

Disminución de Cr (III) de soluciones acuosas residuales mediante desechos agroindustriales y cárnicos como bioadsorbentes

Diana Arredondo-Angulo, Ivan Castillo-Montaño,
Rosa Hernández-Soto, José Alfredo Hernández-Maldonado

Instituto Politécnico Nacional,
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato,
México

jahernandezma@ipn.mx

Resumen. El estado de Guanajuato, México. Se caracteriza por su actividad curtidora; en consecuencia, existe una alta producción de residuos acuosos provenientes de los procesos de curtido de piel, estos contienen Cr (III) en altas concentraciones, lo cual presenta un riesgo para la salud y el medio ambiente. El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad bioadsorbente de residuos agroindustriales y cárnicos para reducir dicho metal pesado del efluente. La cáscara de naranja y huesos bovinos se trataron para la remoción de Cr (III) en agua residuales. Cada muestra fue analizada con modelos de isoterma, cinéticas, otros que determinaron limitaciones por transferencia de masa externas o internas; se caracterizaron a través de micrografías y espectrometría y con una espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier se demostró la adsorción del ion. CNTA a pH 2.72 y nDCPD mostraron resultados favorables ajustándose a los modelos Freundlich-Elovich y SIPS-PFO, obteniendo 65% y 95% de remoción de Cr (III), respectivamente.

Palabras clave: Aguas residuales, Cr (III), cáscara naranja, hueso bovino.

Reduction of Cr (III) from Residual Aqueous Solutions Using Agroindustrial and Meat Waste as Bioadsorbents

Abstract. The state of Guanajuato, Mexico. It is characterized by its tanning activity; Consequently, there is a high production of aqueous waste from leather tanning processes, these contain Cr (III) in high concentrations, which presents a risk to health and the environment. The objective of this work is to evaluate the bioadsorbent capacity of agroindustrial and meat waste to reduce said heavy metal from the effluent. Orange peel and bovine bones were treated for the removal of Cr (III) in wastewater. Each sample was analyzed with isotherm, kinetic, and other models that determined limitations due to external or internal mass transfer; They were characterized through micrographs and spectrometry and with Fourier transform infrared spectroscopy the adsorption of the ion was demonstrated. CNTA at pH 2.72 and nDCPD showed favorable results adjusting to the Freundlich-Elovich and SIPS-PFO models, obtaining 65% and 95% Cr (III) removal, respectively.

Keywords: Wastewater, Cr (III), orange peel, bovine bone.

1. Introducción

La presencia de colorantes, metales pesados y otros componentes químicos, como el sulfato de cromo básico usado en la curtiduría, que son altamente tóxicos para cuerpos de agua han causado serios problemas a la salud, dado que, no son degradados naturalmente por lo que se acumulan en el agua, causando que los organismos que la consuman sufran serios problemas cardiovasculares, renales, alteraciones estructurales en la membrana de los eritrocitos entre otros [1].

El Cr (III) mejora la eficiencia de la insulina (FTG), no obstante, concentraciones mayores a 30 ppm pueden ser un factor de riesgo para la salud, debido a que provocan los padecimientos mencionados [2].

El estado de Guanajuato, México, es el principal productor de pieles curtidas a nivel nacional; en consecuencia, es necesario encontrar alternativas que sean capaces de depositar el efluente sin la presencia de este metal [1,2]. La bioadsorción es un método versátil, ecológico, económico y simple que hace uso de residuos orgánicos como cáscara de frutas, vegetales, plantas, etc. Esta alternativa permite el reúso de estos residuos, los cuales tienen una alta eficiencia en la eliminación de metales pesados [1,3].

Este trabajo evaluó la capacidad de 2 bioadsorbentes para eliminar Cr (III) de aguas residuales: la cáscara de naranja (CN) y brushita (nDCPD) obtenida de huesos bovinos.

2. Materiales y métodos

2.1. Tratamiento de cáscara de naranja

La cáscara de naranja de valencia recolectada en puestos de venta de jugos se lavó, cortó y trituró para secar a 90°C por 12 horas. Se tamizó y se emplearon 3 pretratamientos: agua (Cáscara de Naranja Tratamiento Agua, CNTA), metanol (CNTM) y ambos (CNTMA). Para:

- CNTM: 30g del tamizado en 1L de solución de metanol absoluto a 37.5 % (p/v). Se agitó por 72 horas a 200 rpm, 25°C y se filtró. Se guardó el extracto en refrigeración con oscuridad, la masa se secó a 40°C por 24 horas y se realizaron 5 lavados hasta que el agua fue clara.
- CNTA: 30 gramos del tamizado en 1L de agua destilada, se filtró y secó la masa resultante a 40°C por 24 horas y se realizaron 5 lavados hasta que el agua fue clara.
- CNTMA: combinación del tratamiento con metanol al 30% p/v y con agua bajo las mismas condiciones.

2.2. Tratamiento del hueso bovino (Obtención n-DCPD, natural dicalcium phosphate dihydrate, brushita)

El hueso bovino recolectado de carnicería se colocó en agua caliente para eliminar los residuos adheridos. Se procedió a secar a 80°C por 24 horas y se trituró a un tamaño de 104 micras. Se colocó 1 gramo del producto en 50 ml de HCl y NaOH a 30 °C y se secó a 80°C por 24 horas.

2.3. Isotermas de adsorción de Cr (III)

Se colocó 1 g de cada adsorbente (CNTA y n-DCPD) por separado en 50 mL de Cr (III) de 0 ppm a 1000 ppm. Se agitó por 24 horas a 200 rpm y 30°C. Se centrifugó una alícuota y se midió mediante espectrofotometría y FTIR para conocer la concentración de Cr (III) en la solución. Estos datos se trataron para obtener el mejor modelo de isoterma ajustado a ellos.

2.4. Cinéticas de adsorción de Cr (III)

Se colocaron de 0 a 1 g de cada adsorbente por separado en 50 mL de Cr (III) 500 ppm. La muestra se dejó en agitación a 200 rpm y 30°C, se tomaron alícuotas de 5 mL cada 1.5 horas por 9 horas que fueron centrifugadas y se midió la muestra mediante espectrofotometría y FTIR para conocer la concentración de Cr (III) en la solución. En adición, el porcentaje de remoción se determinó mediante el uso de la ecuación:

$$\%R_{Cr} = \frac{(C_p - C)}{C_0} \times 100. \quad (1)$$

3. Resultados y discusión

3.1. Isotermas y cinéticas de adsorción

El mejor ajuste es el modelo de Freundlich independientemente del pH y el pretratamiento, la adsorción es un proceso químico con $n < 1$, y hay una contribución mediante un intercambio iónico con $E > 8$ kJ/mol. Por otro lado, para nDCPD el modelo SIPS indica que la adsorción se lleva en multicapas con una superficie heterogénea y con $n_s > 1$ se tiene un proceso físico donde R_L esta entre 0-1, e indica que el proceso es favorable [4]. La capacidad de adsorción de nDCPD a 30°C es de 120 mg/g.

3.2. Limitación de transferencia de masa externa (TME) e interna (TMI)

CNTA a pH 0.91 y 1.78 y CNTMA a pH 0.91, 1.78 y 2.72 presentaron limitaciones por TME a las 4.5h del proceso cinético, al igual que CNTM a pH 1.78 y 2.72. Sin embargo, a pH 0.91 la limitación para CNTM se presentó al cabo de 3.25h del proceso, mientras que para nDCPD existió la limitación hasta luego de 5h del proceso.

La primera etapa es atribuida a un estado casi instantáneo para capturar los iones de Cr (III), debido a la disponibilidad de los sitios en la superficie de nDCPD y CN [4, 5]. Por lo que, para CNTMA, CNTM a cualquier pH hay limitaciones; CNTA a pH 0.91 y 1.78, pero a pH 2.72 no hay problemas de TME.

Si se considera que dentro del proceso hay 3 etapas: difusión externa, interna y equilibrio, donde k_1 Difusión externa, k_2 Difusión interna y $k_1/k_2 > 1$ indica que la transferencia de masa por difusión externa domina el proceso, con los datos de la tabla 1 se muestra que carece de importancia las limitaciones de TMI en el proceso.

Tabla 1. Relación de las constantes cinéticas para procesos de difusión externa e interna.

C_{ads} , g/L	k_1/k_2
4	3.25
8	3.38
12	6.89
16	5.138
20	2.8

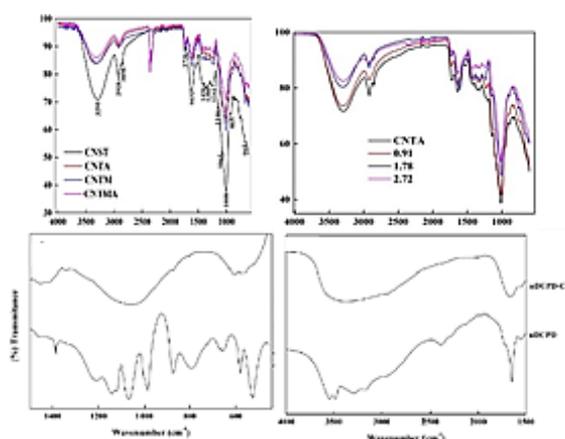


Fig. 1. FTIR: a) Pretratamientos CN, b) CNTA. c) y d) IR nDCPD.

3.3. Caracterización del bioadsorbente

El FTIR para CN muestra disminución de la presencia de los grupos funcionales de la siguiente manera: CNST > CNTM > CNTA > CNTMA, por lo que el pretratamiento afecta su presencia. Para CNTA las bandas a 1367 , 865 y 665cm^{-1} son atribuidas a los grupos C-O de los ácidos carboxílicos y alcoholes, comparando con el FTIR general, se disminuye su intensidad. Para nDCPD, el espectro infrarrojo muestra picos a 3548 , 3484 , 3278 y 3166cm^{-1} , por estiramiento OH de la molécula de agua.

La vibración a 1215cm^{-1} al grupo O-H y en 790cm^{-1} a P-O-H. En el espectro nDCPD-Cr, varias vibraciones generales desaparecen y/o disminuyen como para OH⁻ y PO₄³⁻ (Fig. 1) [6].

4. Conclusión

Con base en los análisis FTIR se sugiere que la remoción de Cr (III) ocurre realmente con este tipo de materiales, sin embargo, se requiere una mayor comprobación de los resultados para afirmar que se trata de Cr (III), así como atención a los residuos producto de esta investigación para su correcto desecho.

Referencias

1. Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A.: Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification: A review. *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, pp. 244–271 (2015) doi: 10.1016/j.cej.2015.01.135
2. Varghese, A. G., Paul, S. A., Latha, M. S.: Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 867–877 (2019) doi: 10.1007/s10311-018-00843-z
3. Jacob, J. J., Varalakshmi, R., Gargi, S., Jayasri, M. A., Suthindhiran, K.: Removal of Cr (III) and Ni (II) from tannery effluent using calcium carbonate coated bacterial magnetosomes. *NPJ Clean Water*, vol. 1, no. 1, pp. 1. (2018) doi: 10.1038/s41545-018-0001-2
4. Hernandez-Maldonado, J. A., Torres-García, F. A., Salazar-Hernández, M. M., Hernández-Soto, R.: Removal of chromium from contaminated liquid effluents using natural brushite obtained from bovine bone. *Desalination and Water Treatment*, vol. 95, pp. 262–273 (2017)
5. Patiño-Saldivar, L., Hernández, J. A., Ardila, A., Salazar-Hernández, M., Talavera, A., Hernández-Soto, R.: Cr (III) removal capacity in aqueous solution in relation to the functional groups present in the orange peel (*Citrus sinensis*). *Applied Sciences*, vol. 11, no. 14, p. 6346 (2021) doi: 10.3390/app11146346
6. Mircković, M. M., Pašti, T. D. L., Došen, A. M., Čebela, M. Ž., Rosić, A. A., Matović, B. Z., Babić, B. M.: Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite. *RSC Advances*, vol. 6, no. 15, pp. 12219–12225 (2016)