídrido Maleico constituye uno de los reactivos químico de mayor uso en el campo industrial de polímeros tanto en Chile como en numerosas partes del mundo (Lohbeck *et al.*, 2000); aun cuando es un derivado del petróleo.

Por otra parte, el uso del anhídrido Itacónico es de vital relevancia, ya que es un compuesto que deriva de la fermentación de la biomasa y constituye una alternativa atractiva para el desarrollo de materiales a base de recursos naturales (Stawski y Połowiński, 2005). Asimismo, el anhídrido Citracónico deriva de numerosos cítricos y puede ser considerado con un reactivo eco-amigable en el contexto del aprovechamiento y la utilización de derivados de biomasa vegetal (Shriner *et al.*, 2003).

Considerando estas tres alternativas, la tesis pretende abordar estrategias sobre la base de combinar compuestos naturales derivados de la corteza de pino (tanino), con otros agentes derivatizantes altamente deseados en la industria del plástico que muestran diferente naturaleza de origen. Mediante la combinación del tanino con el anhídrido Maleico se obtendrán derivados mixtos; mientras que con

el uso de los anhídridos Itacónico y Citracónico se obtendrán derivados 100% naturales a partir de compuestos extraídos o transformados de la biomasa; lo cual conlleva a la obtención de derivados mixtos o naturales.

1.3 El Cobre y su afinidad por ligandos fenólicos

El Cobre (Cu) es un metal de gran importancia económica, este metal, como sus sales minerales, son ampliamente usadas en muchos campos de la sociedad moderna (Ozturk *et al.*, 2004).

Chile es uno de los mayores países exportadores del mismo, porque en su territorio concentra una gran cantidad de yacimientos de Cobre (Méndez, 2004). Desde esta perspectiva, el uso de Cobre (Cu (II)) como elemento químico “modelo” para estudios de adsorción y desorción pudiera tener una repercusión positiva en vista a establecer nuevas estrategias de valorización a mediano y largo plazo (Marín, 1998).

Específicamente, en la literatura se describe el mecanismo por el cual el Cu (II) es captado por polifenoles de tipo Catecol, estructura típica del anillo B de los taninos condensados de pino (Figura 2).

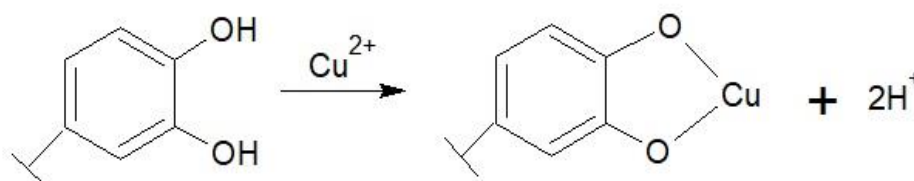


Figura 2: Interacción quelante del tanino con el Cu (II) (Hsiao *et al.*, 2017).

Un factor importante que favorece la interacción quelante de las resinas con el Cu (II) es el pH, donde hay estudios que señalan que la capacidad de intercambio iónico que tiene las resinas con el Cu (II) aumenta considerablemente en el rango de pH entre 1,0 y 5,0 (Edebali *et al.*, 2016), por lo que indica que los taninos adsorben de mejor manera a pH ácidos (Palma *et al.*, 2003). También se encontró que todas las resinas adsorbieron Cu (II) muy rápidamente durante los primeros 60 min y alcanzó un equilibrio después de 80 min (Edebali *et al.*, 2016).

En otros trabajos se ha estudiado los mecanismos asociados a la captación de metales trivalentes como el Fe^{3+} , realizando las determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica (Santana *et al.*, 2002); así como investigaciones asociadas a la capacidad de adsorción en resinas tanino-colágeno y su naturaleza endotérmica (Sun *et al.*, 2011), pero en este estudio se evaluó a temperatura ambiente, para estudiar como es el comportamiento de la adsorción de los taninos, sin la necesidad de aplicar energía que es un costo económico extra.

En estudios de desorción de iones metálicos por taninos, refleja que este último tiene un alto poder de desorción con iones como Hg, Al y Cu a diferencia con otros iones como el Cd y el Pb (Palma *et al.*, 2003), también se utilizó distintos ácidos como agente desorbedor (HCl, H_2SO_4 y HNO_3), donde el HCl y el HNO_3 fueron más eficiente (Krukowska *et al.*, 2017).

Considerando los antecedentes planteados anteriormente, se estudió la capacidad de captación y desorción de Cu (II) por polifenoles de corteza de pino y de sus

derivados para el diseño de resinas, a modo de proporcionar nuevas opciones para la remoción de metales.

2.- HIPÓTESIS

Los taninos condensados de la corteza de pino radiata; así como de sus derivados modificados con tres anhídridos cíclicos, son bloques poliméricos con potencial de intercambio catiónico de Cu (II).

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo General:

Determinar la capacidad de captación y desorción de Cu (II) por taninos condensados provenientes de la corteza de pino radiata, así, como de sus derivados modificados con anhídridos cíclicos (Maleico, Citracónico e Itacónico), en condiciones controladas a tiempo de exposición fijo (24 hrs).

3.2.- Objetivos Específicos:

1. Estudiar la captación de Cu (II) por taninos condensados y sus derivados en términos de valores de pH (3, 4 y 5) y tipo de ligando (-OH vs. cadenas a base de restos moleculares de ácido Maleico, Itacónico y Citracónico).
2. Determinar la capacidad máxima de adsorción de Cu (II) a partir de las condiciones de mayor factibilidad en cuanto a pH.
3. Determinar la capacidad de desorción del tanino condensado y sus derivados modificados con ácido clorhídrico a dos concentraciones (1 y 2 M).

4.- METODOLOGÍA

Se estudió la capacidad de adsorción de Cobre (II) por taninos condensados provenientes de la corteza de pino radiata y de sus modificaciones con anhídrido Maleico, anhídrido Itacónico y anhídrido Citracónico, donde se midió el efecto del pH a diferentes tiempos de exposición y a temperatura ambiente (20 °C). Posteriormente, se determinó la capacidad máxima de adsorción, se realizaron estudios de caracterización mediante FT-IR y finalmente se estudió la desorción por parte de cada polifenol.

Se trabajó con taninos condensados y taninos condensados modificados semicomerciales, facilitados por la Unidad de desarrollo tecnológico (UDT) de la Universidad de Concepción (UDEEC), las características significativas de los taninos condensados fueron descritas por García *et al.*, 2015; 2016; 2017.

Se utilizó $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) para preparar la solución de Cu (II) con agua mili-Q, todos los equipos utilizados para realizar esta investigación fueron facilitados por la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima Concepción.

4.1 Efecto del pH en la capacidad de adsorción

Se utilizó para cada sistema por triplicado, 50 mg de tanino condensado y 100 mg de taninos modificados en 50 mL de solución de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (2000 mgL^{-1}) (Sun

et al., 2011), la cual se ajustó a diferentes pH (pH 3, 4 y 5); posterior a esto, se llevó a agitación constante a 250 rpm en un agitador magnético a temperatura ambiente (20 °C) durante diferentes intervalos de tiempo (0,5; 1; 2 y 24 h) (Cjuno *et al.*, 2012).

Finalizado cada tiempo se filtró la solución con un filtro cualitativo grado 1 Whatman, la solución residual se analizó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC modelo 902 (EAA), a una longitud de onda de 228,8 nm (Palma *et al.*, 2003). La determinación de concentración de Cobre se realizó por una curva de calibración. El cobre adsorbido por el tanino y sus derivados modificados se calcularon por diferencia de concentración antes y después de la adsorción (Sun *et al.*, 2011) (Tabla 1 y Tabla 2). Esta última parte se repitió para la capacidad máxima de adsorción y para el proceso de desorción.

Tabla 1. Experimentos realizados para la determinación del efecto del pH en la adsorción de Cu (II).

pH	tiempo(hrs)			
	0.5	1	2	24
3	T, I, M, C	T, I, M, C	T, I, M, C	T, I, M, C
4	T, I, M, C	T, I, M, C	T, I, M, C	T, I, M, C
5	T, I, M, C	T, I, M, C	T, I, M, C	T, I, M, C
Total experimentos				48

Tabla 2. Significado de las siglas utilizadas en el diseño experimental y en la presentación de resultados.

T	Tanino condensado sin modificación
I	Tanino modificado con Anhídrido Itacónico

M	Tanino modificado con Anhídrido Maleico
C	Tanino modificado con Anhídrido Citracónico

4.2 Determinación de la Capacidad máxima de adsorción

Al igual que la determinación del efecto del pH, la capacidad de adsorción, se realizó para cada sistema por triplicado 50 mg de taninos y 100 mg de derivados en 50 mL de solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pero a diferentes concentraciones (1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 6000 mgL^{-1}) (Palma *et al.*, 2003). La solución que contenía los polifenoles se ajustó al pH óptimo de adsorción y se llevó a agitación constante a 250 rpm en un agitador magnético a temperatura ambiente (20 °C) a tiempo fijo de 24 hrs, posterior a esto, se filtró la solución y el sólido remanente se guardó para el proceso de desorción y medición en FT-IR (Tabla 3). La solución sobrante se analizó de igual modo que para el estudio efectuado del efecto del pH.

Tabla 3. Experimentos realizados para determinar la Capacidad máxima de adsorción de Cu (II).

Concentración mgL^{-1} de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
1000	2000	3000	4000	5000	6000
T	T	T	T	T	T
I	I	I	I	I	I
M	M	M	M	M	M
C	C	C	C	C	C
Total experimentos					24

4.3 Análisis FT-IR para describir la interacción metal-ligando

Las mediciones fueron realizadas con el objetivo de describir la interacción Cu (II)-ligando después del tiempo de exposición definido. Para el análisis de los espectros infrarrojos se utilizó un Equipo de Espectrometría Infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR) Agilent (modelo Cary 630) (Peña, 2007), configurado a una resolución de 4 cm^{-1} donde se tomaron 32 escaneos individuales por muestra en la región espectral $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ (García *et al.*, 2017), las muestras fueron previamente secadas en estufa de ventilación forzada Mermet (Alemania) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 hrs para eliminar la humedad.

4.4 Estudio de desorción

Para este ensayo se utilizó HCl (1 y 2 M). Las resinas cargadas con cantidades conocidas de Cu (II) fueron vaciadas a tubos Falcon (50 mL) y un volumen definido de ácido fue añadido. La suspensión se mantuvo en agitación constante a 250 rpm por 24 hrs. Luego se filtró la solución residual y se analizó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC modelo 902 (EAA) (Krukowska *et al.*, 2017).

5. - RESULTADOS Y DISCUSION

Para el estudio de resinas de intercambio iónico, fue necesario establecer las condiciones óptimas para la adsorción de Cu (II) en el caso del tanino condensado nativo; como para los taninos modificados.

Se estudió la influencia del pH, encontrando que a ciertos pH la reacción fue mayor. Asimismo, se determinó la capacidad máxima de adsorción de cada tanino en estudio y se evaluó el proceso de desorción para conocer la factibilidad de recuperación del Cu (II) por métodos convencionales.

Además, en este procedimiento experimental se evaluó cómo es la dinámica de adsorción de los taninos en estudio a diferentes tiempos de exposición a temperatura ambiente.

5.1 Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)

Las mayores variaciones en la capacidad de adsorción fueron observadas durante las dos primeras horas del ensayo.

El pH de la solución tiene un efecto importante sobre la adsorción de Cu (II), sobre el tanino condensado sin modificación (control) y los taninos modificados; lo cual coincide con reportes de la literatura donde se plantea que la capacidad de adsorción para los cationes metálicos es dependiente del pH (Santana *et al.*, 2002; Palma *et al.*, 2003). Esta dependencia puede entenderse considerando la naturaleza de las interacciones fisicoquímicas entre el analito en disolución y los sitios activos del sólido (Sánchez, 2014).

Asimismo, el pH afecta notablemente el grado de disociación de los grupos ácidos y básicos de los taninos (control y modificados) para favorecer el proceso de quelación de los grupos activos con metales bivalentes (Sun *et al.*, 2011).

Al ir aumentando el pH de la solución, es evidente que una mayor cantidad de grupos carboxilos se encuentran desprotonados (Sánchez, 2014); lo cual puede favorecer la interacción metal-ligando. Sin embargo, otros factores también pueden influir durante el proceso más allá de la capacidad de desprotonación de los grupos activos tales como la formación del complejo metal-ligando no mediada, por disociación de grupos o la interacción supramolecular entre diferentes cadenas poliméricas (Kolodynska, 2017).

Aunque los valores de pH estudiados (3.0, 4.0 y 5.0) son francamente ácidos. En sentido general, las adsorciones más elevadas se obtuvieron en las condiciones de mayor acidez para el caso del tanino sin modificación (Figura 3).

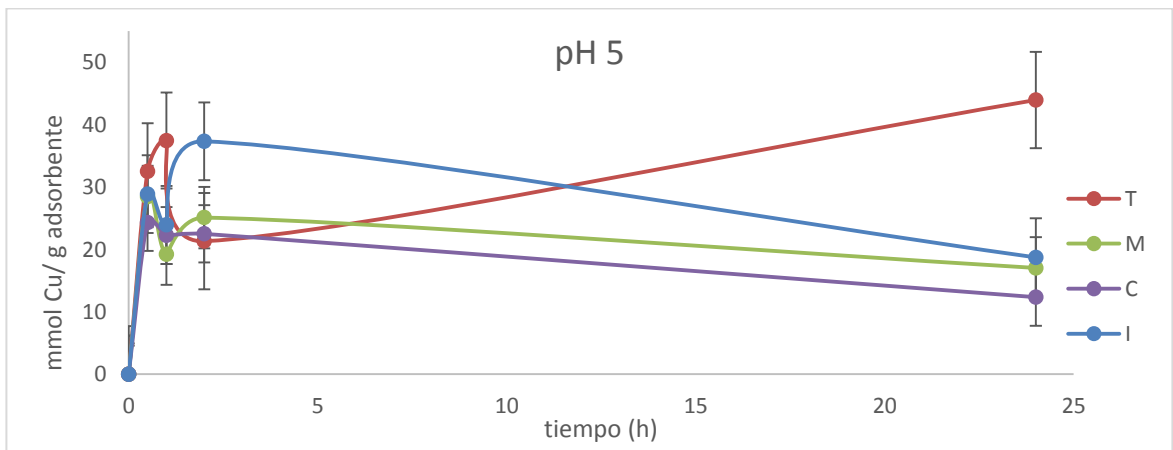
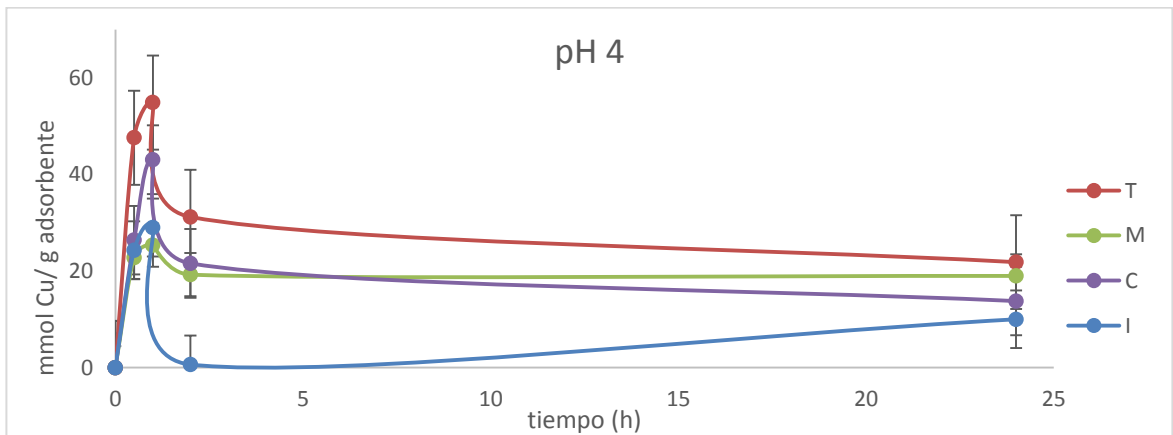
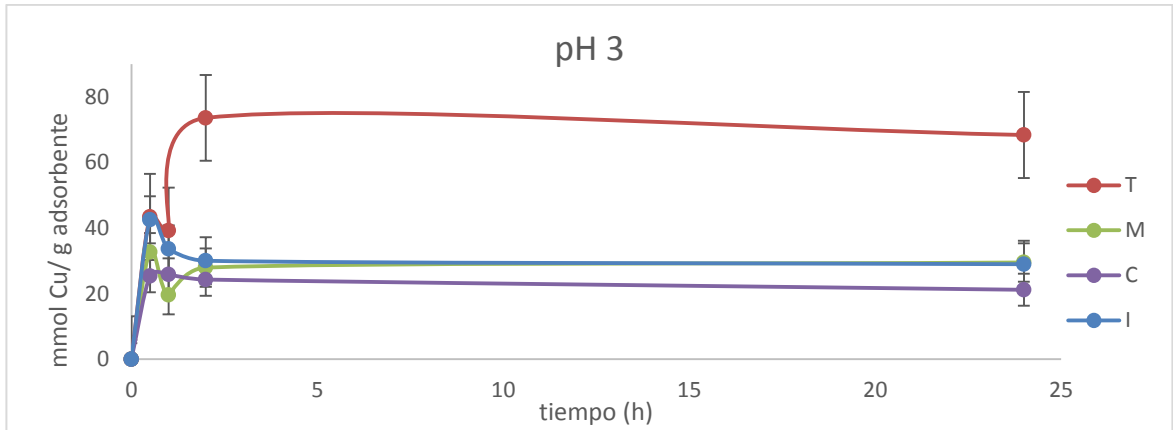


Figura 3: Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cu (II) para el tanino

condensado de pino radiata y los taninos modificados con anhídrido Maleico, anhídrido Itacónico y anhídrido Citracónico a diferentes tiempos de exposición (N=3).

Acorde al pH evaluado se observó una variedad de comportamientos, considerando los taninos (control) y sus modificaciones en la adsorción, en relación con los diferentes tiempos evaluados (30 min, 1, 2, 24 h) (Anexo 1.1.2, muestra en detalle los resultados obtenidos hasta las 2 h).

Se encontró que el control (tanino condensado sin modificación) exhibe una mayor capacidad de adsorción de Cu (II), en comparación a los taninos modificados. Sin embargo, las tendencias generales revelan una mayor capacidad de adsorción a pH 3, donde también se observó un claro equilibrio que inicia en las 2 h (120 min) y se mantiene hasta las 24 h, de alguna forma la adsorción de Cu (II) a pH 3 para todos los taninos estudiados es más estable a comparación a los otros pH (4 y 5).

A pesar de que hay estudios, donde se describe que a pH bajos existe un efecto competitivo en la solución entre los protones y los iones metálicos; lo cual favorece la disminución de la capacidad de adsorción de los metales (Sun *et al.*, 2014). Los resultados sugieren que a valores de pH más elevado pudieran estar influyendo otros factores tales como: (1) la conformación tridimensional de los biopolímeros polifenólicos en solución, (2) la formación de especies hidratadas de Cu (II) que de alguna manera pudieran mostrar una afinidad menos marcada a pH más elevados (pH 4 y pH 5).

En este sentido, se debe señalar que el pH de la solución tiene fuertes efectos en la distribución de especies químicas de iones metálicos, donde para el caso del Cu (II), éste predomina más en pH ácidos, porque al aumentar el pH considerablemente el ion permanece inerte en solución o en su defecto precipita transformándose a $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y a $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$; impidiendo así favorecer el proceso de adsorción (Sun *et al.*, 2011).

5.2 Capacidad máxima de adsorción de Cu (II)

Se determinó la capacidad máxima de adsorción del tanino condensado y de los taninos modificados. Los resultados revelaron comportamientos distintivos acorde al tipo de polifenol (Figura 4).

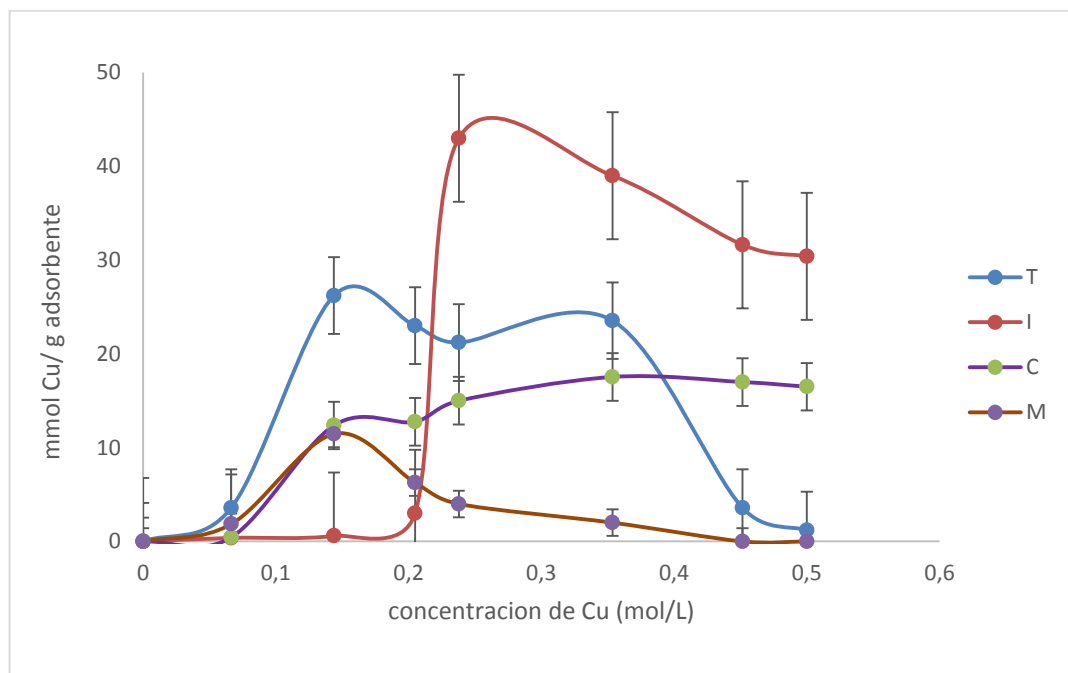


Figura 4: Capacidad máxima de adsorción de Cu (II) del tanino condensado de pino radiata y de los taninos modificados con anhídrido Itacónico, anhídrido Citracónico y anhídrido Maleico a pH 3.

En la figura 4, se observa que el tanino condensado fue relativamente estable en su capacidad de adsorción (aproximadamente 23 mmol Cu/ g absorbente). Sin embargo, a concentraciones más alta de Cu (II) la capacidad de adsorción decayó notablemente. Estos resultados pudieron deberse a que a elevadas concentraciones del catión, la estructura del biopolímero colapsa debido a las características de oligómeros rígido ampliamente reportada en la literatura (García, 2014). Además, es bien conocido que el efecto quelante competitivo entre grupos fenólicos perteneciente a los anillos A y B de los taninos condensados provee desestabilización durante el proceso de interacción de metales bivalentes en soluciones acuosas (Soler, 2009).

El derivado a base de anhídrido Itacónico mostró la mayor capacidad de adsorción, comparativamente. Sin embargo, a elevadas concentraciones de Cu (II) la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente. Dicho derivado a bajas concentraciones resultó tener una baja captación, lo que mostró prácticamente una nula adsorción. Sin embargo, a medida que la concentración de Cu (II) fue superior, el derivado mejoró sustancialmente su adsorción (35-40 mmol de Cu/g de absorbente).

Por otra parte, el derivado a base de anhídrido Citracónico, a pesar de que mostró una baja capacidad de adsorción en comparación al tanino condensado y el

anhídrido itacónico, demostró una estable capacidad de adsorción acorde a los valores crecientes de concentración (17 mmol de Cu/g de adsorbente).

En el caso del derivado a base de anhídrido Maleico, los resultados revelan que en las condiciones de estudios tiene una capacidad de adsorción baja, de forma comparativa; además de tener una adsorción inestable a concentraciones crecientes de Cu (II).

En relación con los resultados, fue posible teorizar acorde a los distintos comportamientos y relaciones desde una visión molecular.

Se proponen varios factores que pudieron afectar la capacidad de adsorción de cada tanino, lo que condicionó de algún modo su selectividad a la hora de captar Cu (II); lo que explica los variados comportamientos de adsorción del tanino condensado y de los taninos modificados.

Estos factores son los siguientes:

- (1) Estructura molecular del ligando (tipo de ligando y su capacidad de desprotonación e interacción en función del pH).
- (2) Estabilidad de la estructura tridimensional del ligando (grado de flexibilidad del ligando como estrategia para una interacción efectiva con el metal).

Ambos factores serán discutidos de manera conjunta a continuación.

5.2.1 Estructura molecular y estabilidad del ligando

El tanino condensado y los derivados modificados tienen diferentes estructuras moleculares; por lo cual, pudiera constituir un factor esencial en la capacidad de adsorción del Cu (II).

En la Figura 5 se observa que para el tanino condensado sin modificación química el grupo hidroxilo constituye el único agente quelante, a diferencia de los taninos modificados, que en los tres casos el agente quelante además de los grupos hidroxilos remanentes, el grupo carboxilo terminal producto de la modificación puede interactuar también con el Cu (II).

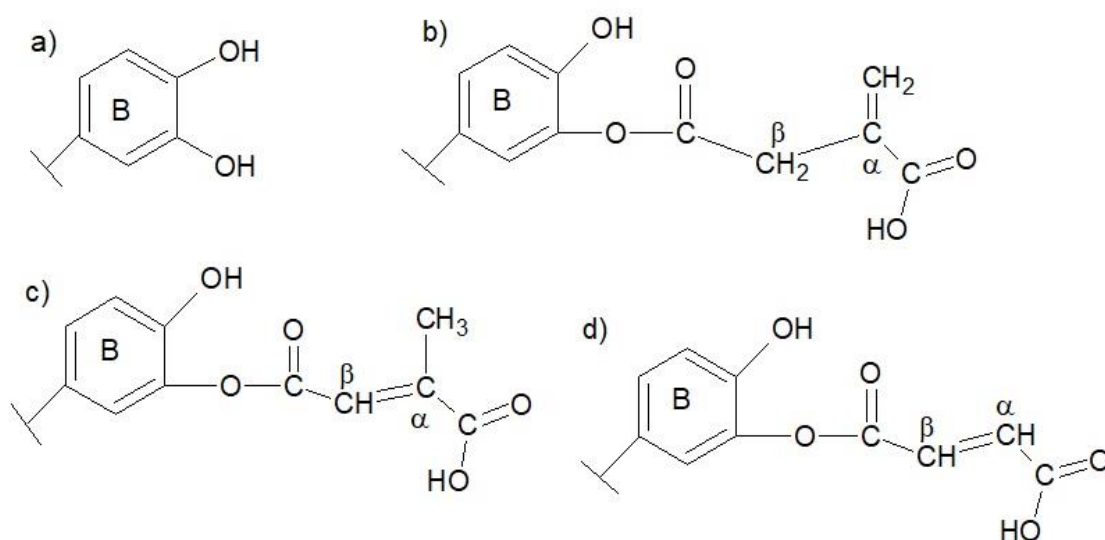


Figura 5: Unidad de Catecol B de la estructura del tanino condensado y taninos modificados (b, c y d). a) tanino condensado, b) T: derivado a base de anhídrido Itacónico, c) derivado a base de anhídrido Citracónico y d) derivado a base de anhídrido Maleico.

Aunque el tanino condensado nativo y los respectivos derivados poseen la misma secuencia de monómeros, estos mostraron conductas muy distintas en su capacidad de adsorción; lo cual es atribuible a las particularidades estructurales que poseen.

Es bien conocido que las cadenas introducidas a la estructura del tanino mediante la esterificación pueden tener diferentes grados de rigidez en función de las particularidades del agente modificante; lo cual puede influir notablemente en las propiedades finales de adsorción (Quiroga, 2007).

Debido a lo anterior, el movimiento vibracional y el giro sobre el eje de estas moléculas pudiera ser un factor para considerar durante el acoplamiento del Cu (II) en los sitios activos de adsorción para cada tipo de tanino.

En este sentido, el tanino sin modificación exhibe la estructura más rígida, seguido de los derivados con insaturación alfa-beta (α - β) en la cadena lateral (doble enlace tipo “*endo*”: derivados a base de Maleico y Citracónico). En el caso del derivado a base de anhídrido Itacónico el doble enlace en posición “*exo*” favorece un mayor grado de libertad de giro considerando que el carbono beta (β) tiene hibridación sp^3 .

Tomando en cuenta este factor, se pudiera explicar el orden jerárquico de capacidad de adsorción de los derivados y el tanino sin modificación a concentraciones crecientes de Cu (II).

La hibridación sp^2 del carbono β perteneciente al tanino en base a anhídrido Citracónico y anhídrido Maleico, comparativamente con la hibridación del derivado

a base de anhídrido Itacónico, puede ser un factor que influyó en la adsorción y la estabilidad molecular (Morrison *et al.*, 1998); lo que genera que los enlaces π (pi) de los dobles enlaces sean menos estables que los enlaces σ (Weininger *et al.*, 1988), provocando que los grupos unidos por un doble enlace no puedan girar. Por esta razón los átomos unidos a enlaces sigma pueden girar con mayor facilidad, dando a la molécula un estado de continuo cambio y un mayor grado de solapamiento (Fessenden *et al.*, 1983).

5.3 Descripción de la interacción ligando-Cu (II) mediante FT-IR

El método espectroscópico infrarrojo entrega información cualitativa de los compuestos analizados, así como de los complejos metal-ligando, porque las vibraciones y rotaciones de las moléculas condicionadas por grupos funcionales vecinos son responsables de las bandas de transmisión en el espectro infrarrojo. De esta manera, es posible tener información acerca de la estructura de los compuestos orgánicos y sus interacciones en fase sólida o en disolución (Morrison *et al.*, 1998; Skoog *et al.*, 2002; Ostrooumov, 2007).

Por este motivo, se colectaron los espectros infrarrojos de los taninos condensados (control) y de los taninos modificados, antes y después del proceso de adsorción de Cu (II).

5.3.1 Espectro infrarrojo del tanino condensado sin modificación

En los taninos condensados se registraron leves diferencia en sus espectros FT-IR (Figura 6), donde se observó una banda ancha y de intensidad fuerte que es

característica del grupo -OH, que absorbe en los intervalos de 3200-3600 cm^{-1} (Morrison *et al.*, 1998), estas bandas surgen de las vibraciones de estiramiento del -OH (Christou *et al.*, 2018).

La diferencia de esta banda en el tanino condensado sin tratamiento y de los taninos condensados tratados con Cu (II), es que en algunos la señal fue de una intensidad más baja en comparación al tanino condensado sin tratamiento; mostrando también una banda de intensidad débil de C-H, que absorbe en los intervalos 2850-2980 cm^{-1} (García *et al.*, 2017). Esta diferencia se observó en mayor detalle en el espectro del tanino condensado tratado con 0,452 M de Cu (II); pero, a pesar de esto no se observaron grandes cambios o deformaciones de las bandas en los espectros infrarrojo de los taninos condensados tratados, respecto del tanino condensado sin tratamiento.

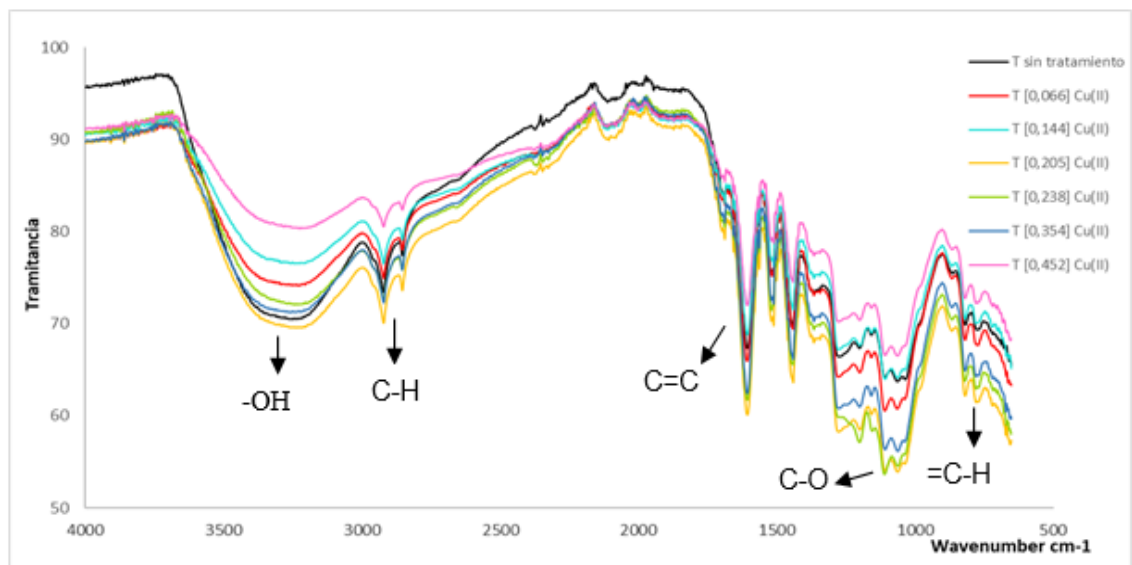


Figura 6: Espectros infrarrojos del tanino condensado de pino radiata sin tratamiento y de taninos condensados tratados con diferentes concentraciones de Cu (II).

5.3.2 Espectros infrarrojos de los taninos modificados

A diferencia de los espectros infrarrojos de los taninos condensados sin modificación (Figura 6), en los taninos modificados se observaron cambios evidentes en sus espectros infrarrojos (Figura 7 a, b y c).

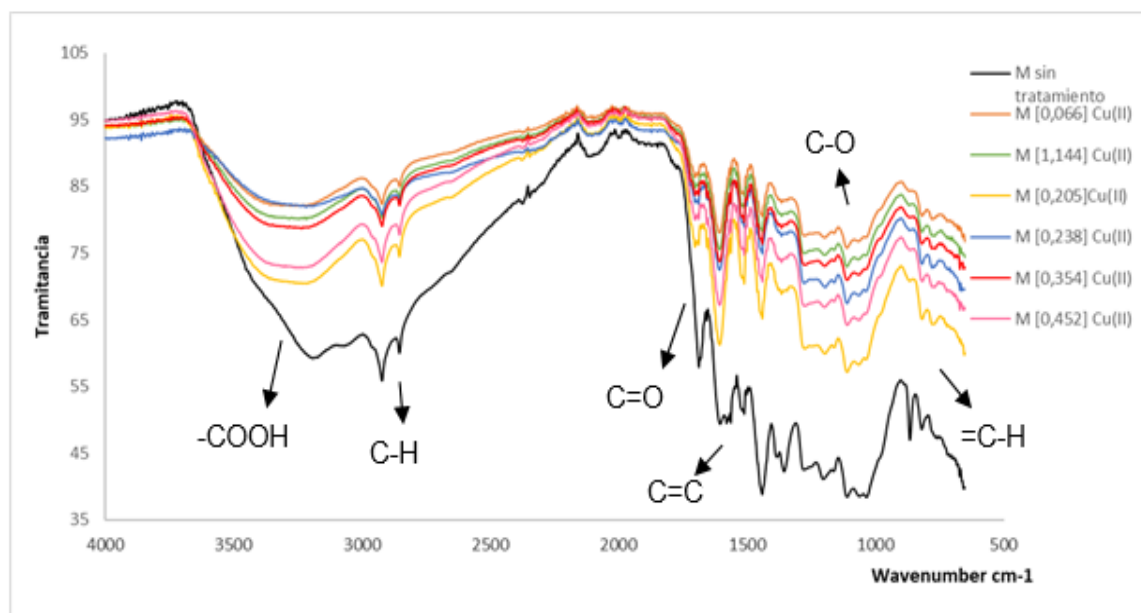


Figura 7a. Espectros infrarrojos del tanino modificado con anhídrido Maleico sin tratamiento y de taninos modificados con anhídrido maleico tratados con diferentes concentraciones de Cu (II).

Se pudo observar que los taninos modificados registraron espectros infrarrojos similares y con las mismas bandas de absorción de los grupos que conforman sus estructuras moleculares. La diferencia más notable fue que algunos taninos modificados mostraron señales más fuertes e intensas como es el caso del derivado obtenido con anhídrido Itacónico (Figura 7 b).

En las figuras 7 (a, b y c), se muestran las bandas de absorción característica del grupo funcional ácido carboxílico (-COOH), donde se evidencia una banda de vibración de alargamiento del carbonilo (C=O), que da lugar a un pico intenso (Fessenden *et al.*, 1983), el cual se posiciona entre los 1700-1725 cm^{-1} (Morrison *et al.*, 1998), esta banda se muestra más intensa en el anhídrido Itacónico sin tratamiento (Figura 7 b) y más débil en el anhídrido Maleico y anhídrido Citracónico sin tratamiento (Figura 7 a y c). De igual manera, se observa la banda de -OH que pertenece al ácido carboxílico, que es una banda de alargamiento muy pronunciada y ancha que se extiende entre los 3200 y 3600 cm^{-1} (Morrison *et al.*, 1998).

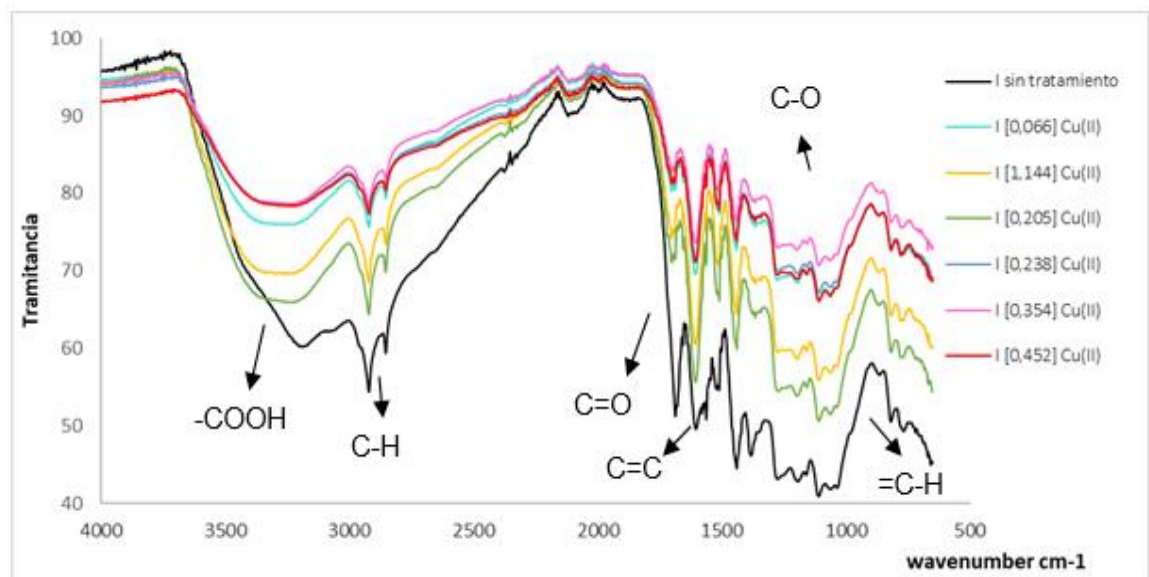


Figura 7b. Espectros infrarrojos del tanino modificado con anhídrido Itacónico sin tratamiento y de taninos modificados con anhídrido Itacónico tratados con diferentes concentraciones de Cu (II).

Estas bandas mencionadas sufrieron deformaciones, se puede ver de forma clara en los espectros infrarrojos de los taninos modificados tratados con distintas concentraciones de Cu (II) (Figura 7 a, b y c), por lo que quizás, se deba a la interacción de estos polifenoles con el Cu (II), puesto que, después de la adsorción de Cu (II) por parte de los taninos modificados, la banda C=O sufrió una deformación considerable, lo que provocó una señal muy débil, aminorándose el pico intenso característico de esta banda.

Esto también se observó en la banda de absorción del -OH que forma parte del ácido carboxílico, donde se deformó de tal manera que el pico se redondeó pareciéndose de algún modo a la banda de grupos -OH en estado libre (García, 2014).

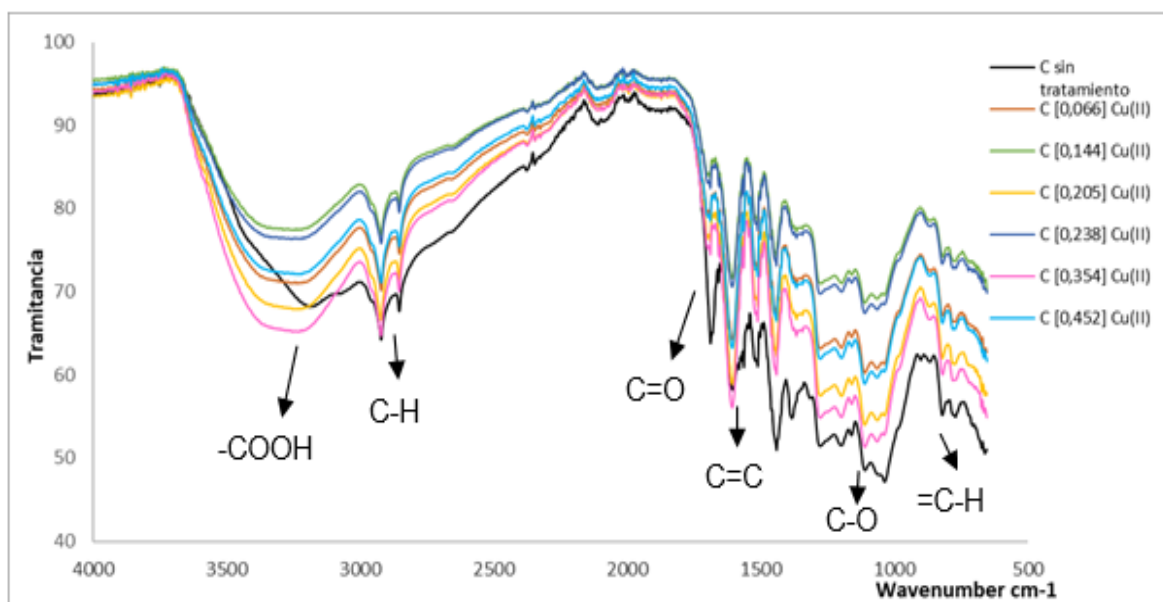


Figura 7c. Espectros infrarrojos del tanino modificado anhídrido Citracónico sin tratamiento y de taninos modificados anhídrido Citracónico tratado con diferentes concentraciones de Cu (II).

Otra banda que sufrió una variación en el espectro FT-IR de los taninos modificados después del tratamiento, fue la banda de absorción del C=C que se posiciona entre los 1600-1700 cm^{-1} (Fessenden *et al.*, 1983), porque se observó una acentuación del pico, proporcionando una señal más intensa a diferencia de la señal de los taninos modificados sin tratamiento, ya que el pico de esta banda no era tan acentuado.

Estas evidencias sugieren que la interacción del Cu (II) con los polifenoles ocurrió vía acoplamiento tanto con los grupos -OH como con los grupos carbonilos pertenecientes a los derivados.

5.4 Desorción de Cu (II)

La desorción, al igual que la adsorción, es una parte fundamental para el desarrollo de resinas de intercambio iónico, con esto se puede evaluar la capacidad que tiene los taninos para ser utilizado en el diseño de resinas de intercambio iónico; ya que es primordial que puedan captar y recuperar los iones que son adsorbidos, de modo que es importante que el sorbente se regenere fácilmente (Kolodynska *et al.*, 2017).

En este sentido, se realizó la desorción de Cu (II) de los taninos con ácido clorhídrico (1 y 2 M), con el fin de evaluar la recuperación.

En la Figura 8 se muestra que en ambas concentraciones de ácido clorhídrico el porcentaje de recuperación fue relativamente bajo (no superó el 60% de desorción de Cu (II) en cada tanino evaluado); pero a pesar de esto, el HCl al 1 M fue el que

pareció ser más eficiente como agente desorbedor en este proceso (Figura 8); posiblemente debido a que una mayor concentración de ácido puede dañar la estructura del adsorbente y reducir la desorción, debido a una posible pérdida de masa de los taninos o modificación química irreversible (Krukowska *et al.*, 2017).

Además, se observó que el derivado obtenido con anhídrido Maleico tuvo un mejor comportamiento (recuperación: 55% con HCl 1 M); siendo para este proceso más eficiente en comparación con los otros taninos en estudio. En este sentido, hay que recordar que el derivado modificado con anhídrido Maleico fue el que tuvo una menor respuesta en la capacidad máxima de adsorción, de manera que este resultado se relaciona directamente con su capacidad máxima de adsorción.

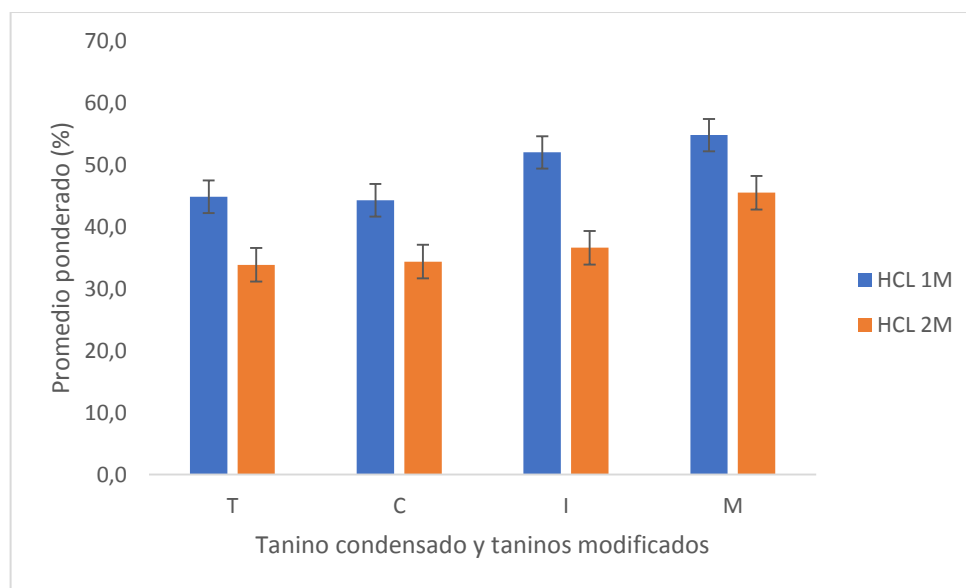


Figura 8: Promedio general ponderado de desorción de Cu (II) considerando los resultados obtenidos en los experimentos y las concentraciones ensayadas con los taninos en estudio (N=6).

El segundo tanino en mostrar resultados más eficientes en este proceso de desorción fue el obtenido con anhídrido Itacónico (Figura 8) (53% de Cu (II) con HCl 1 M); pero a diferencia del anhídrido Maleico, este mostró mayor capacidad máxima de adsorción (40 a 35 mmol de Cu/g de adsorbente); por lo tanto, se recuperó más Cu (II) en comparación a los otros taninos.

En cambio, el tanino condensado y el tanino modificado con anhídrido Citracónico mostraron resultados similares entre ellos y en ambas concentraciones de HCl. El porcentaje de desorción que se obtuvo fue alrededor de 45% con HCl 1 M y 35% con HCl 2 M.

Otra tendencia clara que se observó en este proceso fue que los taninos mostraron valores aceptables en la capacidad de adsorción; de modo que, la quelación con Cu (II) puede ser catalogada como buena en términos cuantitativos (Verastegui *et al.*, 2015). Sin embargo, el proceso de desorción no fue lo suficientemente eficiente; lo cual posiblemente esté correlacionado con la naturaleza de la adsorción previa en cada caso.

En contraste, el anhídrido Maleico mostró tener más eficiencia en la desorción, aunque fue muy inestable en la capacidad máxima de adsorción. Estos resultados sugieren que a mayor poder quelante la fortaleza de la interacción influye notablemente durante el proceso de desorción.

En conclusión, el proceso relacionado con la captación y recobro de analitos de interés debe ser analizado como un proceso integral (adsorción \Leftrightarrow desorción) y la eficiencia del proceso debe ser analizada de forma conjunta (Kolodynska *et al.*, 2017).

Sin embargo, otras estrategias para la desorción deben ser estudiadas en vista de aumentar la recuperación de Cu (II) con estos tipos de polifenoles poliméricos.

6.- CONCLUSIONES

- Se demostró la factibilidad del uso de taninos condensados de pino y de sus derivados esterificados como agentes potenciales para la captación de Cu (II) lo que permite aprobar la hipótesis.
- El pH si favorece La dinámica de adsorción del Cu (II) en los taninos estudiados. A pH 3 tanto el tanino sin modificación como los derivados mostraron ser más eficientes como captadores de Cu (II), también se encontró que a pH 3 la adsorción de Cu (II) en todos los taninos estudiados se estabilizó a las 2 horas (120 min) donde alcanzó un equilibrio que se mantiene hasta las 24 h.
- El tanino condensado sin modificación mostró una elevada capacidad de adsorción, pero no fue estable a concentraciones altas de Cu (II). En contraste, los derivados modificados mostraron menores adsorción de Cu (II) a bajas concentración, pero resultaron ser más eficientes a concentraciones crecientes del analito.

- El tanino modificado con anhídrido Itacónico mostró la mayor capacidad de adsorción de Cu (II) a pH 3 (40 a 35 mmol de Cu/g de adsorbente). Los resultados probablemente se encuentran relacionados con la posibilidad de giro de carbonos específicos (hibridación del carbono beta (β) y la flexibilidad de la cadena que actúa como ligando).
- El análisis espectroscópico (FT-IR) fue una técnica factible para proveer evidencias de la interacción Cu (II)-ligando en términos de grupos funcionales involucrados. Acorde a los resultados los grupos fenólicos, carbonilos y carboxilo participan en la interacción de los polifenoles con el Cu (II).
- A partir de los resultados obtenidos del proceso de desorción, se encontró una posible relación entre la estabilidad de quelación de los taninos condensados con las dificultades de éstos para la recuperación del Cu (II) adsorbido. Debido que el tanino modificado con anhídrido Maleico tuvo un mayor porcentaje (55% con HCl 1 M) de recuperación de Cu (II) en la desorción, pero mostró tener una capacidad de adsorción ineficiente.
- Acorde a las evidencias generales, la modificación química del tanino condensado de *P. radiata* a través de la esterificación con anhídridos cíclicos provee una funcionalidad adicional a los bloques poliméricos que influyen positivamente en la estabilización de la interacción con el Cu (II).

- Se deben continuar las investigaciones en vista a dilucidar el efecto de otros factores tales como la temperatura, el tamaño y la porosidad de las partículas de polifenol en la capacidad máxima de adsorción.

7- REFERENCIAS

- Aoyama M., Honma S., Kasai A., Iseda Y., Nakajima A., Sakaguchi T. (1991). Absorción de uranio por hojas de coníferas. *Holzforschung*, **45**, 75 – 77.
- Castells X. E. (2000). Reciclaje de residuos industriales: *Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción*. España: Díaz de Santos.
- Chávez M. y Domine M. (2013). Lignina, Estructura Y Aplicaciones: Métodos de Despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en ciencias e Ingeniería*, **4** (4), 15-46.

- Christou C., Agapiou A., Kokkinofa R. (2018). Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin. *Journal of advance Research*, **10**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.12.001>
- Cjuno J. y Zegarra M. (2012). Preconcentración de Zn(II) con el intercambiador catiónico PS-DVB-SO₃H con monitoreo de pH y análisis de recuperación de los eluidos por absorción atómica (EAAF). *Revista Peruana de química e ingeniería*, **15**, 15-20.
- Edeballi S. y Pehlivan E. (2016). Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions. *Powder Technology*, **301**, 520-525.
- Ferraro G., Martino V., Bandoni A., Nadinic J. (2015). *Fitocosmética: Fitoingredientes y otros productos naturales*. Eudeba, 1ra edn, Buenos Aires, Argentina.
- Fessenden R., Fessenden J. (1983). *Química Orgánica*. Iberoamérica, 2da edn, México.
- Filgueira D., Moldes D., Fuentealba C., García D. E. (2017). Condensed tannins from pine bark: A novel wood surface modifier assisted by laccase.

Industrial Crops and Products, **103**, 185-194.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.040>

- García D. E., Glasser W. G., Pizzi A., Lacoste C., Laborie M. P. (2014). Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and bulky-aldehydes. *Industrial Crops and Products*, **62**, 84-93.
- García D. E., Glasser W. G., Pizzi A., Paczkowski S., Laborie M. P. (2015). Hydroxypropyl tannin from *Pinus pinaster* bark as polyol source in urethane chemistry. *European Polymer Journal*, **67**, 152-165.
- García D. E., Glasser W. G., Pizzi A., Paczkowski S., Laborie M. P. (2016). Modification of condensed tannins: from polyphenol chemistry to materials engineering. *New Journal of Chemistry*, **40**, 36-49.
- García D. E., Medina P. A., Zúñiga V. I. (2017). Toxicological features of maleilated polyflavonoids from *Pinus radiata* (D. Don.) as potential functional additives for biomaterials design. *Food and Chemical Toxicology*, **109**, 1069-1078. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.03.022>

- García D.E. (2014). Pinus pinaster (Ait.) bark tannin and its hydroxypropyl derivatives as building-blocks for bio-material design (Tesis doctoral). Freiburg University, Germany.
- González R. F. (1996). Preservación de madera con taninos. *Maderas y Bosques*, **2**, 67-73.
- Guillou N. E. (2012). Mecanismo y Efectos asociados a procesos de oxidación de compuestos Fenólicos en vinos (Tesis de pregrado). Universidad de Chile, Chile.
- Hsiao N. C., Chang T. C., Lin H. Y., Chang S. T. (2017). Reaction mechanisms inhibiting the release of aqueous extracts from merbau heartwood by iron (II) and copper (II). *Wood Science and Technology*, **51**, 653-668. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0891-z>
- Isaza J. H. (2007). Taninos o polifenoles vegetales. *Scientia et Technica*, **33**, 122-1701.
- Jiménez B. E. (2001). La contaminación ambiental en México: *Causas, efectos y tecnología apropiada*. México: Limusa. S.A.

- Kolodynska D., Krukowska J., Kazmierczak J., Pietrzak R. (2017). Uptake of heavy metal ions from aqueous solutions by sorbents obtained from the spent ion exchange resins. *Microporous and Mesoporous Materials*, **244**, 127-136.
- Krukowska J., Kolodynska D., Thomas P. (2017). Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, **307**, 353-363.
- Kumar P., Dara S. (1981). Unión de iones de metales pesados con piel de cebolla polimerizada. *Journal of Polymer Science*, **19**, 397 – 402.
- Lohbeck K., Haferkorn H., Fuhrmann W., Fedtke N. (2000). Maleic and Fumaric Acids. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a16_053
- Luzardo F. H., Velasco F. G., Correia I. K., Silva P. M., Salay L. C. (2017). Removal of lead ions from water using a resin of mimosa tannin and carbon nanotubes. *Environmental Technology & Innovation*, **7**, 219–228.

- Marín M. A. (1998). Estudio de la adsorción – desorción de Cobre en presencia y ausencia del plaguicida Aminotriazol: Efecto de la adición de residuos orgánicos y Estudio por difracción de rayos X de la fracción Arcilla de suelos de distintas características (Tesis de pregrado). Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, España.
- Méndez L. M. (2004). La exportación minera en Chile, 1800-1840: *Un estudio de historia económica y social en la transición de la colonia a la república*. Editorial Universitaria, 1ra edn, Santiago, Chile, pp. 35-50.
- Minteguiaga M. (2013). La ciencia de las frutas: Desde la repulsión a la atracción. La naturaleza es química. http://manuelminteguiaga.blogspot.cl/2013_10_01_archive.html
- Moreira A. S., Duarte M. M., Nandenha J., Macedo G. R. (2008). Estudio del Mecanismo de Remoción de Hierro y Cobre presentes en Aceites Lubricantes Usados Mediante Bioadsorción. *Información Tecnológica*, **19** (1), 57-68.
- Morrison R., Neilson R. (1998). Química Orgánica. Pearson educación, 5ta edn, México.

- Orham Y., Buyukgungo H. (1993). Eliminación de metales pesados mediante el uso de desechos agrícolas. *Water Sci Technol*, **28** (2), 247 – 255.
- Orozco C., Pérez A., Gonzales M., Rodriguez F., Alfayate J. (2011). Contaminación ambiental: *Una visión desde la química*. España: Paraninfo. S.A.
- Ostrooumov M. (2007). Espectrometría Infrarroja de reflexión en Mineralogía avanzada, Gemología y Arqueometría. Geofísica-UNAM, México, pp. 19.
- Ozturk A., Artan T., Ayar A. (2004). Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). *Colloid Surface, B* **34**, 105–111.
- Palma G., Freer J., Baeza J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water research*, **37**, 4974-4980.
- Peña C. (2007). Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensados e hidrolizables. Análisis de las propiedades físico-

químicas y mecánicas de resinas fenólicas de tipo Novolaca modificadas con dichos extractos (Tesis Doctoral). Escuela Universitaria Politécnica de la Universidad del País Vasco, España.

- Porter, L. J. (1989). Natural Products of Woody Plants I: *Condensed Tannins*. John. W. Rowe (ed), Springer- Verlag, Berlín, Germany, pp. 651-690.
- Quiñones M., Miguel M., Aleixandre A. (2012). Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutrición Hospitalaria*, **27** (1), 76-89.
- Quiroga M. (2007). Estereoquímica: *Conceptos y aplicaciones en Química Orgánica*. Síntesis S.A., Madrid, España.
- Randall M., Hautala E., Waiss A., Tschernitz J. (1976). Ladrillos modificados como scavengers para iones de metales pesados. *Forest Products Journal*, **26**, 46 – 50.
- Rosales M., Galindo A., Gonzalez R. (2002). Taninos Condensados en la corteza de *Pinus Chihuahuana* y *Pinus durangensis*. *Información Tecnológica*, **13**, 39-42.

- Ruiz S. (2015). Rastrojo de Cultivos y Residuos Forestales, Programa de Transferencia de Prácticas Alternativas al Uso del Fuego en la Región del Biobío. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Chillán. *Boletín INIA*, **308**, 196.
- Sánchez J. (2014). Eliminación de metales pesados de efluentes líquidos por adsorción en materiales naturales residuales de bajo coste (Acículas de Pino) (Tesis Doctoral). Universidad de Murcia, España. <http://hdl.handle.net/10803/284762>
- Sánchez J., Beltrán J., Carmona C., Gibello P. (2011). Absorbentes naturales a partir de taninos. Una propuesta de reutilización de residuos forestales para la purificación de aguas. *Cuides*, **7**, 125- 139.
- Santana J. L., Lima L., Torres J., Martínez F., Olivares S. (2002). Simultaneous metal adsorption on tannin resins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **251** (3), 467–471.
- Santiago S. (2007). Contribución a la determinación de la fracción de metales traza ligados a las proteínas similares a las Metalotioneínas en

muestras de Mejillón (Tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, España.

- Shriner R. L., Ford S. G., Roll L. J. (2003). Citraconic Anhydride and Citraconic Acid. *Organic Syntheses*, 28-58. <https://doi.org/10.1002/0471264180.os011.08>
- Skoog D. y West D. (2002). Introducción a la química analítica. Reverte S.A., Barcelona, España, pp. 530.
- Soler A. (2009). Estudio de la capacidad antioxidante y la biodisponibilidad de los compuestos Fenólicos del aceite de oliva. Primeras etapas en el desarrollo de un aceite de oliva funcional (Tesis doctoral). Universidad de Lleida, España.
- Stawski D. y Połowiński S. (2005). Polymerization of Itaconic acid. *POLIMERY*, **50**(2), 118-122.
- Sun M., Obregón D., Pinedo A., Paredes A., Aylas J. (2014). Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, **80** (4), 225-236.

- Sun X., Huang X., Pin liao X., Shi B. (2011). Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using collagen-tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1058–1063.
- Trujillo O. I. (2006). Análisis de pesticidas por Cromatografía de gas: *Un modelo operacional*. Universidad nacional de Colombia sede Manizales, Colombia, pp. 97-105.
- Verastegui B., Palomar M., Rojas A., Corona S., Romero M., Ramirez M. (2015). Spectrophotometric quantification of the thermodynamic constants of the complexes formed by dopamine and Cu(II) in aqueous media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **143**, 187-191.
- Vizcaíno L. y Fuentes N. (2015). Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretartada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, **25** (1), 43 – 60.
- Wafwoyo W., Seo C., Marshall W. (1999). Utilización de cáscaras de maní como adsorbentes para metales seleccionados. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74**, 1117 – 1121.

- Weininger S. y Stermitz F. (1988). Química Orgánica. Reverte S.A., Barcelona, España, pp. 302.

mgL ⁻¹	A
0	0

1.- ANEXO

1.1 Determinación para la Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)

Tabla A.1: Curva de calibración del Cu (II) para el efecto del pH.

Tabla A.2: Límites de detección y cuantificación (LD y LC) para el efecto del pH.

0,5	0,032
1	0,056
2	0,102
3	0,146
5	0,253

LD [ppm]	0,090
LC [ppm]	0,222

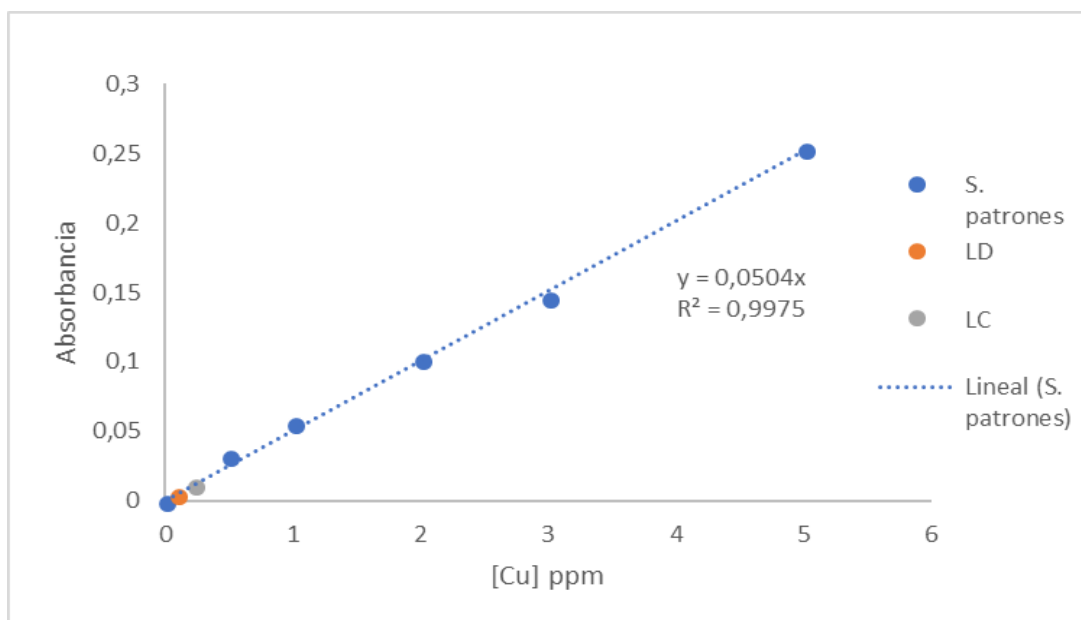


Figura A.1: Curva de calibración de Cu (II) para determinar el efecto del pH.

1.1.1 Resultados de la Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)

Tabla A.3: Adsorción de Cu(II) de los polifenoles a pH 3.

pH 3	Adsorción de Cu(II) de los taninos [mmol Cu/g adsorbente]			
tiempo (h)	T	I	M	C
0	0	0	0	0
0,5	43,43	42,53	32,65	25,36
1	39,27	33,69	19,64	25,88
2	73,62	30,04	27,96	24,32
24	68,41	29,00	29,52	21,20

Tabla A.4: Adsorción de Cu(II) de los polifenoles a pH 4.

pH 4	Adsorción de Cu(II) de los taninos [mmol Cu/g adsorbente]			
tiempo (h)	T	I	M	C
0	0	0	0	0
0,5	47,60	24,32	22,76	26,40
1	54,88	29,00	25,36	43,05
2	31,21	0,64	19,25	21,59
24	21,84	10,01	18,99	13,78

Tabla A.5: Adsorción de Cu(II) de los polifenoles a pH 5.

pH 5	Adsorción de Cu(II) de los taninos [mmol Cu/g adsorbente]			
tiempo (h)	T	I	M	C
0	0	0	0	0
0,5	32,51	28,87	28,48	24,32
1	37,45	23,93	19,25	22,24
2	21,33	37,33	25,10	22,50
24	43,96	18,73	17,03	12,35

1.1.2 Influencia del pH en la adsorción de Cu (II)

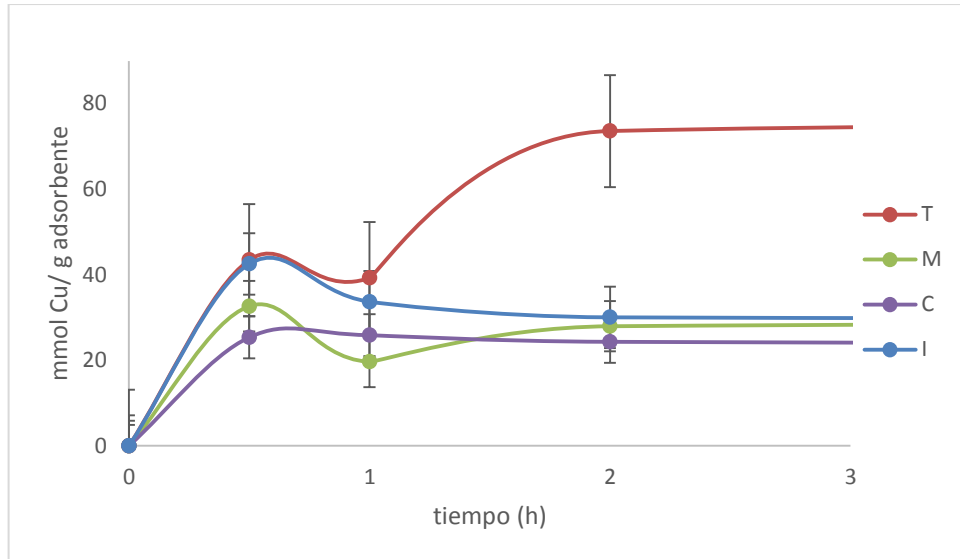


Figura A.2: Resultados de la adsorción de Cu (II) a pH 3 (hasta las 2h).

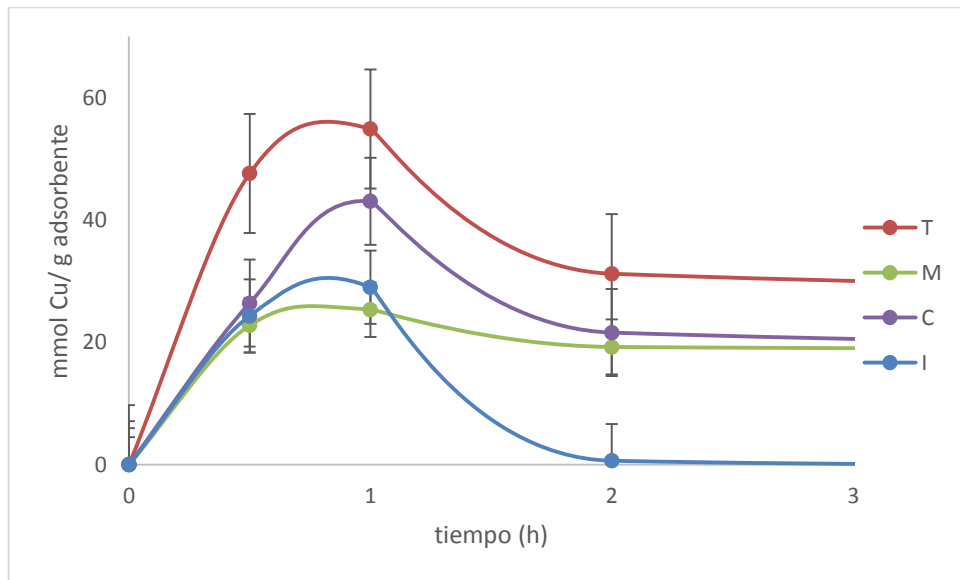


Figura A.3: Resultados de la adsorción de Cu (II) a pH 4 (hasta las 2 h).

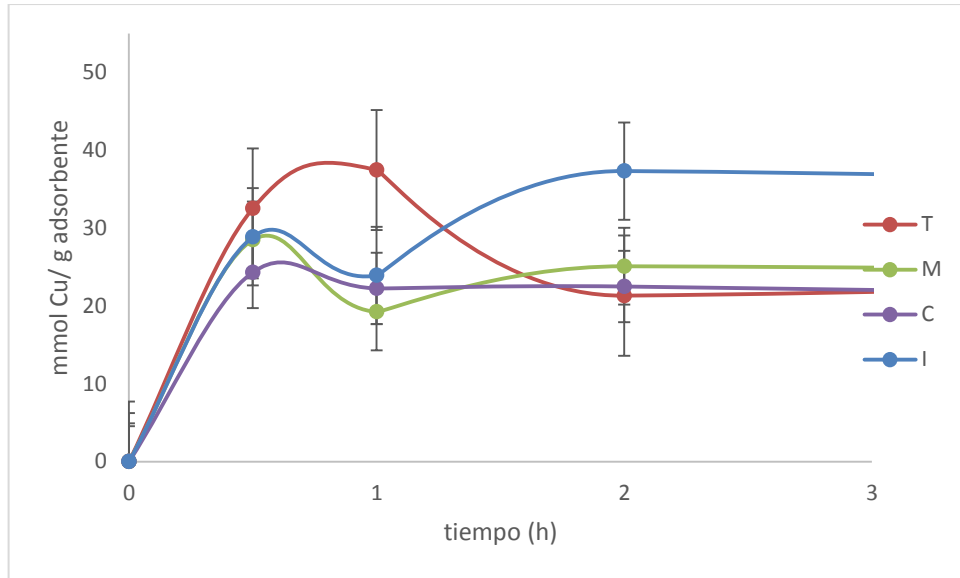


Figura A.4: Resultados de la adsorción de Cu (II) a pH 5 (hasta las 2 h).

1.1.3 Comportamiento de los polifenoles a distintos pH

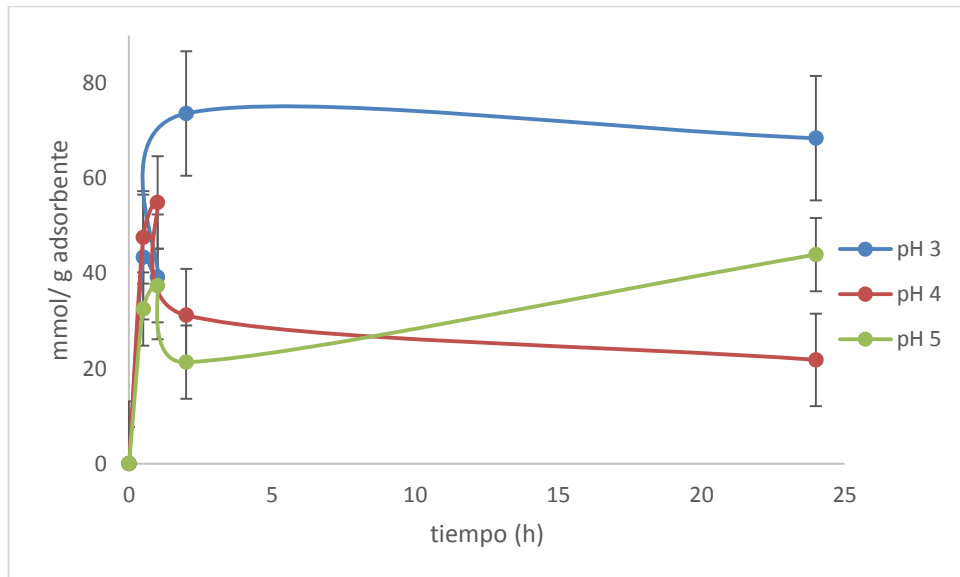


Figura A.5: Resultados de la adsorción del tanino condensado (control) a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h).

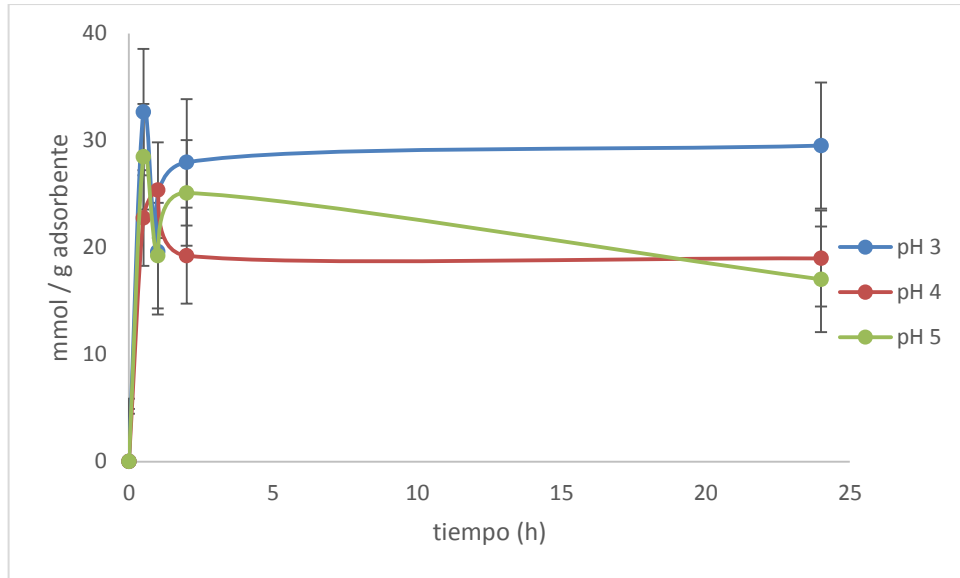


Figura A.6: Resultados de la adsorción del tanino modificado con Anhídrido Maleico a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h).

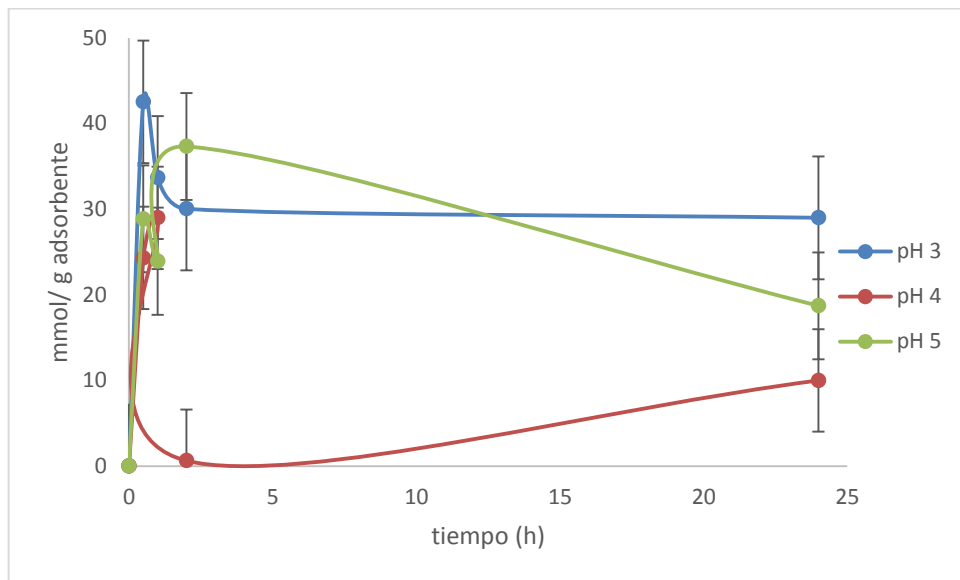


Figura A.7: Resultados de la adsorción del tanino modificado con Anhídrido Itacónico a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h).

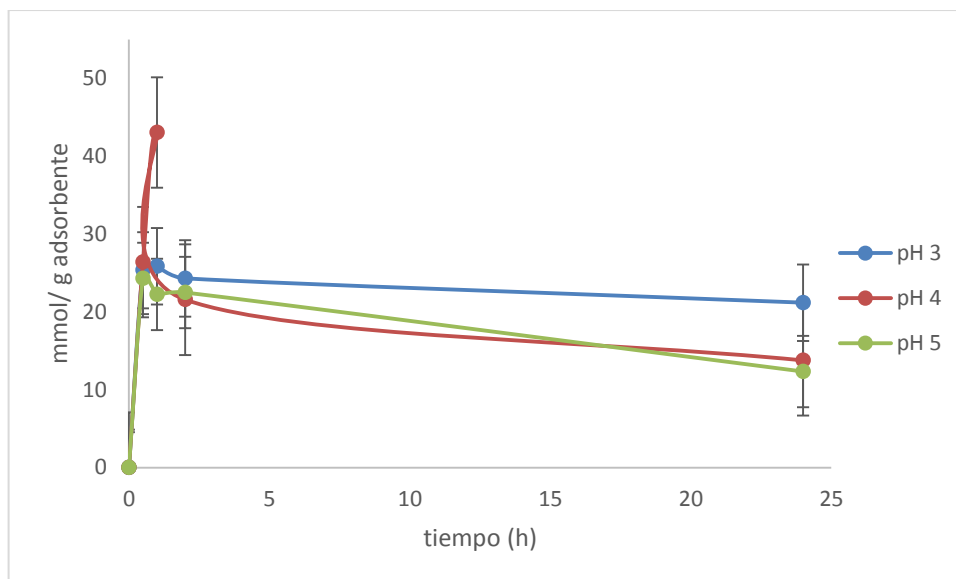


Figura A.8: Resultados de la adsorción del tanino modificado con Anhídrido Citracónico a pH 3, 4 y 5 (hasta las 24 h).

1.2 Determinación de la Capacidad máxima de adsorción de Cu (II)

Tabla A.6: Curva de calibración de Cu (II) para la capacidad máxima de adsorción.

mgL ⁻¹	A
0	0
0,5	0,032
1	0,050
2	0,086
3	0,134
5	0,226

Tabla A.7: Límites de detección y cuantificación (LD y LC) para la capacidad máxima de adsorción.

LD [ppm]	0,082
LC [ppm]	0,253

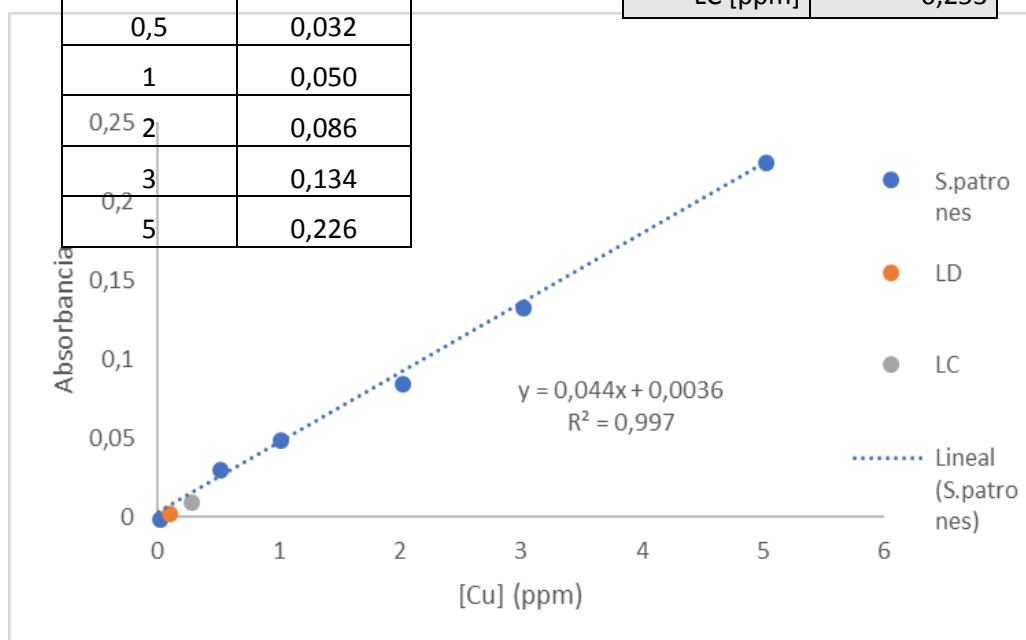


Figura A.9: Curva de calibración de Cu (II) para determinar la capacidad máxima de adsorción.

1.2.1 Capacidad máxima de adsorción de Cu (II)

Tabla A.8: Capacidad máxima de adsorción a diferentes concentraciones molares de Cu(II).

Adsorción de Cu(II) de los taninos [mmol Cu/ g adsorbente]				
Molaridad	T	C	I	M
0	0	0	0	0
0,07	3,59	0,44	0,38	1,86
0,14	26,22	12,37	0,60	11,47
0,20	23,00	12,75	3,00	6,26
0,24	21,21	15	42,99	4
0,35	23,54	17,55	39,00	2
0,45	3,59	17	31,64	0
0,5	1,2	16,5	30,4	0

1.3 Determinación del porcentaje de desorción de los polifenoles

Tabla A.9: Curva de calibración de Cu (II) para el proceso de desorción.

mgL ⁻¹	A
0	0
0,5	0,042
1	0,112
2	0,164
3	0,181
4	0,288
5	0,376

Tabla A.10: Límites de detección y cuantificación (LD y LC) para el proceso de desorción.

LD [ppm]	0,064
LC [ppm]	0,178

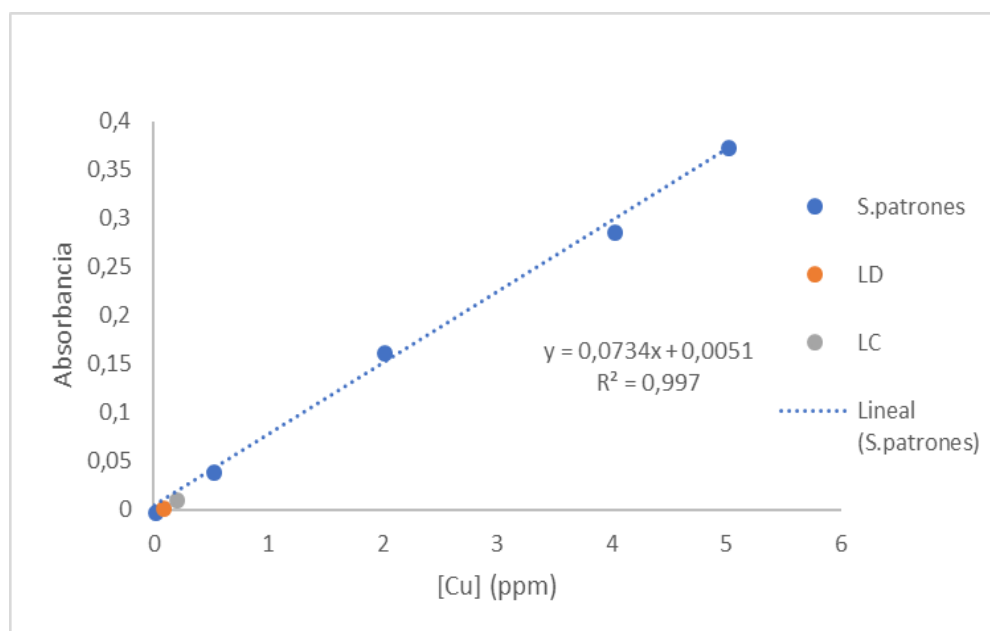


Figura A.10: Curva de calibración del Cu (II) para determinar el porcentaje de desorción.

1.3.1 Resultados del proceso de desorción.

Tabla A.11: Datos obtenidos del proceso de desorción de Cu (II) en solución de HCl 1 M.

HCl 1 M	mmol Cu/g polifenol	% desorción
M (1000 ppm)	3,18	36,98
M (2000 ppm)	3,60	31,39
M (3000 ppm)	5,01	79,97
M (4000 ppm)	9,39	35,73
M (5000 ppm)	16,58	63,78
M (6000 ppm)	16,26	81,32
Media	9,00	54,86
T (1000 ppm)	2,49	69,50
T (2000 ppm)	5,64	21,51
T (3000 ppm)	5,20	22,60
T (4000 ppm)	15,83	74,63
T (5000 ppm)	7,84	33,29
T (6000 ppm)	11,02	47,91
Media	8,00	44,91
C (1000 ppm)	2,27	31,57
C (2000 ppm)	6,38	51,56
C (3000 ppm)	7,19	56,37
C (4000 ppm)	5,92	39,49
C (5000 ppm)	7,88	44,88
C (6000 ppm)	7,17	42,16
Media	6,13	44,34
I (1000 ppm)	2,98	41,96
I (2000 ppm)	6,61	75,11
I (3000 ppm)	12,90	64,48
I (4000 ppm)	11,59	26,96
I (5000 ppm)	14,00	35,88
I (6000 ppm)	21,52	68,02
Media	11,60	52,07

Nota: Las concentraciones (1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 6000 ppm) son de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a las cuales los polifenoles fueron sometidos en la capacidad máxima de adsorción, se encuentran en la tabla solo como referencia.

Tabla A.12: Datos obtenidos del proceso de desorción de Cu (II) en solución de HCl 2 M.

HCl 2 M	mmol Cu/g polifenol	% desorción
M (1000 ppm)	3,59	41,79
M (2000 ppm)	6,56	57,20
M (3000 ppm)	2,58	41,27
M (4000 ppm)	10,08	38,35
M (5000 ppm)	15,10	58,09
M (6000 ppm)	10,65	36,72
Media	8,10	45,57
T (1000 ppm)	2,12	59,10
T (2000 ppm)	4,32	16,46
T (3000 ppm)	3,96	17,20
T (4000 ppm)	10,69	50,40
T (5000 ppm)	8,19	34,78
T (6000 ppm)	5,87	25,53
Media	5,86	33,91
C (1000 ppm)	2,32	32,16
C (2000 ppm)	3,50	28,26
C (3000 ppm)	7,16	56,14
C (4000 ppm)	2,20	14,67
C (5000 ppm)	7,95	45,30
C (6000 ppm)	5,09	29,95
Media	4,70	34,41
I (1000 ppm)	2,04	28,69
I (2000 ppm)	4,51	51,23
I (3000 ppm)	8,52	42,58
I (4000 ppm)	6,54	15,21
I (5000 ppm)	11,60	29,73
I (6000 ppm)	16,64	52,59
Media	8,31	36,67

Nota: Las concentraciones (1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 6000 ppm) son de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a las cuales los polifenoles fueron sometidos en la capacidad máxima de adsorción, se encuentran en la tabla solo como referencia.

Tabla A.13: Datos comparativos del porcentaje de desorción de los polifenoles en las distintas soluciones de ácido clorhídrico.

HCl	1 M	2 M
T	44,9	33,9
C	44,3	34,4
I	52,069	36,7
M	54,861	45,6

1.3.2 Desorción acorde a la concentración de ácido utilizado

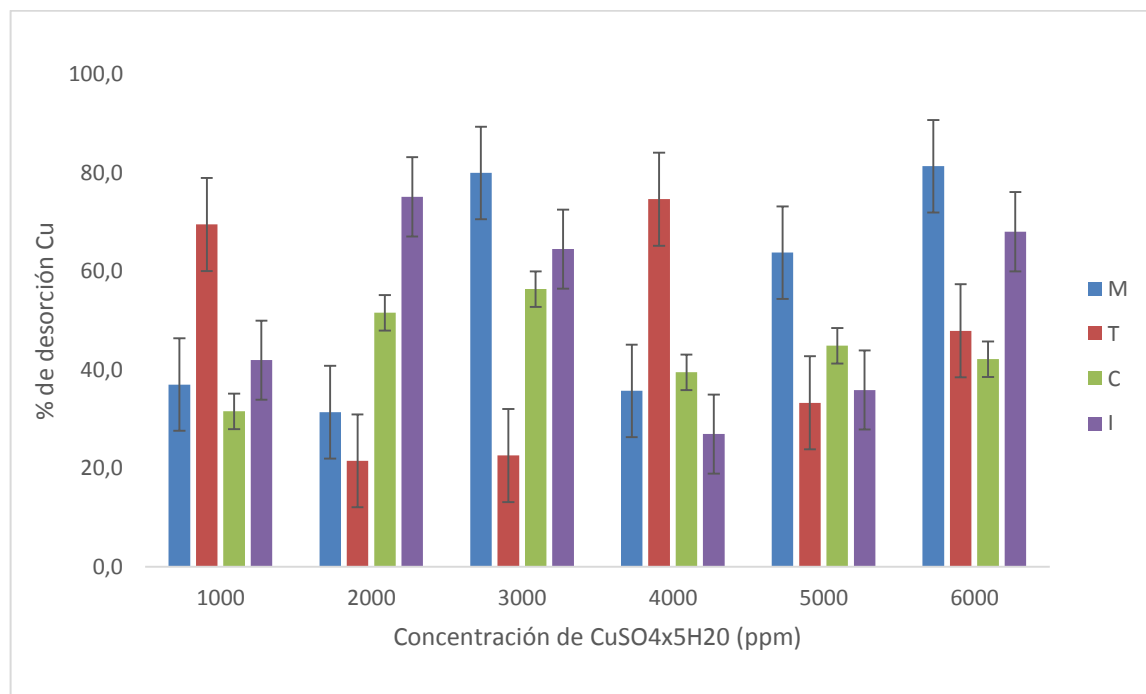


Figura A.11: Porcentaje de desorción de Cu(II) en solución de HCl (1 M).

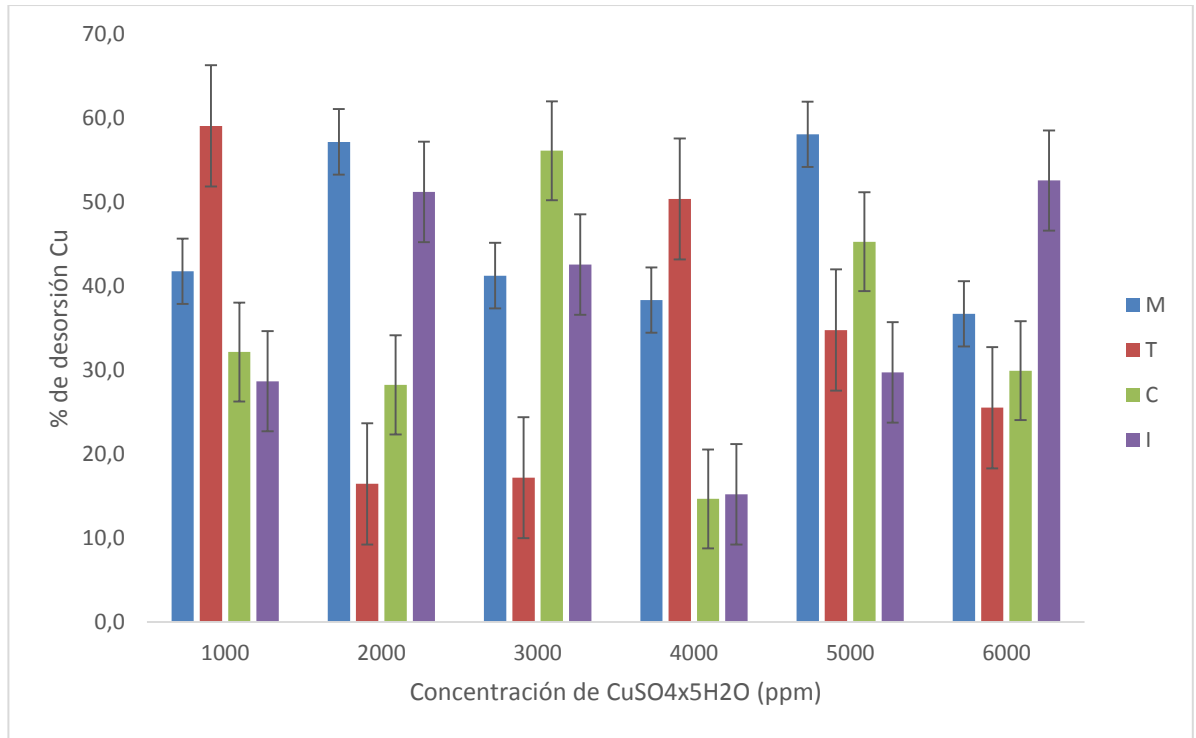


Figura A.12: Porcentaje de desorción de Cu(II) en solución de HCl (2 M).