

Residuo de café como bioadsorbente para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas.

Coffee waste as bioadsorbent for heavy metals from aqueous solutions.

Nallely Yunuen Rubio Campos¹, Iris Violeta Hernández Cervantes², Edgar Miguel Jasso Rodríguez³, Claudia Lizbet Cordero Luna³, Devany Valeria López Rodríguez⁴, Sol Ximena Rodríguez Barrón¹, Raúl Eduardo Luna Casillas¹, Paloma Mendoza Prieto¹.

¹ Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato. nrubio@ugto.mx

² División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

³ División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Ingeniería Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

⁴ División de Derecho, Política y Gobierno. Departamento de Derecho Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato.

Resumen

En este estudio se presenta el residuo de café como una alternativa sustentable y de bajo costo para la remoción de metales pesados de soluciones sintéticas, en particular para el cromo (VI). Se determinaron los parámetros de adsorción como tiempo de contacto y pH en sistemas por lote con agitación. La capacidad máxima de adsorción del elemento fue de 97% a pH 2 y temperatura ambiente. Se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich para describir el proceso de adsorción, en el que los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir. Un análisis por espectrometría infrarroja comprueba que existen interacciones débiles del tipo de van der Waals entre el residuo de café y el cromo VI.

Palabras clave: Adsorción; cromo VI, bioadsorbente, isoterma de adsorción.

Introducción

El agua presenta gran relevancia en la economía mundial porque es el recurso indispensable en diversas actividades como la agricultura y la industria, sin embargo, genera grandes volúmenes de agua residual que requieren ser tratados antes de su disposición final. Dependiendo del origen de las aguas residuales, éstas pueden contener diversos contaminantes, clasificados como peligrosos debido a su alta toxicidad para la vida acuática y la salud humana.

Derivadas de las actividades industriales como la aeroespacial, la minería, la metalurgia, el acabado de metales, la producción de aleaciones, la industria automotriz, y la producción de pinturas, baterías, conservantes y pesticidas se producen continuamente descargas de aguas residuales con alta concentración de iones metálicos (Das, 2008), (El-Ashtoukhy, 2008), (Titi, 2015). Los metales pesados a bajas concentraciones provocan efectos tóxicos para animales, plantas y seres humanos; todo ello, a través de la cadena alimenticia (Nava-Ruiz, 2011). Metales como plomo (Pb), cromo (Cr), mercurio (Hg), talio (Tl), selenio (Se), cinc (Zn), arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu) y níquel (Ni) son considerados un grave problema ambiental debido a que son materiales no degradables.

La remoción de metales de aguas contaminadas se ha vuelto un tema de interés en los últimos años, debido a los problemas toxicológicos que causan los iones al ambiente y a la salud humana. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones están dirigidas al desarrollo de tecnologías altamente costosas.

El residuo de café es un subproducto de la preparación de este, dicho residuo generalmente no tiene uso comercial y su disposición final es en rellenos sanitarios o llevados a un proceso de quemado, el cual puede ser usado como material para remover metales pesados.

En este trabajo, se presenta el estudio para remover metales pesados de soluciones sintéticas, en particular para cromo hexavalente (Cr(VI)) utilizando un adsorbente no convencional, empleado como alternativa sustentable y de bajo costo.

Adsorción

Es un proceso en el cual los átomos o moléculas de una sustancia denominada adsorbato son retenidas en la superficie de otra sustancia conocida como adsorbente (Figura 1).

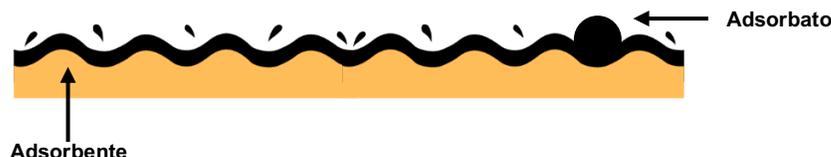


Figura 1. Proceso de adsorción

Existen dos tipos de adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La adsorción física es un proceso que se produce por interacciones débiles (fuerzas de van de Waals), lo que permite que partículas, moléculas o iones queden retenidos sobre la superficie del adsorbente. La adsorción química se produce por la formación de enlaces (iónico o covalente), por lo que, durante la quimisorción, la superficie del adsorbente se modifica, dando lugar a un nuevo adsorbente.

Adsorbentes

Una de las principales características que distinguen a un buen adsorbente es su alta porosidad, su gran superficie de contacto y que se presente sitios específicos de adsorción.

Adsorbentes convencionales

Principalmente constituidos por carbón activado, alúmina activada, arenas y zeolitas. Estos adsorbentes son previamente tratados y, una vez utilizados, deben regenerarse para recuperar sus propiedades. Estos materiales actúan como adsorbentes porque pueden formar interacciones intermoleculares débiles con el adsorbato (contaminante). Sin embargo, los altos costos de estos materiales limitan su aplicación o son incosteables en un tratamiento para países de escasos recursos.

Adsorbentes no convencionales

Diversos estudios han mostrado la posibilidad de desarrollar materiales con adecuadas capacidades de adsorción a partir fuentes naturales, estos materiales alternativos considerados "no-convencionales", que permitan reducir o eliminar los contaminantes de naturaleza metálica u orgánica, contenidos en aguas residuales (Patel, 2012). Los adsorbentes no-convencionales (verdes o bioadsorbentes) surgen del aprovechamiento de los materiales de desecho que provienen de la industria alimentaria y agrícola; estos son desechos de fruta, residuos vegetales y plantas.

Materiales y métodos

Preparación de la muestra

La materia prima se obtuvo de la recolección de residuos de café de una casa habitación de la ciudad de Guanajuato, a la cual se le realizó una adecuación por medio de un lavado con agua para retirar impurezas y disminuir el color en el filtrado. Una vez realizados los lavados el material se dejó secar en un horno a 60°C durante 24 h para su posterior clasificación en tamices de tamaños: 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mm.

Adsorción de cromo VI en función del tiempo

Este experimento se llevó a cabo para determinar cuál es el valor de pH y tiempo al que se presenta la mayor capacidad de adsorción. Esto se realizó en un rango de pH ácido (Higuera, *et. al.* 2009). Los valores propuestos fueron: 2, 3 y 5.

Se preparó una solución sintética de 3 ppm de Cr(VI) 3 ppm y se ajustó a pH 2 con ácido nítrico (HNO₃) a 1 M y 0.1 M usando un pHmetro HANNA instruments HI 2209 y por medio de agitación continua. Se tomaron 50 mL de esta solución y se pusieron en contacto con 0.25 g de material previamente tamizado y clasificado en un vaso de precipitados de 100 mL. El sistema se agitó a 380 rpm a temperatura ambiente usando una parrilla eléctrica marca CORNING PC-420D y se mantuvo en contacto a los tiempos: 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos para permitir el desarrollo del proceso de adsorción. Simultáneamente, la misma cantidad de solución sintética, pero sin residuo de café se pusieron a las mismas condiciones, como correspondiente control. Una vez concluido el tiempo, se filtró la solución empleando papel filtro y un embudo de separación. Las muestras fueron almacenadas en tubos CORNING de 50 mL para su posterior análisis. Se repitieron los pasos anteriores a los pH de 3 y 5 (Figura 2).



Figura 2. a) Sistema por lote para la adsorción de Cr(VI) sobre residuos de café. b) Solución filtrada después de la adsorción.

El análisis del contenido de Cr(VI) se realizó en un espectrofotómetro UV-visible Recording Spectrophotometer Shimodzu.

Para la construcción de las curvas de eficiencia de adsorción, se definió el porcentaje de adsorción de acuerdo con la ecuación (Higuera, 2000):

$$\% \text{Adsorción} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) 100 \quad (1)$$

Donde

C_i: es la concentración inicial de Cr(VI) en la solución en mg/L.

C_f: es la concentración final de Cr(VI) en la solución en mg/L.

Isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café

Para la construcción de la isoterma se realizaron pruebas en sistemas por lote variando las concentraciones de la solución sintética de Cr(VI): 1, 3, 5, 7, 10 y 15 ppm manteniendo constante el volumen del adsorbato (50 mL) y la cantidad de adsorbente (0.25 g de residuo de café) durante 1 hora y agitación continua a temperatura ambiente. Posteriormente se interrumpió la reacción y se filtró la solución la cual fue analizada para determinar el contenido de Cr(VI) en un espectrofotómetro UV-visible Recording Spectrophotometer Shimodzu. La diferencia del contenido de cromo con respecto a un control a las mismas condiciones sin residuo de café se estimó como la cantidad de cromo que quedó adsorbido y la diferencia con respecto al control como la cantidad de cromo en el equilibrio. Partiendo de estos datos, con la finalidad de estudiar la

naturaleza de la adsorción, se realizaron los ajustes de los diversos parámetros para los modelos Langmuir y Freundlich (Pérez, et. al. 2011, Rivas, 2012).

Método de análisis

Preparación de la solución de difenilcarbazida

Para su preparación se pesaron 50 mg de 1.5-difenilcarbazida (difenilcarbohidrazida) y se disolvieron en 50 mL de acetona.

De una solución estándar de 1000 ppm de Cr(VI) se hicieron diluciones para obtener soluciones de concentración 1, 3, 5, 7 y 10. Se tomaron alícuotas de 3 mL de cada una de las concentraciones anteriores a matraces aforados de 10 mL. A su vez, se preparó un blanco, es decir, un matraz con todos los reactivos, pero con ausencia de Cr(VI). Se agregó a cada matraz 0.5 mL de H₂SO₄ al 50% en volumen y enseguida se aforaron cada uno de los matraces con agua destilada. Después se agregó 0.5 mL de solución difenilcarbazida y se dio un tiempo de 10 minutos para el desarrollo del color lila (Figura 3).



Figura 3. Análisis del contenido de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-Visible.

En una celda de borosilicato se colocó el blanco y se llevó al equipo al valor de cero en la absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-visible Recording Spectrophotometer Schimodzu a una longitud de onda de 540 nm, (calibración del aparato). Se leyeron todas las absorbancias de los matraces y con los datos obtenidos, se genera la curva de calibración (Figura 4).

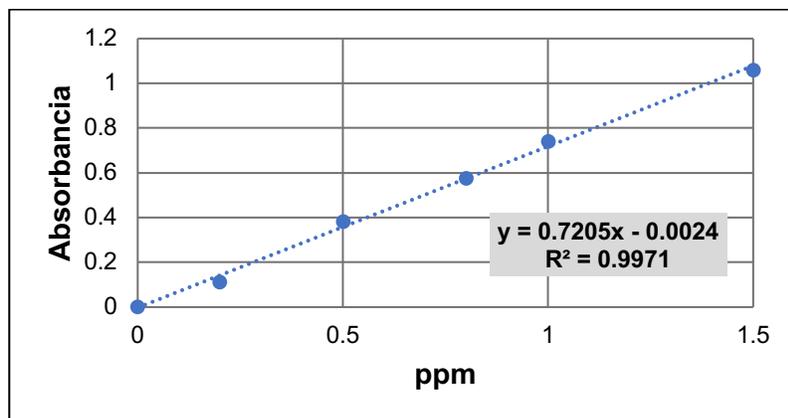


Figura 4. Curva de calibración para Cr(VI).

Obtención de la concentración desconocida de las muestras

Se tomaron alícuotas de 1 mL y se procedió al mismo tratamiento que se dio a las soluciones de las concentraciones conocidas.

Resultados

Clasificación del material

Una vez que el material fue molido y secado, se registró el peso, obteniéndose un total de 187.4 g y que posteriormente fue tamizado. Se registraron los pesos que pasaron cada uno de los tamices de diferentes aberturas y a partir de ello se construyó la curva granulométrica que se muestra en la Figura 5.

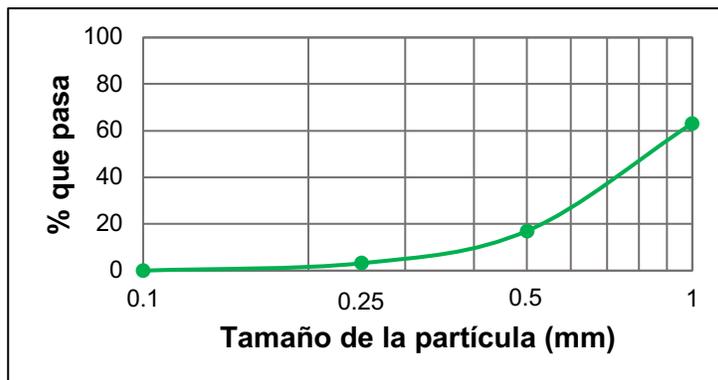


Figura 5. Curva granulométrica para el residuo de café.

Como se puede apreciar en la Figura 5, la mayor parte del material se encuentra clasificado para el diámetro de 1 mm, correspondiente al 63.2%. Sin embargo, se decidió trabajar con el tamaño de partícula de 0.25 mm para los experimentos posteriores, ya que, a mayor área de contacto del adsorbente, se favorece [el](#) la velocidad y proceso de adsorción.

Adsorción de Cr(VI) en función del tiempo

Para evaluar la capacidad de adsorción de Cr(VI) sobre residuos de café se llevaron a cabo sistemas por lote a diferentes tiempos, así como, distintos valores de pH. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.

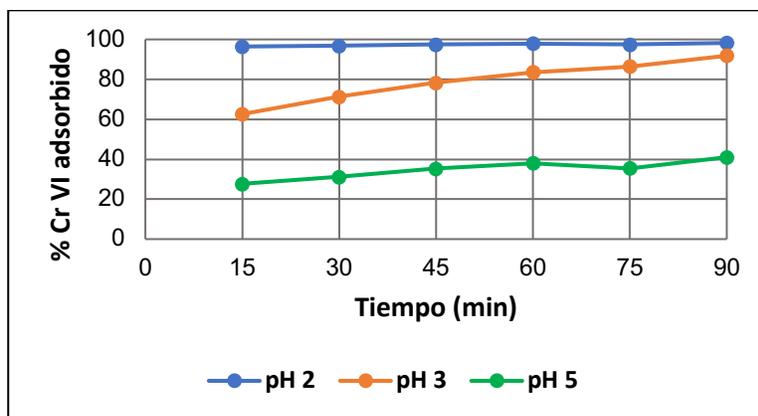


Figura 6. Porcentaje de Cr(VI) adsorbido en función del tiempo a diferentes valores de pH.

Como puede apreciarse en el gráfico de la Figura 6, conforme aumenta el valor del pH, el porcentaje de Cr(VI) adsorbido disminuye. Puede notarse que a un valor de pH 2, a partir de los 15 minutos de contacto del material con la solución sintética, el porcentaje de adsorción del elemento alcanza un 96.45%, manteniéndose el valor constante hasta los 90 minutos. Para pH 3, se observa un cambio a los 60 minutos de agitación y que corresponde 83.63%, manteniéndose casi constante hasta los 90 minutos, eligiéndose el pH 3 para los

experimentos posteriores.

Isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre residuos de café

Con los resultados obtenidos para la isoterma se hizo un análisis matemático para determinar el modelo de adsorción que mejor se ajusta a los datos experimentales. Los modelos que se evaluaron fueron los de Langmuir y Freundlich. Para el modelo de Langmuir, se graficó la forma lineal de la isoterma $1/q$ vs $1/C_e$ y para el modelo de Freundlich se graficó $\log q$ vs $\log C_e$; en ambos casos, por regresión lineal, se obtuvieron sus ecuaciones. Además, se construyó la isoterma teórica y experimental para cada uno de los modelos mencionados anteriormente. Estos resultados se muestran en la Figuras 7 y 8 para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

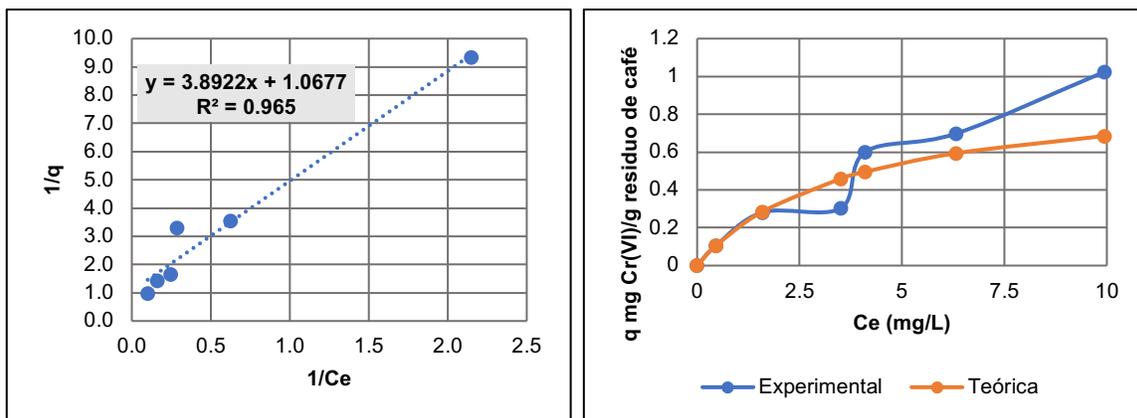


Figura 7. a) Modelo de Langmuir para la adsorción de Cr(VI) sobre residuos de café. b) Isotherma de Langmuir teórica y experimental.

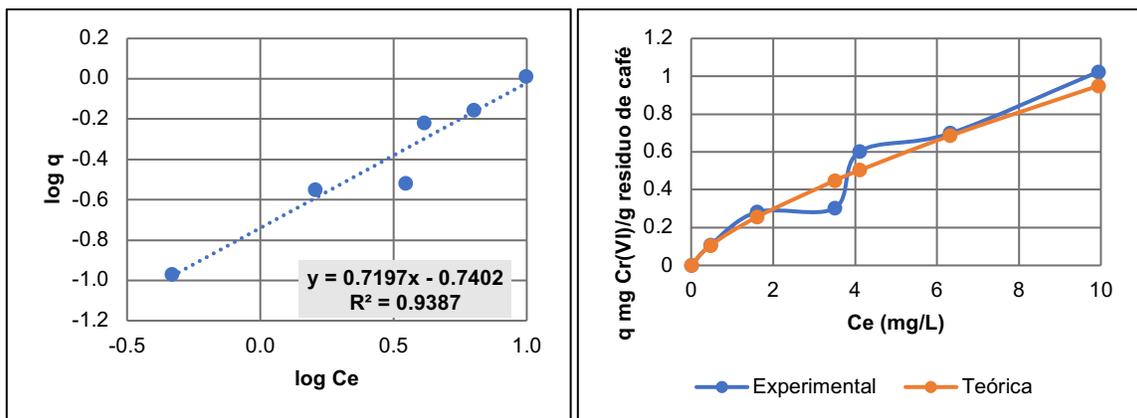


Figura 8. a) Modelo de Freundlich para la adsorción de Cr(VI) sobre residuos de café. b) Isotherma de Freundlich teórica y experimental.

Como se puede apreciar en la Figura 7a para el modelo de Langmuir el coeficiente de regresión lineal fue de 0.965, mientras que para el modelo de Freundlich fue de 0.9387, esto se muestra en la Figura 8a. Lo cual indica que los datos experimentales se ajustan al modelo de Langmuir, esto explica que: (a) la superficie es homogénea, (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), (c) el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y (d) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas (Ortega y Nunez, 2012).

Posteriormente, se determinaron las ecuaciones para los modelos mencionados, los parámetros de adsorción y el error de ajuste (Tabla 1).

Tabla 1. Modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cr(VI) sobre residuos de café.

Modelo	Ecuación para el modelo ideal	Parámetros	R ²
Langmuir	$q_L = \frac{0.2569C_e}{1 + 0.2743C_e}$	$q_{m\acute{a}x} = 0.9366 \text{ mg/g}$ $b = 0.2743 \text{ mmol/dm}^3$	0.965
Freundlich	$q_F = 0.1819C_e^{1.389}$	$K_f = 0.1819 \text{ L/mg}$ $n = 1.389$	0.9387

Análisis por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR

El análisis para determinar la composición química de la superficie del residuo de café sin y con solución sintética de 3 ppm Cr(VI) a pH 3 y 5, se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Tensor 27 Bruker. En la Figura 9 se presenta el espectro para el residuo de café, en donde se muestra que éste posee una variedad de grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo, carbonilo y amino que son sitios importantes para la adsorción de metales. Se observa una banda 3393.31 cm⁻¹ debido al tipo de enlace -CH₃ y dos bandas entre 2854.14 y 3009.08 cm⁻¹ correspondiente al tipo de enlace -OH. El pico observado a 1745.74 cm⁻¹ se debe al tipo de enlace C=O. El pico observado a 1096.64 cm⁻¹ se debe al enlace N=C típico de la cafeína (Figura 10). Además, comparando los tres espectros puede observarse que antes y después de la adsorción, la estructura del material es la misma. Esto comprueba que se lleva a cabo una fisorción, donde el adsorbato que para este caso es Cr(VI) se adhiere a la superficie del adsorbente (residuo de café) mediante fuerzas de atracción – repulsión del tipo Van der Waals.

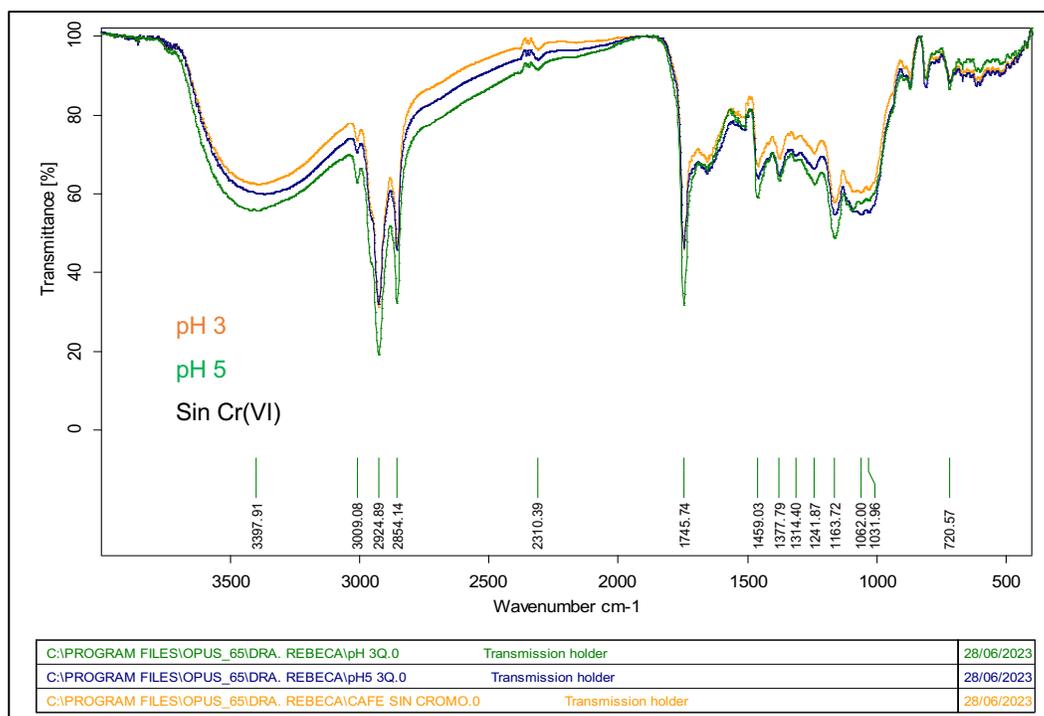


Figura 9. Análisis por espectroscopia infrarroja correspondiente al análisis del residuo de café.

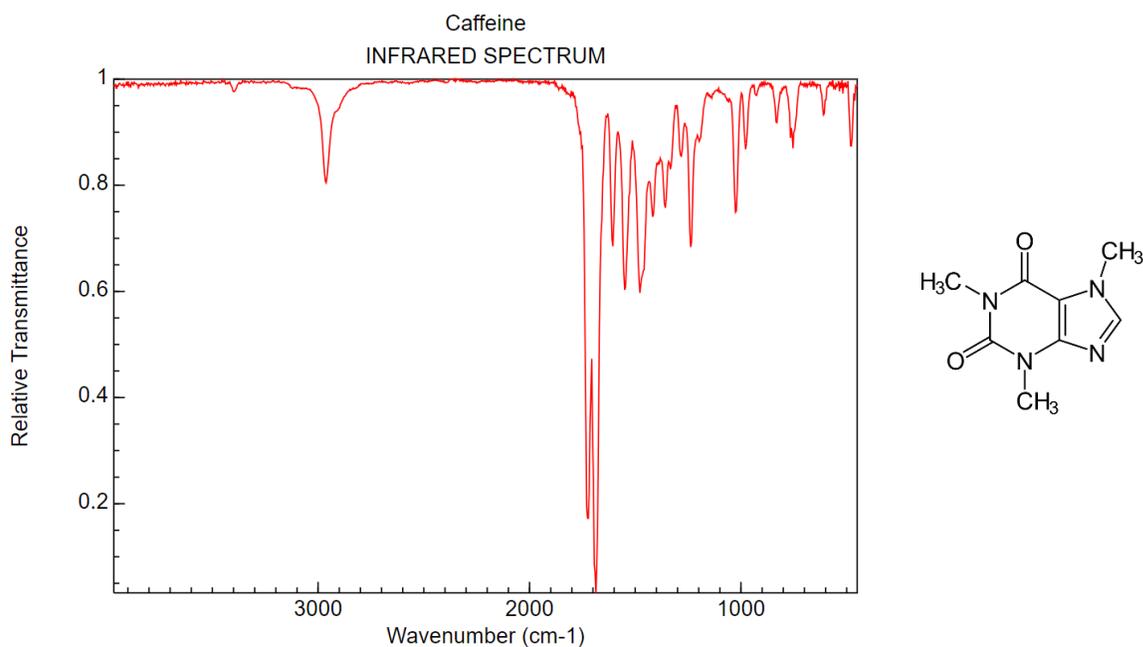


Figura 10. Espectro IR de la cafeína (Libro de Web de Química del National Institute of Standards and Technology NIST, 2023).

Conclusiones

La aplicación de bioadsorbentes como alternativa económica y sustentable como lo es el residuo de café es capaz de remover Cr(VI) de soluciones sintéticas.

Los experimentos en sistemas por lote, muestran que el proceso de adsorción del elemento se favorece a un pH de 3 y un tiempo de contacto de 60 minutos a temperatura ambiente, logrando adsorber el 83% de Cr(VI).

Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, lo que explica que el Cr(VI) queda retenido en una monocapa del residuo de café, obteniéndose una capacidad máxima del material de 0.9366 mg Cr(VI) sobre gramo de residuo de café.

El análisis por espectrometría infrarroja, reveló que la estructura química del residuo de café no se modifica después de la adsorción, esto indica que existe una fisorción debida a fuerzas débiles del tipo de van de Waals.

Bibliografía/Referencias

- Das, N. V. (2008). Biosorption of heavy metales-An overview. *Indian Journal of Biotrchnology*, 7(2), 159-169.
- El-Ashtoukhy, E. S. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions using promegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1), 162-173.
- Higuera, O. F. (2000). Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso de adsorción-desorción con algas marinas. Bucaramangara: Universidad de Santander.
- Libro de Web de Química del National Institute of Standards and Technology NIST*. (01 de 06 de 2023). Obtenido de <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C58082&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>

- Nava-Ruiz, C. y.-A. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch. Neurocienc.*, 16(3), 140-147.
- Ortega, N. y Nunez, O. (2012). Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Av. Cien. Ing.*, 3(1), 81-91.
- Patel, S. (2012). Potential of fruit and vegetable wastes as novel bioadsorbents: summarizing the recent studies. *Rev Environ Sci Bio/Technol*, 11(4), 365-380.
- Pérez, N., González, J. y Delgado, L. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de Ligninas precipitadas del licor negro Kraft. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 31(2), 168-181.
- Rivas, C. y. (2012). Evaluación de la fotodegradación fotocatalítica del p-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO₂ con benzaldehídos disustituídos. *Catálisis*, 1, 31-41.
- Titi, O. A. (2015). An overview of low cost adsorbents for Copper (II) ions removal". *J. Biotechnol. & Biomater*, 53(1), 1-13.