

El paradigma circular en la remoción de metales con adsorbentes de bajo costo

Piol, M. Natalia ^{a,b}, Ardanza, M. Pilar ^{a,b}; Caracciolo, Néstor ^{b,c}; Boeykens, Susana ^b; de Celis, Jorge ^c y Saralegui, Andrea ^{a,b}

a Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), Grupo Interdisciplinario de Quimiodinámica (GIQuim)

b Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuiSiHe)

c Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), Laboratorio de Química Ambiental (LaQuiAmb)
 laquisihe@fi.uba.ar

Resumen

Un nuevo paradigma en función de la economía está obligando a buscar nuevos recursos. La disminución de costos ya sean económicos o ambientales nos lleva a repensar el funcionamiento lineal convirtiéndolo en circular y haciendo que los residuos de ciertos procesos reingresen al sistema convirtiéndose en bucles de Economía Circular. El objetivo de este trabajo es la conversión de residuos industriales en nuevos recursos planteando su reutilización como adsorbentes de contaminantes metálicos en agua, generando un necesario vínculo academia – industria. Se utilizaron residuos de la construcción y agroindustriales con tratamientos previos de bajo costo. Se confeccionó un programa para vincular las propiedades de remoción de los distintos contaminantes que poseen cada uno de los residuos. Esto nos permitió elegir varios sistemas con posibilidades de aplicación. Se trabajó en reactores tubulares para la remoción de Pb, Cr, Cu, Ni y Zn en efluentes acuosos industriales. Se obtuvieron buenos resultados en los casos de cationes especialmente. Para el caso de aniones tipo cromatos se ensayó la utilización de carbones activados provenientes de residuos lignocelulósicos provenientes de *Moringa oleifera* y *Persea americana*. También se han ensayado mezclas de distintos adsorbentes y el agregado de nanopartículas para aumentar la eficiencia de la remoción.

Palabras clave: Residuos industriales, nanopartículas, reactores continuos de lecho fijo, metales en efluentes.

INTRODUCCIÓN

Tanto los desechos como los contaminantes pueden considerarse como recursos fuera de lugar o sin explotar. Es decir, la falta de la visión holística de un proceso significa que una eliminación incorrecta de un material lo convierte en un desecho o incluso un contaminante. La reutilización de este material no solo reduce el grado de contaminación, sino que también reduce los costos operativos de su eliminación y/o tratamiento. Además, lo convierte en un recurso valioso que incluso podría tener algún valor agregado en otras actividades. Por lo tanto, lo que anteriormente se llamaba "residuos" podría verse como una nueva materia prima en un proceso de reciclaje y reutilización, convirtiéndose en un bucle dentro de la economía circular (Saralegui et al. 2022). El estudio de estas nuevas fuentes de materias primas es un

camino a seguir para mejorar la sostenibilidad del agua y las tecnologías de tratamiento de efluentes.

La búsqueda de procesos de bajo costo para el tratamiento del agua es fundamental para su aplicabilidad, la reutilización de residuos es un posible camino a seguir. Pensar en el bajo costo del proceso implica que los desechos deben obtenerse en un lugar cercano al donde se utilizarán para reducir los gastos de transporte y la huella de carbono del proceso. También implica hacer solo un acondicionamiento básico para los desechos, es decir, tratar el material lo menos posible. Finalmente, el proceso debe adaptarse a las condiciones de efluentes específicas, para no requerir ajustes que impliquen el uso de grandes cantidades de reactivos químicos o energía. Existen varios procesos convencionales establecidos para el tratamiento de contaminantes y la recuperación de las

aguas residuales (Mihelcic y Zimmerman 2012). Sin embargo, en los últimos años, los estudios sobre el desarrollo de tecnologías de biosorción han aumentado debido a su posible conveniencia económica. Numerosos trabajos que utilizan materiales lignocelulósicos indican una alta capacidad para concentrar contaminantes del agua en sus estructuras (Boeykens et al. 2018, Boeykens et al. 2019, Piol et al. 2021, Saralegui et al. 2021). Para este trabajo, se seleccionaron desechos con alta disponibilidad en Argentina (Pellegrino 2019; Preciado Patiño 2015, Rios et al. 2017; Carrere 2010; Frusso 2013; Apro et al. 2004; Folkardand Sutherland 1996): cáscaras de maní (*Arachis hypogaea*), bagazos de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), carozos de palta (*Persea americana*), cáscaras de nueces de Pecán (*Carya ilinoensis*), salvado de trigo (*Triticum aestivum*). Las cáscaras de plátano (*Musa paradisiaca*) y diferentes partes de la planta de Moringa (*Moringa oleifera*) para el estudio de la eliminación de metales del agua.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la conversión de residuos industriales en nuevos recursos planteando su reutilización como adsorbentes de contaminantes metálicos en agua, generando un necesario vínculo academia – industria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Una vez seleccionado el adsorbente y tratado únicamente mediante lavado con agua, secado y tamizado, se deben seleccionar las condiciones de trabajo, para lo cual se realizan las llamadas curvas de dosaje para examinar el desempeño del adsorbente en la remoción de cada contaminante (Boeykens et al, 2017). Esto significa realizar dos tipos de experimentos: (i) variar la masa de adsorbente en contacto con un volumen específico de una solución de concentración determinada, y (ii) variar la concentración de un volumen de solución determinado con una masa de adsorbente fija. Para garantizar que se alcance el equilibrio, ambos tipos de experimentos deben realizarse con la agitación adecuada, a un pH y temperatura fijos, durante un período de tiempo determinado.

Una vez establecida la relación entre la concentración de trabajo y la masa del adsorbente a utilizar, se inician las pruebas cinéticas con el objetivo de obtener la constante cinética y el orden de reacción aplicando diferentes modelos.

Al procesar estos estudios se puede determinar el orden de la reacción y la constante cinética. Para ello, es necesario utilizar modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden (Lagergren 1898; Ho and McKay, 1999).

El diseño del programa “Reactor App” tiene como objetivo simplificar los cálculos y dar como resultado el volumen del reactor continuo a utilizar en una primera aproximación a partir de datos obtenidos con pocas pruebas realizadas en reactores discontinuos. De esta forma se puede realizar un primer escalado de forma simplificada.

Otro dato sumamente importante para trabajar con el software y poder estimar las dimensiones de diseño del reactor es el q_{max} (capacidad máxima de adsorción que surge del estudio de las isotermas de equilibrio). Se utilizaron 2 modelos básicos para el estudio de isotermas: Langmuir (1918) y Freundlich (1906).

Finalmente, para procesos a mayor escala, se ensaya la eficiencia en columnas de lecho fijo con flujo continuo. Estos sistemas están en desequilibrio y los perfiles de concentración tanto en el efluente como en la fase fija varían no sólo con el tiempo sino también con el espacio.

El comportamiento fluidodinámico de una columna de lecho fijo se describe mediante perfiles de concentración del adsorbato en el efluente frente al tiempo o volumen (curvas de corte). Las características de estas curvas son muy importantes en el sentido de que se puede determinar el funcionamiento y la respuesta dinámica en un reactor continuo (Salamatina et al. 2008). Varios modelos matemáticos se utilizan para obtener parámetros que proporcionan información diferente sobre los estos procesos (Thomas, 1944, Bohart-Adams, 1920; Yoon y Nelson, 1984).

RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra, como ejemplo, el gráfico con la curva de corte obtenida experimentalmente al hacer circular una solución con la presencia simultánea de iones cromato y fosfato a través de una columna rellena con cáscara de banana molida mezclada con dolomita. Esta combinación de adsorbentes selectivos permite la remoción simultánea de al menos dos contaminantes presentes generalmente en los efluentes de curtiembres.

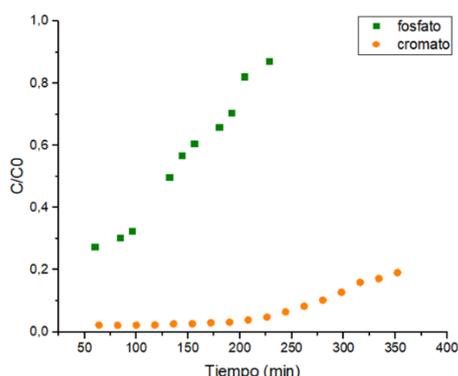


Figura 1. Curva de corte experimental. Relleno: cáscara de banana molida mezclada con dolomita. Solución circulante: mezcla de cromato y fosfato de sodio.

La aplicación digital denominada Reactor App fue desarrollada *ad-hoc* con el fin de gestionar la compleja selección del sistema de tratamiento más eficiente (<https://laquishereactorapp.fi.uba.ar/>). Este programa contiene una base de datos experimentales obtenidos para cada uno de los sistemas sorbente-adsorbente estudiados y valores guía de la legislación argentina para vertidos de efluentes. También ordena, analiza y ajusta modelos matemáticos que ayudan en el diseño de reactores para aplicaciones industriales y funciona como una plataforma para la difusión del trabajo del laboratorio. En la Figura 2 puede verse la pantalla de inicio de la aplicación.

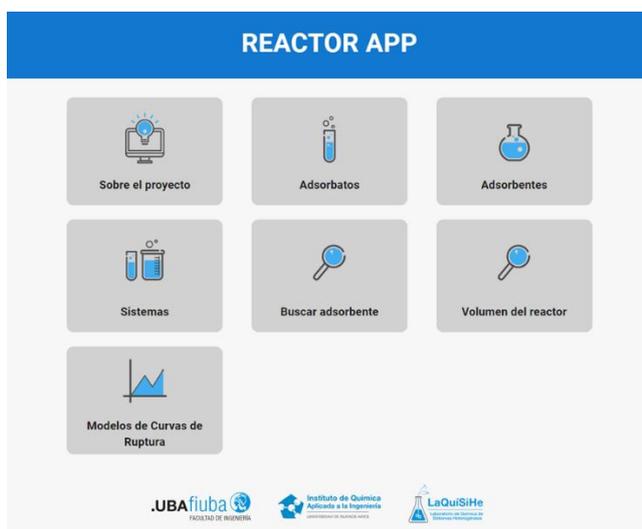


Figura 2. Pantalla de inicio de “Reactor app”.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La elección del adsorbente de bajo costo a utilizar debe basarse en la disponibilidad del material en el

mismo lugar donde se necesita el tratamiento del efluente. Para simplificar los estudios, primero se debe realizar la curva de dosificación y establecer las condiciones de trabajo. Una vez fijada la relación entre la concentración del contaminante y la cantidad de adsorbente, se debe estimar la ecuación cinética a una temperatura determinada. Luego se podrá realizar el estudio de la isoterma de equilibrio y la estimación de la capacidad máxima de adsorción. Finalmente, con estos datos se puede estimar el volumen continuo del reactor utilizando la aplicación Reactor app. Una vez construido el reactor continuo, los resultados se pueden volver a analizar con la aplicación para parametrizar un nuevo salto de escala.

En todos los casos estudiados en nuestro laboratorio, los resultados obtenidos indican que el uso de materiales residuales para la eliminación de contaminantes iónicos de aguas residuales es factible, teniendo en cuenta que el uso de estos materiales es un aporte a la economía circular.

Trabajar en la mezcla de contaminantes y adsorciones múltiples, así como en las interferencias que puedan encontrarse en sistemas reales y en la disposición final segura de los sólidos cuando se agotan son los lineamientos a seguir en futuros trabajos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT N°20020190100323BA, N°20020190200302BA, PDE 032/2020) y también agradecen a los ingenieros Matías Reimondo, Santiago Pinto y Lucas Lavandeira y a la Lic. Silvia Ramos por su colaboración en el desarrollo de la aplicación utilizada en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Apro, N. J., C. J. Cuadrado y P. A. Secreto. 2004. Estabilización de salvado y germen de trigo, mediante el proceso de extrusión como insumo para la industria alimentaria. Día del Desarrollo y la Innovación. INTI-Cereales y Oleaginosas.

Boeykens, S. P., M. N. Piol, L. Samudio Legal, A. B. Saralegui y C. Vázquez. 2017. Eutrophication decrease: phosphate adsorption processes in presence of nitrates. J. Environ. Manage. 203: 888–895.

Boeykens, S. P., A. B. Saralegui, N. Caracciolo y M. N. Piol. 2018. Agroindustrial waste for lead and chromium biosorption J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst. 6: 341–350.

Boeykens, S. P., N. Redondo, R. A. Obeso, N.

Caracciolo y C. Vázquez. 2019. Chromium and lead adsorption by avocado seed biomass study through the use of Total Reflection X-Ray Fluorescence analysis. *Appl. Radiat. Isot.* 153: 108809.

Bohart, G. y E. Adams. 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42: 523–544.

Carrere, R. 2010. La palta: un frutal para la huerta. (<https://docplayer.es/amp/14007991-La-palta-un-frutal-para-la-huerta-familiar.html>).

Folkard, G. y J. Sutherland. 1996. Moringa oleifera: Un árbol con enorme potencial *JAMA*, 1931, 8(3): 211.

Freundlich, H. M. F. 1906. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 57 A: 385–470.

Frusso, E. A. 2013. Influencia del nitrógeno, fósforo y zinc en la composición química y la producción de nueces de Pecan y su relación con la variabilidad de nutrientes en las hojas. Tesis de Maestría en Producción de Plantas, Universidad de Buenos Aires.

Ho, Y. S. y G. McKay. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* 34: 451–465.

Lagergren, S. 1898. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, Supplement of the Royal Swedish Science Academiens, Bihang Till Konglinga Svenska Vetenskaps Academiens, Handlingar 24:1–39.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9): 1361–1403.

Mihelcic, J. y J. Zimmerman. 2012. Ingeniería Ambiental: Fundamentos, Sustentabilidad, Diseño. Alfaomega. Mexico.

Pellegrino, M. 2019. Cadena de producción del maní – sumario. Argentina: Presidencia de la Nación (https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/HomeAlimentos/Cadenas%20de%20Valor%20de%20Alimentos%20y%20Bebidas/informes/Resumen_Cadena_2018_Manimanies_crudos_y_Preparaciones_de_mani.pdf)

Piol, M. N., C. Dickerman, M. P. Ardanza, A. B. Saralegui y S. P. Boeykens. 2021. Simultaneous removal of chromate and phosphate using different operational combinations for their adsorption on dolomite and banana peel. *J. Environ. Manage.* 288: 112463.

Preciado Patiño, J. 2015. La cadena de la caña de azúcar y su valor agro-industrial. Consejo Profesional Argentino de Agroalimentos y Agroindustria.

<http://www.cpia.org.ar/agropost/201509/nota1.html>.

Ríos, L., G. Pérez y A. Felipe. 2017. El Mercado argentino del azúcar y análisis económico de la cosecha de azúcar en Tucumán Campaña 2016–2017. INTA.

Salamatinia, B., A. Kamaruddin y A. Abdullah. 2008. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column. *J. Chem. Eng.* 145: 259–266.

Saralegui, A. B., V. Willson, N. Caracciolo, M. N. Piol y S. P. Boeykens. 2021. Macrophyte biomass productivity for heavy metal adsorption. *J. Environ. Manage.* 289: 112398.

Saralegui, A. B., M. N. Piol, V. Willson, N. Caracciolo y S. P. Boeykens. 2022. Lignocellulosic waste as adsorbent for water pollutants. A step towards sustainability and circular economy. pp. 168–182. En: A. Malik, M. K. Kidwai y V. K. Garg [eds.]. *Bioremediation of Toxic Metal(loid)s*: CRC press, Taylor and Francis group, Boca Raton.

Thomas, H. C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66: 1664–1666.

Yoon, Y. H. y J. H. Nelson. 1984. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45: 509–516.