

Biosorción de metales divalentes sobre cáscaras de maní. Incorporación de la biomasa contaminada en matrices cerámicas.

Biosorption of divalent metals on peanut shells. Incorporation of contaminated biomass in ceramics.

Presentación: 4-5/10/2022

Doctoranda:

Cecilia Mazzola

Grupo de Estudios Ambientales, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.
Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.
cmazzola@frsn.utn.edu.ar

Directora:

Nancy E. Quaranta

Resumen

En el presente trabajo se estudió la remoción de iones divalentes en solución acuosa utilizando un residuo agroindustrial como material adsorbente. Los metales en estudio fueron Cu (II), Zn (II) y Ni (II), mientras que las cáscaras de maní fueron la biomasa utilizada. Para su uso como adsorbente, las cáscaras se secaron a 100°C, se molieron y se separaron por tamaño de partícula descartando aquellas mayores a 1000 µm. Luego fueron analizadas mediante diversas técnicas para determinar sus características fisicoquímicas y ambientales: SEM-EDS, XRD, FTIR, pH, S_{BET} , entre otras. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en batch, colocando 100 ml de solución de concentración conocida de los metales, preparada en laboratorio, en contacto con la biomasa. Las cáscaras con el metal retenido se utilizaron como material formador de poros en matrices cerámicas, buscando de esta manera inmovilizar los metales retenidos. Los valores de las experiencias de adsorción, que presentan la máxima remoción, son: para el cobre 30.2%, para el cinc 75.4%, y para el níquel 65.9%. Los resultados de este estudio muestran que las cáscaras de maní pueden ser utilizadas como un material biosorbente efectivo, ecológico y de bajo costo para eliminar los iones de cobre, cinc y níquel, en solución acuosa. También muestran que, a elevadas concentraciones, como el caso del cobre, aparentemente se produce la saturación de la biomasa en metal, mientras que, a concentraciones más bajas, se alcanza el equilibrio de adsorción. Los productos cerámicos obtenidos a partir de arcilla, y de mezclas de arcilla con 10% de cáscaras de maní con los diferentes metales, presentan propiedades similares.

Palabras clave: Biosorción – cerámicos - metales

Abstract

In this research, the removal of divalent ions in aqueous solution was studied using an agroindustrial residue as adsorbent material. The metals under study were Cu (II), Zn (II) and Ni (II), while peanut shells were the biomass used. For their uses as adsorbents, the shells were dried at 100°C, ground and separated by particle size, discarding those larger than 1000 µm. They were then analyzed using various techniques to determine their physicochemical and environmental characteristics: SEM-EDS,

XRD, FTIR, pH, SBET, among others. The adsorption tests were carried out in batch, putting 100 ml of solution of known concentration of the metals, prepared in the laboratory, in contact with the biomass. The biomass contaminated with metals was used as a pore former in ceramics, thus seeking to immobilize the retained metals. The values of the adsorption experiences, which present the maximum removal, are: for copper 30.2%, for zinc 75.4%, and for nickel 65.9%. The results of this study show that peanut shells can be used as an effective, ecological and low-cost biosorbent material to remove copper, zinc and nickel ions in aqueous solution. They also show that, at high concentrations, as in the case of copper, probably occur the saturation of the biomass in metal, while at lower concentrations adsorption equilibrium is reached. Ceramic products obtained from clay, and mixtures of clay and 10% peanut shells with different metals, have similar properties.

Keywords: Biosorption – ceramics - metals

Introducción

En los últimos años, con el aumento global de la industrialización, ha habido un crecimiento significativo en la cantidad de contaminantes tóxicos que se liberan en los cuerpos de agua, entre los que se encuentran los metales pesados. La presencia de éstos en el medio ambiente es un grave problema a abordar en la actualidad debido a su alta toxicidad, movilidad en el medio ambiente y no biodegradabilidad. Los metales pesados pueden causar daños potenciales al ecosistema y a la salud humana y animal, incluso en concentraciones bajas (Ezeonuegbu et al., 2021).

Los métodos convencionales para la eliminación de metales pesados de las aguas presentan muchas deficiencias como pueden ser generación de lodos químicos tóxicos, remoción incompleta de metales, baja eficiencia, altos requerimientos de energía y reactivos, entre otras. En los últimos años, se ha prestado mucha atención a la eliminación de iones de metales pesados de soluciones acuosas utilizando materiales lignocelulósicos. Los mismos están naturalmente disponibles en abundancia, tienen bajo costo de operación, son amigables con el medio ambiente, y son capaces de adsorber diversos contaminantes a baja concentración. Además, algunos de estos materiales pueden ser regenerados y reutilizados. Estas biomásas tienen varios grupos funcionales tales como hidroxilo, carboxilo, amina, amida, etc., que pueden formar complejos o quelatos con iones de metales pesados, secuestrando fácilmente los mismos (Djemmo et al., 2016).

La biosorción, que puede definirse como la captación de tóxicos mediante el uso de materiales biológicos, es una herramienta alternativa, favorable y efectiva para la remoción de metales en solución, como el intercambio iónico o la precipitación química. Este proceso es una tecnología efectiva y de bajo costo si se utiliza el adsorbente adecuado, además de ser muy utilizada y eficaz para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos, ya sean orgánicos o inorgánicos (De los Santos et al., 2019). Numerosos adsorbentes a base de biomasa de origen biológico y agrícola se han utilizado para eliminación de metales pesados de medios acuosos (Saxena et al., 2017; Alhogbi, 2017; Bulgariu y Bulgariu, 2018; Beni y Esmaeili, 2020; Ezeonuegbu et al., 2021).

Por otro lado, a partir de la industrialización del maní surgen diferentes subproductos, siendo la cuarta parte de la producción de maní correspondiente a las cáscaras, las cuales son separadas en las plantas de selección y procesamiento, constituyendo un material residual abundante en las empresas.

En el desarrollo del presente trabajo se estudian diferentes condiciones para la adsorción de iones de Cu (II), Ni (II) y Zn (II) sobre cáscaras de maní. Una vez adsorbidos, los iones metálicos retenidos tienen que ser eliminados del adsorbente ya sea para su recuperación o para su disposición en forma segura. En la literatura abundan los estudios de adsorción, sin embargo, resulta notoria la escasa información científica sobre el tratamiento, el destino final de las biomásas saturadas con el contaminante o bien, la reutilización de estos nuevos residuos de proceso (residuo orgánico + contaminante).

En este trabajo se combinan los estudios de biosorción para la remediación de aguas contaminadas, con una vasta experiencia previa del grupo de trabajo respecto a la incorporación de materiales residuales en matrices cerámicas (Quaranta et al., 2011, 2014). Por lo tanto, los residuos obtenidos luego de las experiencias de biosorción diseñadas, se utilizan como materia prima para la producción de materiales cerámicos porosos, determinando especialmente la capacidad de inmovilización de las especies tóxicas estudiadas por parte de las matrices cerámicas, minimizando así las implicancias ambientales negativas.

Desarrollo

Las cáscaras de maní, utilizadas como biosorbentes de metales pesados, provienen de la etapa de descascarado, que constituye un porcentaje significativo del peso del producto (23%), y fueron suministradas por una empresa manisera de la provincia de Córdoba.

Para su uso como adsorbentes, las cáscaras se secaron a 100°C, se molieron y se separaron por tamaño de partícula descartando aquellas mayores a 1000 µm. Estas biomásas fueron analizadas mediante diversas técnicas para determinar sus características fisicoquímicas y ambientales: microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico semicuantitativo por espectrometría de dispersión electrónica de rayos X (EDS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), pH, determinación de superficie específica BET (S_{BET}), entre otras.

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en batch, colocando 100 ml de solución de concentración conocida de los metales en contacto con las biomásas. La dispersión obtenida se filtró y la concentración residual de Cu^{++} en el filtrado se analizó mediante espectrofotometría visible, mientras que para el Ni^{++} y el Zn^{++} se determinó por espectrofotometría de absorción atómica. Se analizaron diferentes variables del proceso, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de adsorción.

Respecto a las matrices cerámicas, las mismas se conformaron mediante presión uniaxial a 25 MPa en moldes de 70mm x 40mm y 16mm de espesor aproximado. Se confeccionaron muestras con arcilla sola (A) a modo de referencia, y ladrillos con 10% de agregado en volumen de: cáscaras de maní sin contaminar (CM), cáscaras de maní con cobre (CMCu), cáscaras de maní con cinc (CMZn) y cáscaras de maní con níquel (CMNi). En todos los casos se adicionó una humedad del 8% en peso. Las piezas en verde producidas se dejaron secar por 24 h al ambiente, 7 días en estufa a 100°C, y se sinterizaron a 1000°C, siguiendo una rampa de calentamiento de 1°C/min, manteniéndose a temperatura máxima durante 3 horas. Los ladrillos cerámicos obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas, entre ellas: pérdida de peso por calcinación (PPC), variación volumétrica permanente (VVP), módulo de rotura (MOR) resultante de ensayos de flexión y resistencia a la compresión (σ_{ROT}).

Resultados

La caracterización microestructural de la biomasa llevada a cabo mediante SEM, y que se puede observar en la Figura 1, muestra que la misma presenta estructura fibrosa. De su análisis químico semicuantitativo por EDS se conoce que posee, además de los elementos C y O, típicos de las estructuras lignocelulósicas, pequeñas cantidades de Si, K, Fe, Ca, Al, Mg y Na.

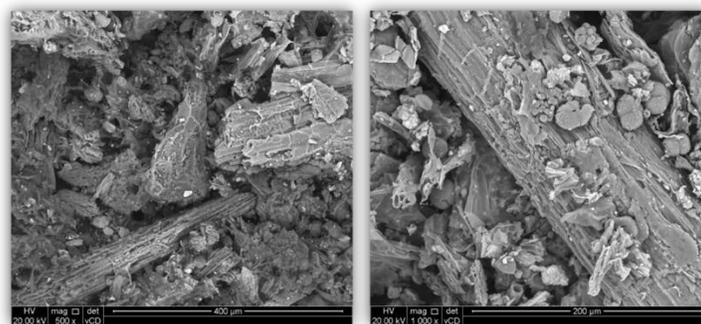


Figura 1: Imágenes SEM de las cáscaras de maní

Los difractogramas de rayos X muestran la presencia de los picos característicos de la celulosa semicristalina (2 θ : 15.9; 20.9; 31.7; 44.5), mientras que los espectros de FTIR presentan numerosas bandas que fueron asignadas a enlaces presentes en los biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina. El pH en el punto de carga cero, determinado para la biomasa en estudio, es de 5.33, mientras que la superficie específica es de 0.90 m²/g.

Los resultados de las experiencias de adsorción, realizados variando la concentración de la biomasa de 1 a 5 gr en 100 ml de solución se observan en la Figura 2. La concentración inicial de iones Cu⁺⁺ fue de 1000 mg/l, mientras que para los iones Zn⁺⁺ y Ni⁺⁺ fue de 100 mg/l. La dispersión se agitó por 120 min en un agitador orbital a 180 rpm.

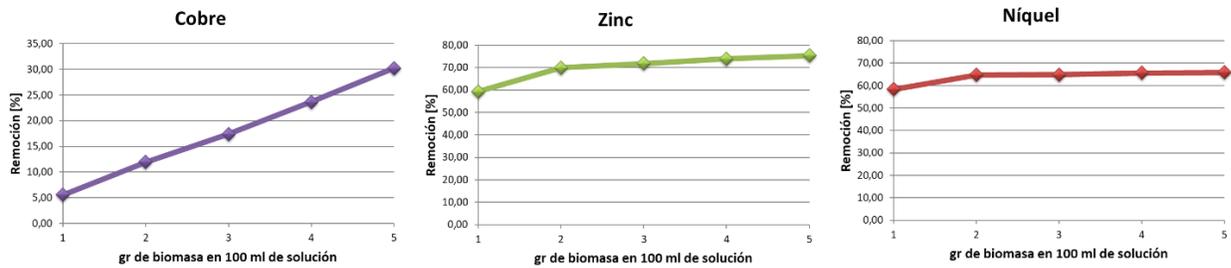


Figura 2: Ensayos de remoción de iones metálicos variando la concentración de la biomasa

Estos resultados muestran una dependencia lineal de la remoción con el agregado de cáscaras de maní para el cobre, mientras que los restantes metales presentan una tendencia a estabilizarse o aumentar muy gradualmente con el aumento de la concentración de la biomasa.

Respecto a los productos cerámicos obtenidos, cabe mencionar que presentan una coloración y porosidad homogénea, una estructura y bordes bien definidos, sin desgranamiento. Los resultados de su caracterización se muestran en la Tabla 1. Como puede observarse la pérdida de peso por calcinación es mayor en los ladrillos con residuo incorporado, que en la muestra de referencia de arcilla sola.

La variación volumétrica permanente presenta el mayor valor en la muestra con cáscaras de maní sin contaminar, y el valor más bajo obtenido corresponde a la muestra de arcilla (A). Los ladrillos con las biomásas contaminadas presentan valores similares. Esto puede deberse a las porosidades generadas, y al sostenimiento de las estructuras durante la formación de los poros. Los valores negativos en la tabla refieren a procesos de contracción.

	A	CM	CMCu	CMZn	CMNi
PPC [%]	5.4	7.2	7.2	7.2	7.1
VVP[%]	-12.3	-14.2	-13.0	-13.6	-12.8
Resistencia a la flexión [MPa]	4.9	6.0	4.9	5.1	3.7
Resistencia a la compresión [MPa]	45.8	35.5	38.4	32.9	34.9

Tabla 1: Propiedades de los productos cerámicos

Respecto a las propiedades mecánicas, puede observarse que la resistencia a la compresión disminuye con la incorporación de los residuos. Los valores de compresión, para todas las muestras, se encuentran por encima de los del mercado y establecidos por norma ASTM C62-04 para ladrillo de construcción (unidades de albañilería sólida hechas de arcilla). En el caso de la resistencia a la flexión, las muestras no cumplen con los valores mínimos (6.9 MPa) establecidos por norma ASTM C410-60 para ladrillo para piso industrial.

Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que las cáscaras de maní pueden ser utilizadas como un material biosorbente efectivo, ecológico y de bajo costo para eliminar los iones Cu^{++} , Zn^{++} y Ni^{++} en solución acuosa. También muestran que, a elevadas concentraciones, como el caso del cobre, aparentemente se produce la saturación de la biomasa en metal, mientras que, a concentraciones más bajas, se alcanza el equilibrio de adsorción.

Los productos cerámicos obtenidos a partir de arcilla, y de mezclas de arcilla con 10% de cáscaras de maní con los diferentes metales, presentan propiedades similares. Se encuentran en estudio análisis de ecotoxicidad y de lixiviados de los ladrillos, para analizar la inmovilización de los metales removidos.

Referencias

- Alhogbi B.A. (2017). Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb (II) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6, 21-25.
- Beni A.A., Esmaili A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100503.
- Bulgariu L., Bulgariu D. (2018). Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 197, 875-885.
- De los Santos, C.R., Barajas Fernández, J., Pérez Hernández, G., Hernández Rivera, M.A. y Díaz Flores, L.L. (2019). Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO_3 biogénico nanoestructurado. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2-13.
- Djemmo, L.G., Njanja T.E., Deussi M.C.N. y Tonle K.I. (2016). Assessment of copper (II) biosorption from aqueous solution by agricultural and industrial residues. *Comptes Rendus Chimie*, 19(7), 841-849.
- Ezeonuegbu B.A., Machido D.A., Whong C.M.Z., Japhet W.S., Alexiou A., Elazab S.T., Qusty N., Yaro C.A., Batiha G.E.S. (2021). Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. *Biotechnology Reports*, 30, e00614.
- Quaranta, N., Caligaris, M., Unsen, M., López, H., Pelozo, G., Pasquini, J. y Vieira, C. (2014). Ceramic Tiles Obtained from Clay Mixtures with the Addition of Diverse Metallurgical Wastes. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2(2), 1-5.
- Quaranta, N., Unsen, M., López, H., Giansiracusa, C., Roether, J.A. y Boccaccini, A.R. (2011). Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. *Ceramics International*, 37(1), 377-385.
- Saxena A., Bhardwaj M., Allen T., Kumar S., Sahney R. (2017). Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural–industrial wastes as biosorbents. *Water Science*, 31, 189-197.