

# **VALORITZACIÓ DE RESIDUS VEGETALS PROCEDENTS DE PROCESSOS INDUSTRIALS COM A BIOSORBENTS PER A L'ELIMINACIÓ D'IONS METÀL·LICS D'AFLUENTS AQUOSOS**

**Ignasi Casas, Núria Fiol, Antonio Florido, María Martínez, Núria Miralles, Isabel  
Villaescusa**

Departament d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Avda.  
Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain, tel. +34-934010981.  
Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, Universitat  
de Girona, Av. Lluís Santaló s/n, 17071 Girona, Spain, tel. +34-972418416.

[ignasi.casas@upc.edu](mailto:ignasi.casas@upc.edu), [nuria.fiol@udg.edu](mailto:nuria.fiol@udg.edu), [antonio.florido@upc.edu](mailto:antonio.florido@upc.edu),  
[rosario.martinez@upc.edu](mailto:rosario.martinez@upc.edu), [nuria.miralles@upc.edu](mailto:nuria.miralles@upc.edu), [isabel.villaescusa@udg.edu](mailto:isabel.villaescusa@udg.edu).

## **RESUM**

L'objectiu d'aquest projecte és la valorització de residus vegetals procedents de processos industrials, com són el pinyol d'oliva, rapa del raïm, suro, marro de cafè, etc., com a biosorbents per a l'eliminació de diferents ions metàl·lics, crom, arsènic, plom, cadmi, coure, níquel, etc., d'afluents aquosos. Els experiments a escala de laboratori es realitzen en continu mitjançant columnes empaquetades amb els diferents residus vegetals i el seguiment del procés d'adsorció del metall es monitoritza mitjançant sensors "on-line". L'evolució de la concentració de metall a la sortida de la columna en funció del temps, permet determinar l'eficiència del procés de retenció del metall en funció de diferents paràmetres d'operació. El tractament de les dades permet la modelització dels fenòmens de transport i equilibris de distribució entre les fases metall-biosorbent que tenen lloc durant el procés de adsorció. Es destaca que pel desenvolupament d'aquest projecte cal la implicació directa de diferents grups interdisciplinars: enginyers químics, químics analítics i matemàtics.

## **INTRODUCCIÓ**

Els metalls pesants (crom, plom, coure, cadmi, zenc, etc.) són tòxics fins i tot a baixes concentracions. Com a més a més no són biodegradables, el seu efecte es veu incrementat per la seva acumulació a través de la cadena alimentària. A causa de la conscienciació medi ambiental, existeix una pressió social envers a la descontaminació acurada de les aigües residuals que contenen metalls tòxics, ja que a la major part de les activitats industrials amb processament de metalls, hi ha pèrdues o abocaments de metalls pesants a vegades en quantitats apreciables. Els sectors industrials que es veuen sotmesos a aquesta pressió serien: recubriments electrolítics, adobament de pells, operacions mineres, processat de minerals i metalls, plantes tèrmiques de carbó, fabricació de circuits impresos, etc.

També han aparegut casos de contaminació "natural" (però causades per l'acció de l'home) que han necessitat d'una acció immediata, com és el cas de l'arsènic present a les aigües potables a Bangladesh (70 milions de afectats) o la Índia i que enverinen a una gran quantitat de població. Desenvolupar i implementar processos viables i

sostenibles per la eliminació i/o recuperació de metalls és primordial, no sols des del punt de vista de millorar la competitivitat del procés industrial, si no de minimitzar el risc medi ambiental dels afluents contaminats amb metalls tòxics.

Les tecnologies convencionals pel tractament d'afluents amb metalls pesants són molt variades. Moltes vegades simplement es confinen les aigües residuals en piscines de rebuig, essent una tècnica molt utilitzada a la indústria minera. Això és una manera d'ignorar el problema, ja que a causa dels grans volums de residus generats, aquesta pràctica té uns efectes devastadors sobre el terreny i els aqüífers, i ha donat lloc a diversos desastres (p.e. el cas d'Aznalcollar [1]).

Mètodes més "efectius" per l'eliminació de metalls dels afluents industrials inclouen precipitació química, coagulació, extracció per dissolvents, electròlisi, separació amb membranes (òsmosi inversa), bescanvi iònic i adsorció [2], però les tecnologies més competitives, que funcionen bé en la major part d'aplicacions i per tant amb més implantació són el bescanvi iònic i l'òsmosi inversa. Nogensmenys, l'òsmosi inversa és molt més cara doncs utilitza membranes i processos a alta pressió, mentre que el bescanvi iònic, encara que no tan costós, el seu ús ve limitat pel relatiu alt preu de les resines de bescanvi iònic. A més a més, s'ha de tenir en consideració que aquestes resines sintètiques són un derivat dels hidrocarburs, la qual cosa les fan molt susceptibles de les fluctuacions del preu del petroli, i que el mercat de la fabricació de aquestes resines polimèriques està concentrat en un grup reduït de grans multinacionals químiques, com Rohm & Haas, Dow Chemical, Bayer, i poques més que han monopolitzat l'esmentat mercat.

De totes maneres, tant el carbó actiu com els diferents tipus de resines de bescanvi iònic són els materials més utilitzats en els processos d'adsorció, ja que està molt establert que són els sorbents més efectius a l'hora d'eliminar metalls pesants a concentracions baixes. Però l'elevat preu així com els costos de regeneració d'aquests materials han limitat la seva implantació en el tractament d'afluents industrials, especialment a la petita i mitjana empresa. Això ha animat als investigadors a la recerca de materials adsorbents de baix cost [3, 4].

A les darreres dues dècades, s'han investigat extensivament diferents materials biològics (algues, bacteris, fongs i llevats) o determinats residus procedents de la indústria o de l'agricultura (closca de cranc, turba, tiges de girasol, escorça de pi, etc.) que han resultat ser efectius biosorbents per a l'eliminació de metalls tòxics [5-7]. D'altra banda, s'ha avançat enormement en la tecnologia de la biosorció per tal d'eliminar metalls pesants de les aigües residuals amb una sèrie d'avantatges respecte al bescanvi iònic: no es formen llots contaminats que s'han de portar després a l'abocador, el cost d'aquests biosorbents és entre 1/10 a 1/100 vegades més barat que les resines sintètiques (encara que necessitin pretractament) i, finalment, no s'ha de crear una nova tecnologia, ja que es poden fer servir els mateixos equips (columnes, canonades, etc) que els utilitzats en les tecnologies tradicionals. A més a més, els biosorbents també es poden regenerar i fer-los servir en més d'un cicle, amb la qual cosa s'incrementen els beneficis globals del procés.

Un aspecte important a tenir en compte és que a causa de les diferents afinitats d'un metall determinat cap a un biosorbent específic, es pot treballar amb la selectivitat d'aquest i separar un metall concret i concentrar-lo. El grau d'efectivitat d'aquesta

separació i concentració del metall depèn de la respectiva selectivitat del metall cap el biosorbent, en la tècnica emprada en la desorció i a la concentració de l'eluent.

En el present treball, s'ha investigat la interacció entre diferents metalls, crom(VI), coure(II), níquel(II), plom(II) i cadmi(II), amb diversos residus vegetals, utilitzant les metodologies en discontinu ("batch") i en flux continu. Els residus vegetals emprats són la rapa, provenint del procés de producció del vi; el suro, de la manufacturació de taps; l'escorça de yohimba, residu de la indústria farmacèutica; el pinyol d'oliva, de l'obtenció d'olis i, finalment, el marro de cafè, rebuig de la fabricació de cafè soluble (Figura 1).



*Pinyol d'oliva*



*Suro*



*Marro de cafè*



*Escorça de Yohimba*



*Rapa*

Figura 1. Els diferents residus vegetals utilitzats com a biosorbents.

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

Diferents estudis i amb diferent metodologia s'han portat a terme amb l'objectiu de determinar la càrrega màxima de metall retingut pel residu vegetal, així com el mecanisme d'adsorció dels metalls en els biosorbents.

En els estudis en discontinu ("batch"), s'ha posat en contacte amb agitació, una quantitat de residu vegetal, prèviament mòlt i tamisat, amb un volum determinat de dissolució de metall durant el temps suficient per arribar a l'equilibri a temperatura ambient (20-22°C). La Taula 1 mostra que els resultats millors els van donar l'escorça de yohimba i la rapa. Aquests valors obtinguts són comparables o milloren als d'altres biosorbents [5-7].

En els experiments en continu amb columnes de llit fix, el biosorbent s'empaqueta a dins de la columna, permetent que el flux de la dissolució que conté el metall passi a

través d'ella. El metall dissolt es va gradualment eliminant de la fase aquosa al anar avançant conforme es va trobant amb biosorbent net. L'afluent que surt de la columna conté pràcticament quantitats residuals de metall, sovint indetectables. Quan el biosorbent a la columna ja està quasi del tot carregat, la concentració de metall a la sortida comença gradualment a augmentar, indicant que la columna està saturada i llavors es procedeix a l'elució del metall amb una dissolució habitualment d'àcid i, posteriorment, a la regeneració i rentat del sorbent de la columna, deixant-la a punt per un altre cicle. En totes dues metodologies, s'analitza el contingut de metall recollit a la sortida de la columna, mitjançant un col·lector de fraccions, per espectrofotometria d'absorció atòmica de flama (AAS).

Biosorbent	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cr(VI)	Referència
Yohimba	9.4	8.9			42.5	[8, 9]
Suro	2.9	4.1			17.0	[8, 9]
Rapa	10.1	10.6	27.8	49.9	59.8	[9-11]
Pinyol d'oliva	2.1	2.2	9.3	7.7	9.0	[9, 12]

Taula 1. Valors màxims de metall recuperat en mg/g biosorbent utilitzat

Per mesurar la concentració de metall a la sortida de les columnes, s'ha desenvolupat la monitorització a temps real del procés de biosorció amb sensors potenciomètrics. Per això s'han construït i avaluat elèctrodes selectius als ions d'interès i s'han creat uns programes en l'entorn Labview per tal d'obtenir les dades de forma automatitzada. S'ha de tenir en compte que aquests processos de biosorció poden demorar en el temps des de dies fins a setmanes.

Amb les dades obtingudes, ja sigui per AAS o pels sensors, es procedeix a la representació gràfica de les corbes de ruptura (Figura 2) i posteriorment al tractament matemàtic per la modelització dels resultats.

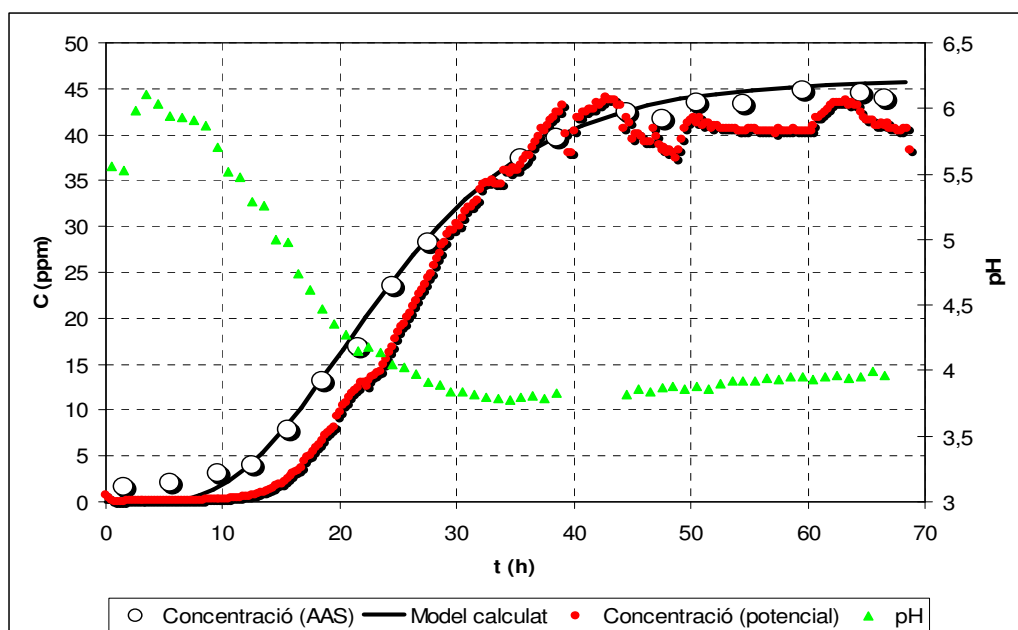


Figura 2. Corba de ruptura de la biosorció de coure(II) amb rapa, obtinguda mitjançant potenciometria i AAS, el model calculat i amb les mesures de pH (T = 31,4 °C)

A partir dels resultats obtinguts, es pot predir el mecanisme d'adsorció metall-residu vegetal, que en el cas dels metalls divalents, indiquen que es tracta principalment de bescanvi iònic, mentre que en el cas del crom(VI) aquest és retingut en primer lloc amb bescanvi iònic i posteriorment es produeix la reducció de Cr(VI) a Cr(III), pròpiament a la superfície del mateix biomaterial, essent finalment part del Cr(III) format també adsorbit en el biomaterial. Això és molt remarcable si considerem que el Cr(VI) és molt més tòxic que el Cr(III). Aquests últims resultats s'han obtingut tant posant directament el biomaterial a la columna com farcint-la de boles d'alginat de calci preparades ocluint sols un 2% del residu vegetal.

També s'ha de destacar, des d'un punt de vista medi ambiental, que al produir-se el bescanvi iònic el metall pesant que queda retingut allibera ions calci, sodi, potassi i magnesi que formaven part pròpiament del residu vegetal, amb la qual cosa s'intercanvien uns ions tòxics per uns altres que no ho són.

## CONCLUSIONS

A causa de la major conscienciació de l'impacte que les activitats industrials tenen sobre el mediambient, hi ha una major pressió sobre governs i empreses per reduir la contaminació. Aquí és a on hi ha una gran oportunitat per a la biosorció com a tecnologia emergent i competitiva, a la que si se li suma la utilització de residus vegetals dels que es disposa en grans quantitats i que anirien a incineració, se'ls hi està donant una valorització addicional. A més a més, al ser residus de molt baix cost, es fa econòmicament viable la seva utilització per a la recuperació o eliminació de metalls pesants en dissolucions molt diluïdes sense preconcentració i que no serien econòmicament rendibles amb el bescanvi iònic, per exemple. Un altre aspecte molt important a considerar és que en el present treball s'han fet servir residus vegetals que estaven a l'abast i en grans quantitats a Catalunya, però considerant els grups funcionals de l'estructura d'aquests biomaterials, es poden fer extensibles els resultats a altres estructures vegetals que, per exemple, siguin molt comuns a altres països, especialment en països en vies de desenvolupament. Això, juntament amb que la biosorció és una tecnologia que no requereix unes grans inversions, la fa especialment atractiva pels esmentats països: FES SERVIR EL BIOSORBENT QUE TINGUIS A L'ABAST.

## AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen a Lya Velazco i Alejandro Duran de la Universitat de La Habana, Cuba per la seva ajuda en el desenvolupament del sistema de monitorització. Aquest treball ha estat finançat pel Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid, projectes CTM2005-07342-CO2-01 i CTM2005-07342-CO2-02

## REFÈRENCIES

- [1] <http://edafologia.ugr.es/donana/aznal.htm>. 15 de juny de 2007.
- [2] J. W. Patterson, *Industrial Waste Water Treatment Technology*, New York (1997).
- [3] D. Kratochvil and B. Volesky. *Advances in the Biosorption of Heavy Metals. Trends in Biotechnology* 16, 291-300 (1998).
- [4] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka and D. D. Adrian. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water. Res.*, 33 (11), 2469-2479 (1999).
- [5], H. K. An, B. Y. Park, and D.S. Kim. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Water Res.*, 35, 3551-3556 (2001).
- [6] G. Sun and W. Shi. Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1324-1328 (1998).
- [7] S. Al-Asheh and Z. Duvnjak. Binary Metal Sorption by Pine Bark: Study of Equilibria and Mechanisms. *Sep. Sci. Technol.*, 33(9) 1303-1329 (1998).
- [8] I.Villaescusa, M.Martínez, and N. Miralles. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*75, 1-5 (2000).
- [9] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents, *Environ. Chem. Lett.* 1, 135-139 (2003).
- [10] I. Villaescusa, N. Fiol, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Res.* 38, 992-1002 (2004).
- [11] M. Martínez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials B*, 133, 203-211 (2006),
- [12] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation & Purification Technology*, 50, 132-140 (2006).