

Estudio termodinámico para la remoción de metales pesados empleando materiales de origen agroindustrial

Thermodynamic study for the removal of heavy metals using materials of agro-industrial origin.

Nallely Yunuen Rubio Campos¹, Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez², Luciana Hernández Barrera³, Vania Lizette Rodríguez Díaz⁴, Tare Ariel Novelo Esquivel⁴, Sinaí Nieto Escoto¹, Edson Alejandro Molina Barrientos¹, Francisco Javier Zavala Lugo¹.

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, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

³ División de Ciencias Naturales y Exactas, Licenciatura en Biología, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

⁴ División de Ciencias Naturales y Exactas, Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

⁵ División de Ciencias Naturales y Exactas, Licenciatura en Ingeniería Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

Resumen

El uso de desechos de origen agroindustrial como bioadsorbentes en los procesos de adsorción ofrecen una alta eficiencia debido a sus características químicas. En el presente estudio, se determinó el punto de carga cero para el residuo de café con el fin de establecer la distribución de cargas sobre su superficie y posteriormente evaluar su capacidad de remoción de Cromo VI en solución acuosa usando residuo de café recolectado de una casa habitación. Se evaluó el efecto del tamaño de partícula y la temperatura. Para el bioadsorbente se obtuvo un punto de carga cero de 7.2, señalando una distribución de cargas positivas sobre la superficie. La posterior evaluación de esta característica comprobó su afinidad para la remoción de iones Cromo VI. Los resultados para la adsorción de Cromo VI se favorece para un tamaño de partícula de 0.25 mm, debido a que posee una mayor área específica del bioadsorbente, cargado positivamente que permite la interacción con los iones Cromo VI con carga negativa, mediante atracciones electrostáticas del tipo Van der Waals. Los estudios de equilibrio mostraron que la capacidad de adsorción se incrementa al disminuir el tamaño de partícula en un 75% para una concentración en el equilibrio de 10 mg/L. Los datos experimentales fueron interpretados con el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir con una correlación del 97%.

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

Abstract

The use of waste of agroindustrial origin as bioadsorbents in adsorption processes offers high efficiency due to their chemical characteristics. In the present study, the zero charge point for the spent coffee ground was determined to establish the distribution of charges on its surface and subsequently evaluate its capacity to remove Chromium VI in aqueous solution using spent coffee ground collected from a house. The effect of particle size and temperature was evaluated. For the bioadsorbent, a zero charge point of 7.2 was obtained, indicating a positive charge distribution on the surface. The subsequent evaluation of this characteristic verified its affinity for the removal of Chromium VI ions. The results for the adsorption of Chromium VI are favored for a particle size of 0.25 mm, because it has a greater specific area of the bioadsorbent, positively charged, which allows interaction with the negatively charged Chromium VI ions, through electrostatic attractions of the type of Van der Waals. Equilibrium studies showed that the adsorption capacity increases by decreasing the particle size by 75% for an equilibrium concentration of 10 mg/L. The experimental data were interpreted with the Langmuir adsorption isotherm model with a correlation of 97%.

Introducción

La industria cafetalera está vinculada con la contaminación ambiental, debido a la enorme cantidad de residuos que genera. Estos desechos se producen en todo el proceso de la vida del café y puede convertirse en un serio problema ambiental si no se maneja de manera adecuada.

El café es una de las bebidas más populares del mundo. Se estima que, para prepararlo, se utiliza solo el 5% del peso de la cereza. El 95% restante corresponde a residuos orgánicos con diferentes composiciones químicas. Los residuos del café ofrecen una infinidad de posibilidades de generar valor agregado. No obstante, la transformación de los desperdicios, a menos que se haga de forma artesanal, requiere de inocuidad (no generar algún daño a la salud), una infraestructura industrial y de recursos económicos, que la mayoría de los productores no tiene la capacidad de asumir [1].

En el mundo se consumen 98 millones de toneladas de café al año, que generan aproximadamente 63.7 millones de toneladas de residuos de café. En nuestro país el consumo per cápita de café es de 1.6 toneladas al año, que se convierten en 17.62 toneladas de desechos [2].

Desde el punto de vista de la ingeniería sanitaria y ambiental se han desarrollado tecnologías convencionales para el tratamiento y la remoción de contaminantes de soluciones acuosas como los metales pesados a través de procesos fisicoquímicos y electroquímicos. Dentro de estos se encuentran la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación, la electrocoagulación, entre otros. Estos logran altas capacidades de remoción, pero con altos costos, niveles considerables de lodos con metales pesados y largos tiempos para llevar a cabo el procedimiento. También se han aplicado tratamientos biológicos, los cuales son considerados métodos factibles con un alto potencial para el desarrollo de investigaciones debido a su efectividad, menores costos y altos niveles de eficiencia. Además de utilizar materiales para la eliminación de los contaminantes a través de adsorbentes metabólicamente activos como algas, bacterias, hongos, entre otros; o a través de subproductos o residuos derivados de procesos industriales y agrícolas como aquellos provenientes del beneficio, preparación y consumo del grano de café.

Con estos últimos materiales se vienen desarrollando investigaciones para encontrar valores agregados, constituyéndose en una alternativa de bajo costo y altos niveles de eficiencia en la remoción de contaminantes provenientes de soluciones acuosas [3].

Tomar café todos los días es parte de la rutina de muchos; sin embargo, reutilizar los posos que resultan de la preparación puede ser algo nuevo. Los posos de café (también llamados borra, broza, ripio, cuncho) son los residuos que quedan en el filtro o en la manga de tela que se utiliza para colar el café. Los consumidores con afinidad a la economía circular los reutilizan, generalmente, como abono para las plantas o como exfoliante para la piel [4].

En la actualidad, uno de los usos de los desechos de la borra del café, es como biomasa para la remoción de metales pesados de desechos industriales, soluciones acuosas, entre otros. Esto se debe al proceso de adsorción. La adsorción es un proceso fisicoquímico por el cual una sustancia que se encuentra presente en una fase móvil, líquida o gas, es retenida en la superficie de un material sólido, el cual es llamado adsorbente. Las causas de que este proceso ocurra pueden ser diversas, por ejemplo, interacciones electrostáticas, dispersivas o alifáticas, o por fenómenos más selectivos como intercambio iónico o algún otro tipo de interacción específica [5].

Los adsorbentes son materiales que presentan un área superficial suficientemente grande y que requiera menor tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción, por lo que generalmente se prefieren para la eliminación de contaminantes adsorbentes, una gran área superficial y alta velocidad de adsorción. Existen dos tipos de adsorbentes usados en la remoción de contaminantes: los naturales (biosorbentes) y los sintéticos, siendo los segundos más utilizados [6].

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.

México y aquellos países que cuentan con una enorme biodiversidad de especies vegetales y frutales son atractivos para el establecimiento de industrias alimentarias o agroindustrias, las cuales generan miles de toneladas de residuos vegetales o frutales por año [7].

Por ello la utilización de estos residuos, principalmente las cáscaras de las frutas, para la eliminación de los contaminantes presentes en los efluentes acuosos, es un alternativa de gran potencial y de aprovechamiento que presenta diversas ventajas como ser materiales bioadsorbentes de bajo costo, disponibilidad, adecuada capacidad de adsorción, factibilidad de mejorar a través de modificación química, susceptible a la



regeneración, degradabilidad lo que conduce a un menor número de problemas en la disposición final posterior a la adsorción.

En algunos estudios se plantean ciertos modelos matemáticos que ayudan a determinar variables que facilitan o mejoran la eficiencia en la remoción de contaminantes (metales pesados), tales como las cinéticas e isotermas de adsorción. La cinética describe la velocidad de captura del contaminante o adsorbato en el medio, permitiendo determinar o predecir la velocidad en la cual el contaminante se remueve de la solución acuosa tratada. Por otro lado, la isoterma de adsorción permite predecir la capacidad de retención de un metal en cualquier concentración, buscando predecir el mecanismo de la adsorción [8].

Bajo las condiciones iniciales más usadas en la construcción de cada modelo se encuentran: la formación de una monocapa o de múltiples capas o una combinación de las dos anteriores, así como la posibilidad de interactuar entre los centros activos. Es por ello, que se plantea estudiar el proceso de adsorción que ocurre con los desechos de café con el efecto del tamaño de partícula y temperatura.

Metodología

Preparación del bioadsorbente

La materia prima de obtuvo de la recolección de residuos de café desgastado de una casa habitación de la ciudad de Guanajuato. Este residuo se lavó con agua destilada para retirar impurezas y disminuir el color en el filtrado. Se dejó secar en un horno a 60°C durante 24 horas para su posterior clasificación en tamices de tamaños 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mm.

Determinación del punto de carga cero (PCC)

Se tomaron 50 mL de agua destilada y se colocaron en matraces Erlenmeyer de 100 mL, ajustando el pH de cada solución entre 2 y 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de ácido clorhídrico (HCl) 0.1M e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M. A estas soluciones se añadió 0.5 g de muestra de bioadsorbente y transcurridos 48 horas bajo agitación y temperatura ambiente, se procedió a medir el valor del pH final (Figura 1). El PCC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal. Las mediciones del PCC se realizaron en un pHmetro HI 253 Hanna Instruments.



Figura 1. Sistema de agitación para la determinación del PCC.

Equilibrio de adsorción

Efecto del tamaño de partícula y temperatura

- 1) Se prepararon soluciones de cromo VI a concentraciones de 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 500 ppm a partir de un estándar de 1000 ppm.
- 2) Cada punto de la isoterma de adsorción se realizó pesando 0.25 ± 0.001 g de residuo de café con tamaño de partícula de 0.25 mm y 1 mm en recipientes plásticos de cierre hermético, a los cuales se les adicionaron 40 mL de la respectiva solución de cromo VI a las concentraciones indicadas anteriormente.
- 3) El pH de las soluciones se ajustó cada 24 horas para mantenerlo constante, agregando diferentes volúmenes de soluciones 0.1 M de ácido nítrico (HNO_3) y 0.1 M de hidróxido de sodio (NaOH).

- 4) Una vez regulados los pH, se colocaron los tubos en una gradilla y enseguida fueron introducidos a un baño de agua a temperatura constante de 25°C durante 5 días (Figura 2).
- 5) Se repitieron los pasos anteriores para el tamaño de partícula con mayor capacidad de adsorción a la temperatura de 35°C.

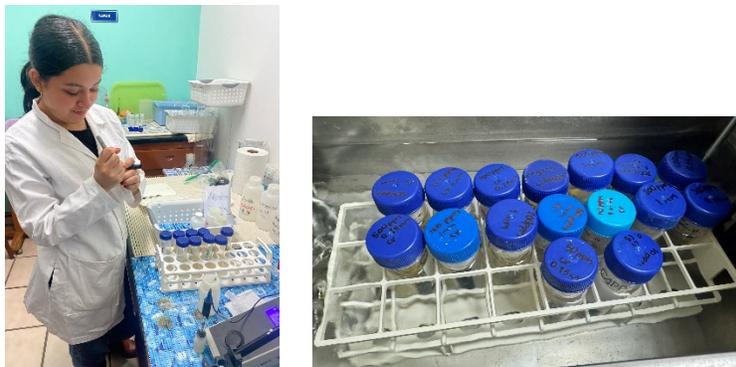


Figura 2. Sistema para la determinación de la isoterma de adsorción de Cromo VI sobre residuo de café.

La masa del ion metálico adsorbido se calculó por medio de un balance que se representa matemáticamente por medio de la ecuación:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

Donde:

- V = Volumen de la solución en contacto con el adsorbente (L)
- C_i = concentración inicial de soluto en solución (mg/L)
- m = masa de adsorbente (g)
- C_e = concentración final del soluto en la solución (mg/L)

Método de análisis

Preparación de la solución de difenilcarbazida

- 1) Para su preparación se pesaron 50 mg de 1.5-difenilcarbazida (difenilcarbohidrazida) y se disolvieron en 50 mL de acetona.
- 2) 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).
- 3) 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.
- 4) 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).
- 5) 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 Shimodzu 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).

Obtención de la concentración desconocida de las muestras

- 1) Se realizaron las diluciones necesarias para cada una de las muestras y se procedió al mismo tratamiento que se dio a las soluciones de las concentraciones conocidas.



Figura 3. Análisis de Cromo VI por Espectrofotometría de UV-Visible.

Resultados y discusión

Determinación del punto de carga cero (PCC)

Cuando se evalúa el PCC, lo que se pretende es entender el comportamiento del material para determinar el número de cargas positivas y negativas dependientes del pH. Así como, señalar el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica [9].

Como se puede apreciar en el gráfico de la Figura 4, el valor obtenido para el PCC para el material en estudio corresponde a 7.2, lo que indica que el residuo de café posee carga superficial positiva cuando el pH del medio sea menor que el PCC del residuo, favoreciendo la remoción de aniones.

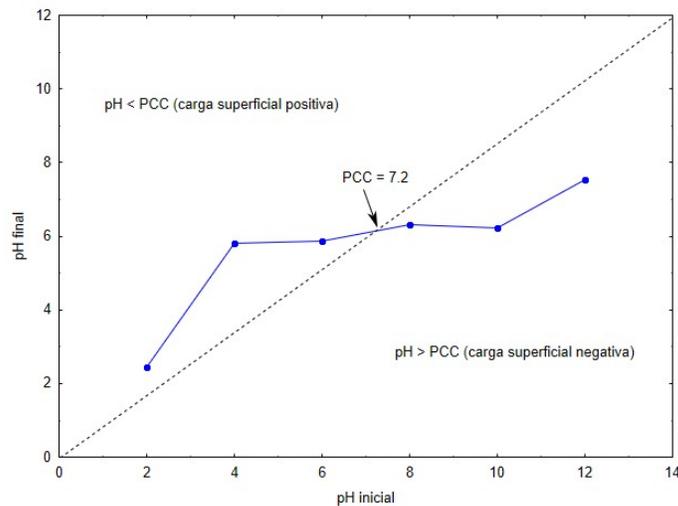


Figura 4. Determinación del punto de carga cero para el residuo de café.

Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula es uno de los factores que afecta en el proceso de adsorción. Para este estudio se emplearon los tamaños: 0.25 y 1 mm. La adsorción se incrementó con el tamaño de partícula de 0.25 mm, lo cual se debe a que a menor tamaño de partícula se tiene una mayor área específica del bioadsorbente, lo cual favorece la existencia de sitios activos con carga positiva que permiten la interacción con los iones de Cromo VI que poseen carga negativa, mediante atracciones electrostáticas de tipo Van der Waals y en este sentido se corrobora que el rango de pH donde se obtiene la mayor eficiencia de remoción es menor a 7.2, esto lo sugiere el valor del PCC obtenido en el estudio. En la Figura 5 se muestra las isotermas de adsorción con diferente tamaño de partícula, en donde se observa que a una concentración en el equilibrio de 10 mg/L la capacidad de adsorción aumenta 2.1 veces aproximadamente al disminuir el tamaño de partícula en un 75 %, se observa también que al aumentar la concentración de equilibrio la capacidad de adsorción es muy parecida independientemente del tamaño de partícula del grano de café. Los datos fueron interpretados con el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir con una correlación del 97 %.

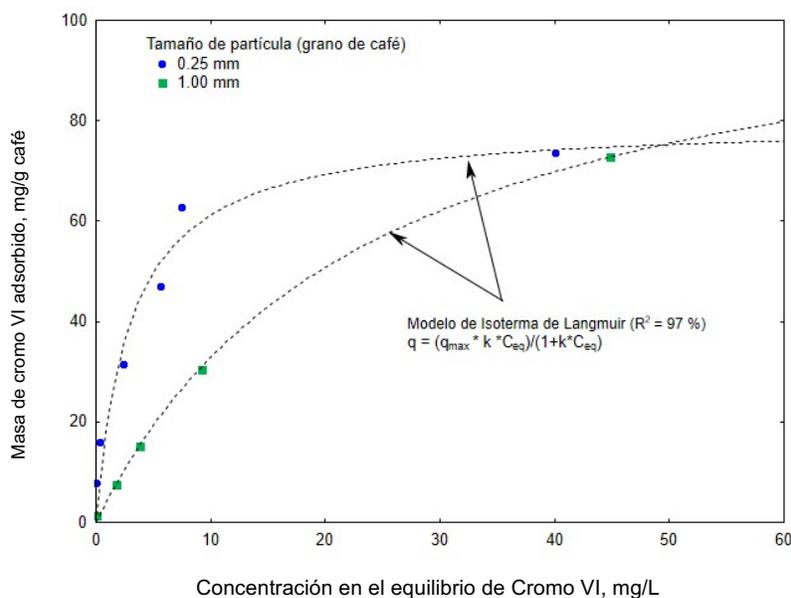


Figura 5. Isoterma de adsorción de Cromo VI sobre residuo de café a pH=2 y T=25°C.

Efecto de la temperatura

Para analizar el efecto de la temperatura en este estudio, se utilizó el material con tamaño de partícula de 0.25 mm, ya que presentó mayor capacidad de adsorción. En la Figura 6 se muestran los resultados para 25°C y 35°C. La adsorción aumenta conforme se incrementa la temperatura, esto se debe a que a mayor temperatura existe una mejor movilidad de los iones Cromo VI sobre la superficie del bioadsorbente.

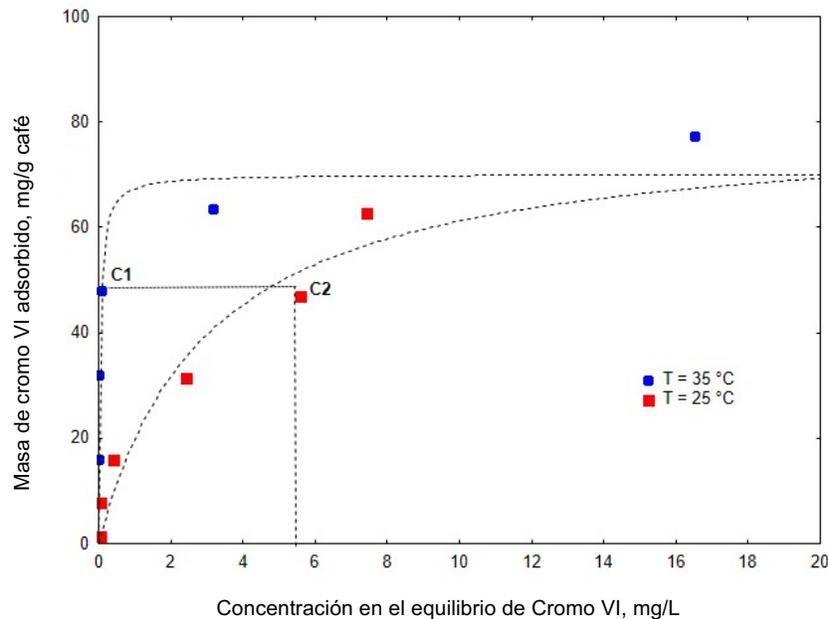


Figura 6. Isoterma de adsorción de Cromo VI sobre residuo de café a pH = 2 y tamaño de partícula de 0.25 mm.

Conclusiones

El valor del PCC obtenido en la presente investigación para el residuo de café fue de 7.2. A partir de este valor, fue posible remover de manera eficiente los iones Cromo VI. La adsorción se incrementó con el tamaño de partícula de 0.25 mm, lo cual se debe a que a menor tamaño de partícula se tiene una mayor área específica del bioadsorbente, con la presencia de sitios activos con carga positiva que permiten la interacción con los iones de Cromo VI que poseen carga negativa, mediante atracciones electrostáticas de tipo Van der Waals.

Los estudios de equilibrio de adsorción mostraron que la capacidad de adsorción se incrementa 2.1 veces al disminuir el tamaño de partícula en un 75% para una concentración en el equilibrio de 10 mg/L.

Conforme se incrementa la concentración de equilibrio la capacidad de adsorción posee un comportamiento similar y es independiente del tamaño de partícula de café. Los datos fueron interpretados con el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir con una correlación del 97%.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo brindado para la realización de esta investigación a la M.C. Iris Violeta Hernández Cervantes Rodríguez del Laboratorio de Espectrometría de Absorción Atómica y Análisis Químicos y a la Dra. Rebeca Yasmín Pérez del Laboratorio de Servicios de Espectroscopía, Cromatografía y Calorimetría; ambas de la División de Ciencias Naturales y Exactas del Departamento de Química, por facilidades otorgadas para el desarrollo de este proyecto. Agradecimientos muy especiales a la Dra. Araceli Jacobo Azuara por sus aportaciones para que este trabajo haya sido exitoso y la Dra. Beatriz R. Campos por completar con sus conocimientos esta investigación.

Bibliografía/Referencias

- [1] PDG Español. (24 de junio de 2021). *Perfect Daily Grind*. Obtenido de <https://perfectdailygrind.com/es/2021/06/24/residuos-de-la-produccion-de-cafe-una-alternativa-sostenible/>

- [2] Soluciones para el desarrollo sostenible. (2010). *Banco de proyectos SDSN MX*. Obtenido de <https://sdsnmxico.mx/banco-de-proyectos/economia-circular-y-tecnologias-sostenibles/innovacarb/#:~:text=En%20nuestro%20pa%C3%ADs%20el%20consumo,y%2010%25%20carece%20de%20ella>.
- [3] Carvajal-Flórez, E., & Marulanda Giraldo, L. F. (2020). Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales. *Ingenierías USBMed*, 44-55.
- [4] PDG Español. (25 de marzo de 2022). *Perfect Daily Grind*. Obtenido de [https://perfectdailygrind.com/es/2022/03/25/ideas-para-reutilizar-residuos-de-cafe/#:~:text=Los%20posos%20de%20caf%C3%A9%20\(tambi%C3%A9n,como%20exfoliante%20para%20la%20piel](https://perfectdailygrind.com/es/2022/03/25/ideas-para-reutilizar-residuos-de-cafe/#:~:text=Los%20posos%20de%20caf%C3%A9%20(tambi%C3%A9n,como%20exfoliante%20para%20la%20piel).
- [5] Asociación Mexicana de Adsorción. (2020). *Asociación Mexicana de Adsorción*. Obtenido de <https://www.adsorcion.com.mx/ADSORCION/>
- [6] H., H. B., & I., E.-K. M. (30 de noviembre de 2008). Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 574-579.
- [7] Losada, H. R., Rodríguez, L. L., Zorrilla, J. C., & Vargas, J. M. (2015). The use of organic waste from animals and plants as important input to urban agriculture in México City. *Int J Appl Sci Technol*, 38-44.
- [8] Acemioglu, B. (2003). Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresourse technology*, 99-102.
- [9] Amaringo, F. A., Hormaza, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. 4(2), 27-36.