

Guanajuato Rumbo al Desarrollo Sustentable, Etapa 2.0: Diseño y análisis de la biomasa residual como material adsorbente en aguas contaminadas con Arsénico

Dayanara Vega Mendoza¹ Mayela Janeth Zavala Sánchez¹, Alma Hortensia Serafín Muñoz^{1*}
Universidad de Guanajuato
*semuah@ugto.mx

Resumen

Este trabajo presenta la valoración de la eficiencia de remoción de arsénico (As) en agua usando dos medios adsorbentes modificados con hierro (Fe) provenientes de biomasa lignocelulósica: aserrín y cebada. Se evaluaron en diferentes condiciones de su tratamiento químico: ácido acético, ácido acético comercial y H₃PO₄ a dos periodos de tiempo cada uno (2 y 6h) y a dos concentraciones iniciales de As (50 y 100ppm); también se consideró el tiempo de retención de As en el material (0.5, 2, 4, 12 y 48h). Los análisis de arsénico remanente en agua y pellets se realizaron mediante el arsenator y la metodología estándar de absorción atómica por generación de hidruros (AAS-HG). La comparación entre pellets de aserrín y cebada mostro una mayor retención de arsénico estos últimos en diferentes horas de tratamiento químico. La mayor retención de As (93%) se obtuvieron en pellets de cebada aplicando el tratamiento con ácido acético comercial. Este trabajo contribuye como una perspectiva del uso sustentable del material lignocelulósico para el desarrollo de tecnologías de innovación en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

Palabras clave: Adsorbente, contaminación, metaloides, remoción

Introducción

La contaminación del agua es una de las problemáticas más importantes a las que se enfrenta la humanidad hoy en día, por lo que es de suma importancia la implementación de técnicas para la eliminación de contaminantes presentes (Humans et al., 2004; Shang et al., 2020; Sosa-Rodríguez et al., 2020). En este caso se busca la eliminación de arsénico (As) de agua, debido a que Guanajuato se encuentra entre los principales estados de México con presencia de arsénico en sus pozos, poniendo en riesgo la salud de la población. Existen diversas metodologías que permiten la remoción de contaminantes, para el presente trabajo; se utiliza la adsorción mediante la carbonización y activación de biomasa lignocelulósica, capaz de retener el contaminante, actuando como un filtro para el agua contaminada con As.

En México, la exposición crónica al As se describió inicialmente en 1958 como un problema endémico en gran parte de los estados de Durango y Coahuila (Santos-Domínguez et al., 2017). En 1962, se reportaron 40 casos severos de salud y una muerte, en el área urbana de Torreón (Estado de Coahuila). Posteriormente, se encontró que la presencia del metaloide en agua potable proveniente de fuentes de agua subterránea, era un problema en muchos otros estados de la República Mexicana como: Baja California, Durango, Coahuila, Zacatecas, Morelos, Aguascalientes, Chihuahua, Puebla, Nuevo León, Guanajuato, Jalisco, Oaxaca y San Luis Potosí; donde se encontraron concentraciones de As que excedían los valores nacionales e internacionales regulatorios en el agua potable (10-50µg/L); en México la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) modifico en el año 2000 los límites permisibles de calidad para agua de uso y consumo humano en donde indica que a partir del año 2005 las demarcaciones validas son de 25 g/L (Nordstrom, 2002; Ramirez-Arpide et al., 2019; World Water Assessment & Water, 2009)(Ramírez-Meda et al., 2017) .

Los bioadsorbentes que se han analizado para remover contaminantes del agua entre ellos metales y/o metaloides generalmente incluyen una alta eficiencia para remover concentraciones bajas de los metales/metaloides, fácil proceso de operación, alta selectividad, capacidad y afinidad, no requiere adición de nutrientes, posibilidad de recuperación del metal/metaloide, recurso en abundancia y sin generar costo,

aplicación en un amplio rango de condiciones experimentales (Bădescu et al., 2018). Sin embargo, muestran algunas desventajas entre estas su baja capacidad de sorción, baja solubilidad y estabilidad, problemas de decoloración en tratamiento de aguas, incrementa el DBO, DQO y COT, incrementando los compuestos orgánicos, su naturaleza frágil los hace inadecuados para el uso en equipos convencionales. Se ha demostrado que los tratamientos químicos (soluciones ácidas o alcalinas), agentes activantes para su preparación como carbonos activados, que se aplican a la biomasa natural disminuyen en gran medida las desventajas que muestran (Mo et al., 2018). En el presente trabajo se hace preparación de lo que se le denomina “carbón activado”, a partir de cebada residual de procesos agrícolas, el cual es un material que se prepara para obtener una elevada superficie interna y de este modo adsorber gran cantidad de compuestos, una característica de este es la capacidad de eliminación de sustancias debido a la porosidad y distribución de sus poros. El objetivo del presente trabajo fue el diseñar la biomasa residual lignocelulósica mediante su transformación física a pellets carbonizados, posteriormente su activación mediante el impregnado de reactivos específicos que aprovechen las propiedades catalíticas del carbón y analizar su capacidad como material adsorbente de arsénico en aguas contaminadas con este metaloide.

Metodología

Etapal. Selección de biomasa

Para la activación de los pellets carbonizados se utilizaron los siguientes ácidos: ácido fosfórico al 4.85M, ácido acético al 5M y ácido acético comercial diluido al 5% (vinagre). Durante el proceso de activación se colocaron pellets (previamente carbonizados) en una solución de cada uno de los ácidos durante tres periodos de tiempo de contacto: 2, 4 y 6 horas, terminado el tiempo de contacto respectivo se retiraron los pellets del ácido. Se colocaron en un crisol para carbonizarlos a 200°C durante 1 hora, se dejaron enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador y se guardaron en tubos de polipropileno para su uso posterior. Los pellets se pusieron en contacto con agua sintética a una concentración de As de 50 y 100ppb. Se realizaron pruebas de adsorción de arsénico en el arsenator del residuo líquido y del pellet. En el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Guanajuato se determinaron las concentraciones de arsénico total a las muestras obtenidas en cada ensayo. La determinación se llevó a cabo por espectrometría de absorción atómica (espectrómetro Perkin Elmer Pinnacle 900Z) con la técnica generación de hidruro. Una vez obtenidas las concentraciones finales de arsénico luego de ser sometidas durante un período de contacto con los medios adsorbentes, se procedió a calcular la capacidad de adsorción y los porcentajes de remoción de arsénico con las Ecuaciones 1 y 2 por medio de carbón activado producido con residuos lignocelulósicos de aserrín y cebada a diferentes tiempos de contacto (0.5, 2, 4, 12 y 48h).

La distribución de equilibrio se evalúa a temperatura constante conocido como isoterma de equilibrio de adsorción, expresada por la Ecuación 1:

$$a = \frac{V \cdot (C_i - C_f)}{W} \quad (1)$$

Donde:

q=Capacidad de adsorción (mg/g).

C_i=Concentración inicial del adsorbato (mg/L).

C_f=Concentración final del adsorbato (mg/L).

V= Volumen de la solución (L).

W=Cantidad de adsorbente utilizada (g).

El porcentaje de adsorción se evalúa con la Ecuación 2:

$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Donde:

%R=Porcentaje de adsorción (mg/g).

Ci=Concentración inicial del adsorbato (mg/L).
Cf= Concentración final del adsorbato (mg/L).

Etapa 2. Análisis del material obtenido a partir de la biomasa

Se pesaron por lotes y se introdujeron a la estufa a 60°C durante 24 horas, posteriormente en un desecador y se pesaron de nuevamente. Se carbonizaron en la mufla a una rampa de temperatura: 115°C durante 30 minutos, 205°C por 1 hora y 285°C durante 10 minutos. Finalmente se llevaron a una mufla a una temperatura de 560°C durante una hora, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador y se pesaron para obtener el peso de cenizas. Los cálculos de los porcentajes de humedad, materia orgánica e inorgánica de los pellets, se usaron los pesos fresco, seco, carbonizado y de cenizas, obtenidos como se describe a continuación:

El porcentaje de humedad se calculó utilizando la siguiente Ecuación 3:

$$\% \text{ Humedad} = (\text{Peso fresco} - \text{Peso seco}) / (\text{Peso fresco}) (100) \quad (3)$$

El porcentaje de materia orgánica eliminada a 285°C, materia orgánica remanente y materia orgánica total se calculó utilizando las siguientes Ecuaciones 4, 5 y 6:

$$\% \text{ Materia orgánica eliminada} = (\text{Peso seco} - \text{Peso carbizado}) / (\text{Peso seco}) (100) \quad (4)$$

$$\% \text{ Materia orgánica remanente} = \% \text{ Materia orgánica total} - \% \text{ Materia orgánica eliminada}$$

(5)

$$\% \text{ Materia orgánica total} = (\text{Peso seco} - \text{Peso cenizas}) / (\text{Peso seco}) (100) \quad (6)$$

El porcentaje de materia inorgánica (cenizas) se calculó utilizando la siguiente Ecuación 7:

$$\% \text{ Materia inorgánica} = (\text{Peso de cenizas} / \text{Peso seco}) (100) \quad (7)$$

Etapa 3. Activación de pellets

Se adicióno ácido acético comercial al 5% y se dejó reposar durante 2 horas, a una temperatura de 200°C durante una hora, posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador, una vez enfriados se guardaron en tubos propileno. Se midió el pH y al no tener un valor cercano a 7 se ajustó lavando con H₂O destilada caliente hasta alcanzar un pH de 7. Se dejaron secar en estufa a una temperatura de 50°C durante 24 horas.

Etapa 4. Modificación de FeCl₃

Se adicióno 0.5mL de una solución de FeCl₃ al 15% de Fe (III) por cada 0.3 gramos de pellet. Se secaron en el horno a 50°C por 24 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Se midió el pH de los pellets y se realizaron lavados con 10 mL de una solución de NaOH al 0.1% con una agitación de 100 rpm por 5 horas cambiando la solución de NaOH cada hora hasta alcanzar un pH final de 7.

Etapa 5. Determinación de la capacidad de retención

Se pusieron en contacto pellets con agua sintética de As a una concentración de 50ppm durante 24h. Los pellets (0.015g) se sometieron a digestión ácida con 1mL de HNO₃. Se taparon y se procedió a calentarlos

en un termoreactor a 70°C durante 30 minutos, 100°C durante 30 minutos y 120°C durante 60 minutos, se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Se les agregó 0.5 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y finalmente se agitaron en el vortex. Se determinó la capacidad de retención de As en los pellets en arsenator.

Resultados y discusión

De acuerdo con la Tabla 1 que reporta el análisis de arsenator de los diferentes tratamientos químicos para activar pellets, se determinó que el ácido que se emplearía para su activación sería el ácido acético comercial (vinagre) al 5% dado que fue el que reporto una mayor concentración de retención de arsénico en los pellets. Los pellets que se prepararon de diferentes residuos lignocelulósicos (aserrín y cebada) y probándolos en agua sintética con arsénico a una concentración de 5ppb, dieron como resultados un porcentaje de remoción de arsénico de 93% para los pellets de cebada tratados con ácido acético comercial por 2h; por lo que se determinó emplear este material con el tratamiento para la remoción de arsénico.

Tabla 1. Concentración de arsénico en muestras de aserrín tratadas con diferentes ácidos de activación.

	Concentración de As en Pellet (mg/L)		Concentración de As en Agua remanente (mg/L)	
	50ppm	100ppm	50ppm	100ppm
Aserrín-com.6h	0	5	22	93
Aserrín-ác. Acético 6h	0	4	34	75
Aserrín-com. 2h	6	8	0	17
Aserrín-H ₃ PO ₄ 6h	3	3	66	98

La Tabla 2 presenta los porcentajes de humedad, materia orgánica remanente, eliminada y total así como los porcentajes de materia inorgánica y la densidad de los materiales caracterizados, en donde se observa son muy parecidos a los reportados por (Muñoz, 2016) dado que se siguió la misma metodología propuesta.

Tabla 2. Características de pellets.

Biomasa/ Caracterización	% Humedad	% Materia orgánica remanente	% Materia orgánica eliminada	%Materia orgánica total	%Materia inorgánica	Densidad (g/cm ³)
Cebada	5.82	39.84	50.70	84.41	15.59	2.38
Aserrín	5.19	52.00	45.24	97.23	2.77	6.52
(Serafin Muñoz et al., 2017)	6.02	37.79	56.54	94.33	5.67	1.17

La carbonización de los pellets por lotes muestran una textura rígida y uniforme como se puede apreciar en la Figura 2. Una vez carbonizados y enfriados, se realizó la activación con ácido acético comercial (vinagre)

al 5%, el pH de estos se modifico disminuyendo por lo que se realizo un lavado con agua desionizada a 45°C y posteriormente con agua desionizada a temperatura ambiente, el pH aun se mantenía por debajo de 7, y posterior se realizo un lavado con NaOH al 0.1% llegando a la neutralidad como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Valor de pH de pellets después de lavados con agua desionizada y NaOH al 0.1%.

Muestra	Agua desionizada (pH)	NaOH 0.1% (pH)
M1	4.89	7.15
M2	4.15	7.4
M3	5.76	7.21
M4	6.3	7.32
M5	5.99	6.99
M6	4.98	6.97

La Figura 2 presenta el tratamiento efectuado a los pellets en el presente trabajo, mostrando cada una de sus etapas y se aprecia que mantienen su firmeza y rigidez después de cada etapa.



Figura 2. Etapas del proceso de activación y modificación del material adsorbente.

Los pellets impregnados con la solución de FeCl₃ no muestran ningún cambio físico notable, después de realizar un lavado con agua desionizada a 45°C y uno de agua a temperatura ambiente se llegó a su pH neutro (Figura 3).



Figura 3. Pellets después de agregar solución de FeCl₃.

La capacidad de retención del As en muestras de pellets fue de un promedio de $46.68 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$, el valor máximo y mínimo fue de 50.14 ± 0.8 y $43.22 \pm 0.4 \mu\text{g/g}$ respectivamente. De acuerdo con el reporte de análisis de datos obtenidos en el arsenator para determinar el tratamiento químico de activación de pellets, se llegó a la conclusión que el Ácido acético comercial (Vinagre) diluido al 5% arroja mejores resultados en cuanto a mayor retención de arsénico en pellets en comparación al ácido fosfórico al 4.85M, ácido acético al 4.85M, en cuanto a la caracterización de biomasa y los resultados obtenidos a partir de los cálculos correspondientes, los mejores datos obtenidos corresponden a la cebada, comparándolos con resultados de autores anteriores.

Conclusiones

La capacidad de retención de arsénico por el material diseñado y transformado proveniente de la biomasa residual proveniente del cultivo de cebada presento resultados bastante favorables, obteniendo una remoción del $93 \pm 0.2 \%$ arsénico. Este trabajo contribuye como avance del uso de materiales de origen lignocelulósico residual para ser utilizado como material de empaque o adsorbente dentro del desarrollo de tecnologías sustentables innovadoras dentro del campo de investigación en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

Agradecimientos

Los autores agradecen al comité de Veranos UG 2022 y a la DAIP-UG por el apoyo otorgado, así como a la Secretaría del Edo de Guanajuato IdeaGTO, ya que este producto forma parte del proyecto Guanajuato Rumbo al Desarrollo Sustentable: Caso de Estudio Comunidades Sostenibles Etapa 2.0, (070/2021); 2021-2022.

Referencias bibliográficas

- Bădescu, I. S., Bulgariu, D., Ahmad, I., & Bulgariu, L. (2018). Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 224). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.066>
- Debe, C. Y. T. A. Q., & SU, S. E. A. P. (1994). Norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- Humans, I. W. G. o. t. E. o. C. R. t., World Health, O., & International Agency for Research on, C. (2004). *Some drinking- water disinfectants and contaminants, including arsenic* (Vol. 84). IARC
- Mo, J., Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y., & Zhang, Z. (2018). A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 227). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.069>
- Nordstrom, D. K. (2002). Worldwide occurrences of arsenic in ground water. In: *American Association for the Advancement of Science*.

- Ramirez-Arpide, F. R., Espinosa-Solares, T., Gallegos-Vazquez, C., & Santoyo-Cortes, V. H. (2019). Bioenergy production from nopal cladodes and dairy cow manure on a farm-scale level: Challenges for its economic feasibility in Mexico. *Renewable Energy*, 142, 383-392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.093>
- Ramírez-Meda, W., Bernal-Casillas, J. de J., López-Tejeda, L. A., & Íñiguez-Covarrubias, G. (2017). Characteristics of Toxic Waste from Nine Casting Industries According to Mexican Standards: Prospective Study of West Mexico. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 05(03). <https://doi.org/10.4236/gep.2017.53004>
- Santos-Domínguez, E. E., Vargas-Morales, J. M., Cárdenas-González, J. F., & Acosta-Rodríguez, I. (2017). Remoción de arsénico (V) en solución acuosa por biomasa modificada del hongo aspergillus Niger. *Informacion Tecnologica*, 28(6). <https://doi.org/10.4067/S0718-07642017000600006>
- Shang, Y., Wu, X., Wei, Q., Dou, H., Wang, X., Chen, J., . . . Ma, S. (2020). Total Arsenic, pH, and Sulfate Are the Main Environmental Factors Affecting the Microbial Ecology of the Water and Sediments in Hulun Lake, China. *Front Microbiol*, 11, 548607. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.548607>
- Serafín Muñoz, A. H., Medina García, M. G., Vido García, F. A., Noriega Luna, B., Zamorategui Molina, A., Li, Y., & Rodríguez Castrejón, U. E. (2017). Uso potencial de pellets para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico en comunidades de Xichú, Gto., México. *Acta Universitaria*, 26. <https://doi.org/10.15174/au.2016.1502>
- Sosa-Rodríguez, F. S., Vazquez-Arenas, J., Pena, P. P., Escobedo-Bretado, M. A., Castellanos-Juarez, F. X., Labastida, I., & Lara, R. H. (2020). Spatial distribution, mobility and potential health risks of arsenic and lead concentrations in semiarid fine top-soils of Durango City, Mexico. *Catena*, 190, Article 104540. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104540>
- World Water Assessment, P., & Water, U. N. (2009). *Water in a changing world*