

# Reutilización de un residuo agrícola como bioadsorbente para la eliminación de colorantes catiónicos de las aguas residuales de tintura

Adrià Arjona<sup>1,2</sup>, J. M. Canal<sup>1</sup>, J. Garcia Raurich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Eco textile Finishing Laboratory. ESEIAAT Colom 1, 08222-Terrassa

<sup>2</sup> CRESCA (Centre de Recerca en Seguretat i Control Alimentari de la UPC). ESEIAAT Colom 1, 08222-Terrassa

E-mail: adria.aagz@gmail.com

**27º PREMIO DE LA AEQCT al Mejor Estudio Textil o Químico Textil de Aplicación a la Industria**

## Resumen

Se ha comprobado la viabilidad de la cáscara de naranja químicamente modificada como medio de biosorción de colorantes catiónicos en las aguas residuales de la industria textil. De este modo, se ha utilizado y revalorizado un material que, en su mayor parte, se pierde como residuo de la industria agroalimentaria. El comportamiento como intercambiador catiónico fue comprobado con disoluciones sintéticas de Cu(II). Finalmente, su capacidad como bioadsorbente fue evaluada con cuatro colorantes catiónicos, determinándose la influencia de diferentes parámetros como: concentración de bioadsorbente, tiempo de contacto, temperatura y pH del medio.

## Palabras clave:

Bioadsorción, colorantes catiónicos, cáscara de naranja, aguas residuales textiles.

## Abstract

*It has been verified the viability of the orange peel chemically modified like a way of biosorption of cationic dyes in the waste water of the textile dyeing process. Therefore, it has been used and valued a material that is normally treated as a residue by the food industry. Its behaviour as a cationic interchanger was verified with synthetic dissolutions of Cu (II). Finally, its capacity as a biosorbent was evaluated with four cationic dyes, settling the influence of different parameters, taking into account the concentration of biosorbent, the time of contact, the temperature and the environment's pH.*

## Key words:

*Biosorption, cationic dyes, orange peel, textile waste water.*

## Introducción

El tratamiento de las aguas residuales de los procesos de tintura de materiales textiles se ha estudiado por mucho tiempo debido a su carga contaminante, dando como resultado un aumento en la investigación de tecnologías sostenibles. Algunos de los procesos químicos y físicos que se utilizan por el momento para el tratamiento de estas aguas són: ozonización, procesos oxidativos, procesos fotoquímicos, membrana de filtración, etc. [1]

Actualmente, se están desarrollando los denominados bioprocesos, como la biosorción, que constituyen una alternativa económica para este tipo de contaminantes. [2, 3]

En este estudio experimental se ha comprobado la viabilidad de la cáscara de naranja químicamente modificada como medio de biosorción de colorantes catiónicos. De este modo, se ha utilizado y revalorizado un material que, en su mayor parte, se pierde como residuo de la industria agroalimentaria, con el consiguiente problema medioambiental que esto provoca [4].

En una primera etapa, la cáscara de naranja fue convenientemente acondicionada, tanto física como químicamente. En primer lugar fue secada, triturada y tamizada, hasta disponer de un material de tamaño de partícula controlado (entre 500  $\mu\text{m}$  - 1 mm). A continuación se procedió a la extracción de las pectinas y, como última fase, se procedió a su transformación en un bioadsorbente a través de un proceso de saponificación y reticulación.

Se comprobó su comportamiento como intercambiador catiónico con disoluciones sintéticas de Cu(II) y, finalmente, se evaluó su capacidad como bioadsorbente con cuatro colorantes catiónicos, determinándose la influencia de diferentes parámetros como: concentración de bioadsorbente, tiempo de contacto, temperatura y pH del medio. La capacidad de absorción de colorante catiónicos fue, en el mejor de los casos, del 90%. También se estudió la desorción del colorante así como la reutilización del bioadsorbente.

## Experimental

El primer paso fue recolectar la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). Seguidamente se retiraron los restos de pulpa. De esta manera se dejó la cáscara de naranja (flavedo y albedo) libre de la parte comestible (endocarpio). A continuación se lavó con detergente comercial para extraer las ceras que de manera superficial se incorporan para mejorar la apariencia de este fruto en el circuito comercial.

Después de ser secadas con aire y llevadas a la estufa a una

temperatura de 60 °C se procedió a su molturación y tamizaje, seleccionándose las de un tamaño de entre 500  $\mu\text{m}$  y 1 mm. El conjunto de estas operaciones se muestra en la figura siguiente:

Una vez preparadas las pieles se hizo un primer tratamiento de clarificación con tetrahidrofurano (THF) en un equipo Soxhlet, para extraer la fase lipídica de la cáscara de naranja con el disolvente orgánico. Esta operación facilitó, posteriormente, la obtención de pectinas más claras, como consecuencia de haber extraído la mayor parte de los colorantes naturales presentes en el flavelo. Conviene recordar que las pectinas son una mezcla de polímeros ácidos y neutros muy ramificados. Aproximadamente, constituyen el 30% del peso seco de la pared celular primaria de células vegetales y, en presencia de agua forman geles [5].

Llegados a este punto se estudió el procedimiento mas óptimo para la obtención de una carcasa celulósica lo mas limpia posible de impurezas para poder obtener un buen intercambiador catiónico, así como la posibilidad de extraer pectinas y el aceite esencial, cuyo componente principal es el d-limoneno, habitualmente con una concentración superior al 90%, por lo que a esta fracción orgánica se refiere [6]. De esta manera se pretendía obtener, dentro de un tratamiento global, dos productos de alto valor añadido.

Los procedimientos disponibles en el laboratorio para el tratamiento de la cáscara de naranja fueron: o el tratamiento en un equipo de ultrasonidos, o la ebullición con reflujo. El primero extrae mayor materia orgánica de la cáscara de naranja, no obstante presenta el inconveniente de renunciar a la obtención del aceite esencial debido a que la mayor parte de las moléculas orgánicas que presentan insaturaciones en su estructura química se degradan ante el fenomeno de cavitación que originan los ultrasonidos. De esta manera se procedió solo a la obtención de pectinas como subproducto de alto valor añadido.

Como método de trabajo se fijaron las condiciones siguientes: Se adicionaron 50 g de piel de naranja, previamente clarificada con THF en el equipo de Soxhlet, en 500 mL de agua destilada y 5 g de ácido cítrico y se trató durante 45 minutos con ultrasonidos. A continuación, se separó la fracción líquida y se le adicionó el mismo volumen de alcohol etílico, con el objetivo de precipitar las pectinas, producto secundario dentro del conjunto de este estudio. Paralelamente, a la fracción sólida, (cáscara de naranja sometida a un proceso de extracción), se le adicionó 500 mL de agua destilada y se volvió a tratar durante 45 minutos con ultrasonidos para eliminar los restos del ácido adicionado en el proceso anterior.



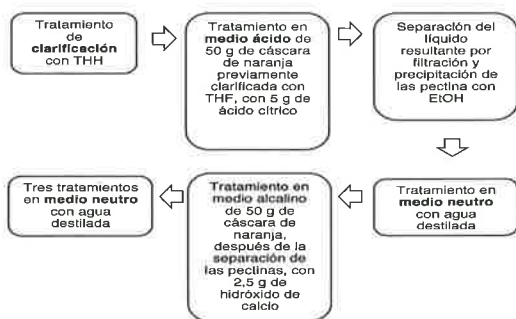
Figura 1: Proceso de acondicionamiento físico de la cáscara de naranja

Por otra parte, para convertir la piel de naranja en un intercambiador catiónico es necesario un proceso de saponificación y un proceso de reticulación con ion calcio.

Al contrario de lo que se describe en estudios realizados previamente, como el de Nelson et al. [7] por ejemplo, en los que estos procesos se llevaban a cabo en dos etapas, (en la primera se procedía a la saponificación con hidróxido de sodio y en la segunda a la reticulación con cloruro de calcio), en este trabajo se agruparon ambas etapas en una sola. Para ello se utilizó hidróxido de calcio.

El procedimiento seguido fue añadir 500 mL de agua destilada a la fracción sólida que se disponía después del ataque ácido inicial y el posterior aclarado con agua destilada, adicionarle 2,5 g de hidróxido de calcio y proceder a efectuar un tratamiento en el equipo de ultrasonidos durante 45 minutos.

Una vez realizada la operación en medio básico se separó la fracción sólida y se trató con 500 mL de agua destilada durante 45 minutos con ultrasonidos. Se repitió esta última operación dos veces más con el objetivo de eliminar el exceso de álcali en disolución y eliminar las posibles partículas que pudieran quedar en suspensión (finos) que podrían constituir una interferencia en la determinación espectrofotométrica de los colorantes una vez sometidos a la acción del intercambiador catiónico. En la figura 2 se muestra el proceso de acondicionamiento químico de la cáscara de naranja.



**Figura 2:** Proceso de acondicionamiento químico de la cáscara de naranja.

Una vez preparado el intercambiador catiónico, se determinó su capacidad para la remoción de cuatro colorantes catiónicos (basic red 18, basic blue 3, basic yellow 21 y basic green 4). Con este motivo se determinó la influencia de varios parámetros: el pH de la solución adsorbida, el tiempo de contacto, la concentración de bioadsorbente, la temperatura de la solución adsorbida y la influencia de la humedad del intercambiador.

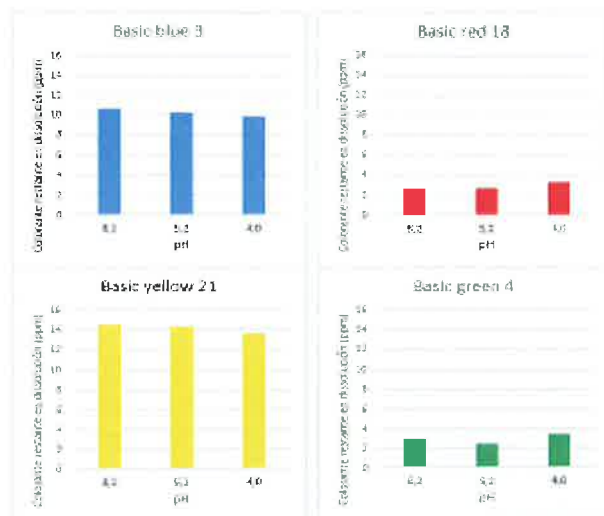
De manera sistemática, se puso en contacto una disolución de 25 mL de cada uno de los colorantes estudiados con una cantidad conocida del intercambiador catiónico en el interior de un tubo de ensayo con tapa de rosca. Seguidamente, se agitaba en un agitador mecánico durante un tiempo determinado y, finalmente, se determinaba la concentración residual de colorante en la fase líquida espectrofotométricamente.

Una vez optimizadas las condiciones experimentales se procedió a determinar la capacidad de reutilización del intercambiador catiónico utilizado. Para ello se procedió a recuperar el colorante adsorbido por el intercambiador catiónico mediante la acción del alcohol etílico.

## Resultados

### Influencia del pH del medio en la adsorción de cuatro colorantes por la cáscara de naranja modificada

El primer estudio realizado para la adsorción de los cuatro colorantes catiónicos (basic red 18, basic blue 3, basic green 4 y basic yellow 21) fue la influencia del pH. Se prepararon disoluciones de 30 ppm de los cuatro colorantes a pHs de 8,2; 5,2 y 4,0 y se determinó cuanto colorante quedaba en disolución cuando se trataron alícuotas de 25 mL con 0,5 g de intercambiador catiónico durante 30 minutos. Los resultados se expresan en la figura 3:



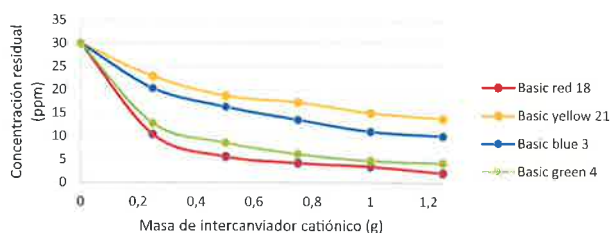
**Figura 3:** Adsorción de los cuatro colorantes catiónicos por la piel de naranja a diferentes pH's.

A partir de los resultados obtenidos, se pudo comprobar que el pH no tiene una influencia significativa en el proceso de remoción de los colorantes. Con estos resultados, se decidió trabajar a las condiciones en las que se trabaja habitualmente en la industria textil para la tinción con colorantes catiónicos: solución reguladora de pH de ácido acético y acetato de sodio 1 M (pH ≈ 4,26).

### Condiciones óptimas de concentración de intercambiador catiónico y tiempo de contacto en la adsorción de cuatro colorantes

Determinado el pH se procedió a establecer las condiciones óptimas de concentración de intercambiador catiónico y tiempo

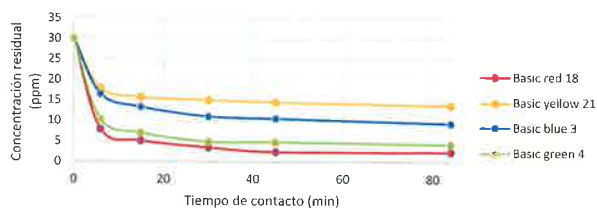
de contacto. En el primer caso se prepararon soluciones de 30 ppm de los cuatro colorantes catiónicos en una disolución reguladora de pH de ácido acético y acetato de sodio y se añadieron diferentes cantidades de intercambiador catiónico a 25 mL de solución. Los resultados se recogen en la figura 4:



**Figura 4:** Concentración residual de los cuatro colorantes en función de la masa de intercambiador catiónico

A la vista de los resultados se consideró que la masa de intercambiador catiónico óptima para 25 mL de solución era de 1,0 g, ya que a partir de este valor la concentración residual tendía a ser asintótica respecto al eje de abscisas.

Una vez determinada la concentración óptima, se añadió 1,0 g de intercambiador catiónico y 25 mL de las soluciones preparadas y se trató durante diferentes tiempos de contacto entre 6 y 84 minutos. Los resultados se expresan en la figura 5:



**Figura 5:** Concentración residual de los cuatro colorantes en función del tiempo de contacto

A través de estos resultados se determinó que el tiempo de contacto óptimo para la remoción de los colorantes catiónicos

con el intercambiador catiónico era de 45 minutos ya que a partir de este tiempo el incremento de adsorción fué muy pequeña.

En las condiciones óptimas de concentración y tiempo de contacto, la remoción de los cuatro colorantes catiónicos por efecto del intercambiador catiónico se muestra en la figura 6.

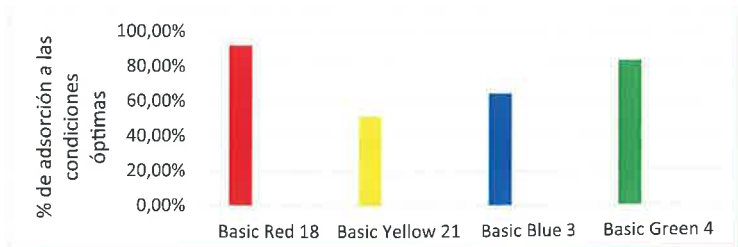
Gráficamente se aprecia como, en el mejor de los casos (basic red 18), se obtuvo una remoción superior al 90 % del colorante en disolución. Por el contrario, en el peor de los casos (basic yellow 21), la remoción superó el 50 % del colorante.

### Adsorción de cuatro colorantes a concentraciones menores

Una vez determinadas estas condiciones se procedió a estudiar la adsorción a concentraciones de colorantes menores con la perspectiva de poder hacer tratamientos sucesivos hasta la eliminación completa del colorante. Con este objetivo, se prepararon soluciones de colorante a las concentraciones residuales obtenidas después del primer tratamiento utilizando las condiciones óptimas de concentración de bioadsorbente y tiempo de contacto. Estas concentraciones se muestran en la tabla 1 y fueron preparadas a pH controlado, utilizando una solución reguladora de pH preparada con ácido acético y acetato de sodio 1 M.

**Tabla 1:** Concentración residual de los cuatro colorantes a las condiciones óptimas de concentración de bioadsorbente y tiempo de contacto (concentración inicial: 30 ppm)

Con estas disoluciones se repitió el mismo procedimiento que el utilizado en las disoluciones originales de los cuatro colorantes, es decir, en el interior de tubos de ensayo provistos de tapón de rosca se introdujeron 25 mL de las distintas disoluciones mostradas en la tabla 1. A continuación, se introdujo en cada uno de los tubos 1 g de intercambiador catiónico y, después de ser cerrados, fueron agitados durante 45 minutos. En el caso que la concentración residual superase los 2 ppm de colorante, se preparaba una nueva disolución de colorante de la misma concentración que la solución residual y se volvía a aplicar la



**Figura 6:** Concentración residual de los cuatro colorantes a las condiciones óptimas de concentración de bioadsorbente y tiempo de contacto

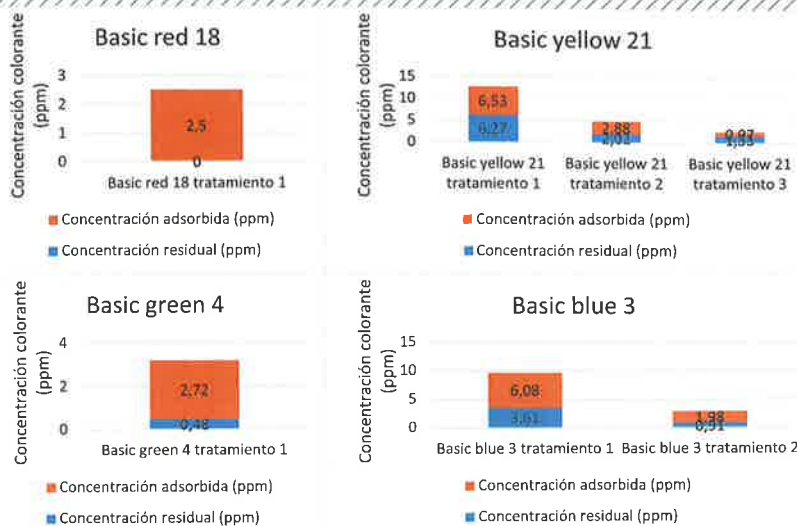


Figura 7: Retención de los cuatro colorantes a diferentes concentraciones de estos.

misma metodología. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.

En primer lugar se confirmó que el colorante Basic Red 18 fue completamente removido en el segundo proceso extractivo, es decir, la concentración inicial de 30 ppm de este colorante pasó a 2,4 ppm en el primer tratamiento extractivo (92% de remoción) i en el segundo las 2,4 ppm utilizadas fueron completamente removidas.

Por el contrario, este comportamiento no se apreció con el colorante Basic Yellow 21. En la primera remoción se obtuvo una disminución del 51,7%. Cuando se preparó una segunda disolución con una concentración de 12,8 ppm y se realizó el mismo tratamiento se obtuvo una concentración residual de 6,5 ppm, equivalente a un 51% de remoción. Puesto que la concentración residual fue superior a 2 ppm, se repitió el proceso con una solución de 4,9 ppm, después de remover el colorante, se obtuvo una concentración de 2,9 ppm, equivalente a un 58% de remoción. Se hizo un último tratamiento para rebajar la concentración a los límites indicados, para ello se preparó una solución de 2,5 ppm, después del tratamiento, la concentración residual fue de 1,5 ppm, equivalente a un 39%.

De manera análoga se procedió con el colorante Basic Blue 3. De la primera remoción se conocía que un 65% había sido retenido por el intercambiador catiónico. Por este motivo, se había preparado una segunda disolución de 9,7 ppm. En esta ocasión el porcentaje de colorante removido fue del 63%, es decir, la concentración residual de colorante, después del segundo tratamiento fue de 3,6 ppm. A la vista de este valor se repitió el proceso tratando una solución de 2,89 ppm y obteniendo una concentración residual de 0,9 ppm, equivalente a un 68% de adsorción. A la vista de este resultado no se continuó repitiendo el proceso.

Finalmente, se procedió a comprobar el comportamiento del colorante Basic Green 4. De la primera remoción se había obtenido un rendimiento del 84,2%, de manera que la

concentración residual de este colorante había sido de 4,74 ppm. Cuando se repitió el proceso a partir de una segunda disolución que contenía esa concentración en Basic Green 4 se obtuvo un rendimiento del 85%, de manera que la concentración residual fue de 0,7 ppm. A la vista de este resultado no se continuó repitiendo el proceso.

### Influencia de la temperatura en la adsorción de cuatro colorantes

Por otra parte, se procedió a determinar la influencia de la temperatura del medio, debido a que en las empresas textiles es posible hacer una recuperación del calor del baño una vez realizado el proceso de tinción para, posteriormente, hacer el tratamiento de las aguas residuales. Para estudiar esta influencia se prepararon soluciones de colorante a temperaturas de entre 60 y 70 °C y soluciones a temperatura ambiente. Se añadió 0,5 g de intercambiador catiónico y 25 mL de solución de colorante catiónico en un tubo de ensayo con rosca y se agitó durante 30 minutos. La comparativa entre la adsorción de los colorantes a temperatura ambiente y temperaturas de entre 60 y 70 °C queda resumida en la figura 8:

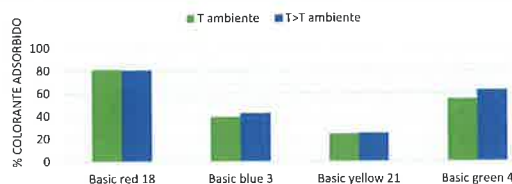


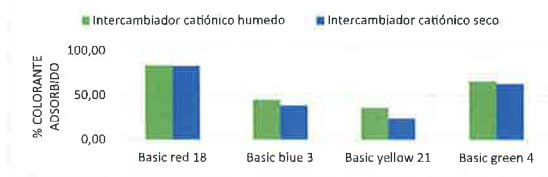
Figura 8: Comparativa de la adsorción de los cuatro colorantes a temperatura ambiente y a temperatura de entre 60 y 70 °C

Queda demostrado que la temperatura no es una variable determinante en la bioadsorción de colorantes catiónicos pero se aprecia que en dos de los estudios (basic blue 3 y basic blue 4)

la bioadsorción a temperaturas de entre 60 y 70 °C tiene mayor rendimiento. Con estos resultados se concluye que es posible realizar un proceso de recuperación de calor previo al proceso de tratamiento de aguas, sin influir, de una manera determinante, en la bioadsorción de los colorantes.

### Influencia de la humedad del intercambiador catiónico en la adsorción de cuatro colorantes

Con la intención de empaquetar el bioadsorbente en torres de adsorción para fundamentar un proceso continuo de tratamiento de las aguas residuales, se estudió la influencia de la humedad del intercambiador catiónico. Para este estudio se trataron cuatro muestras de 0,5 g de intercambiador catiónico durante 24 horas con agua destilada. Seguidamente se extrajo la fracción líquida y en cada tubo se añadió 25 mL de 30 ppm de uno de los colorantes. También se pesaron cuatro muestras de 0,5 g de intercambiador catiónico seco y se añadió el mismo volumen de cada colorante. En la figura 9 se puede observar la comparativa de cada colorante:



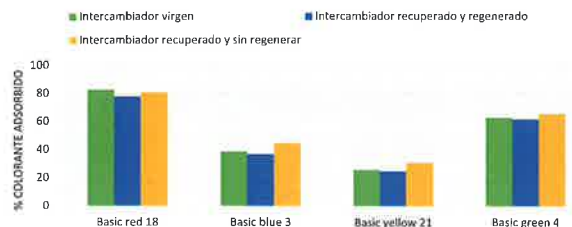
**Figura 9:** Comparativa entre la adsorción de los cuatro colorantes con un bioadsorbente húmedo y uno seco.

Gráficamente se aprecia como en todos los casos el intercambiador húmedo tiene mayor rendimiento en la adsorción de colorantes que el intercambiador seco. Vistos los resultados se ve factible el empaquetamiento del bioadsorbente en torres de adsorción para llevar el proceso de tratamiento de aguas en continuo.

### Recuperación del intercambiador catiónico

Finalmente se estudió la recuperación del intercambiador catiónico. Para 1 g de intercambiador se añadieron 25 mL de alcohol etílico y se agitó en un agitador mecánico durante 45 minutos, después se extrajo la fracción líquida y se repitió la operación. Una vez limpio el intercambiador, se estudió la influencia de una reticulación con cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) para volver a añadir calcio en la superficie del intercambiador y así poderlo volver a intercambiar por moléculas de colorantes. Para este proceso se preparó una solución 0,2 M de Ca(OH)<sub>2</sub> y se trataron 0,5 g de intercambiador catiónico con 25 mL de la solución. Finalmente, se hizo un último tratamiento con agua

destilada para eliminar el posible exceso de cloruro de calcio. Se compararon los rendimientos de adsorción de colorantes del intercambiador catiónico con y sin reticulación. Para este estudio se añadió 0,5 g de intercambiador catiónico y se trató durante 30 minutos con una solución de 30 ppm de colorante. Los resultados se muestran en la figura 10:



**Figura 10:** Comparativa entre el rendimiento del bioadsorbente regenerado y sin regenerar

Se observa como en todos los casos el intercambiador catiónico tiene un mayor rendimiento cuando no ha sido reticulado. Vistos los resultados se hizo el proceso de recuperación con alcohol etílico y se volvió a usar como intercambiador catiónico hasta cuatro veces. En la figura 11 se muestran los resultados:



**Figura 11:** Rendimiento de los cuatro colorantes en los tratamientos sucesivos después de ser recuperado en cada etapa

Se observa como es posible utilizar el intercambiador catiónico un mínimo de cuatro veces sin que su rendimiento se vea afectado de una manera significativa, ya que aunque haya oscilaciones, el % de adsorción de colorantes en ningún caso oscila mas del 10 %. A la vista de estos resultados puede afirmarse que la remoción de los colorantes catiónicos utilizados no se explica por un simple mecanismo de intercambio iónico, quedando para un estudio posterior el establecimiento del mecanismo que mejor se ajuste a los datos experimentales.





27º Premio de la AEQCT

## Conclusiones

- a) Se ha optimizado el proceso de obtención de un intercambiador catiónico verificado a través del intercambio con un catión de referencia como el Cu(II)
- b) Se ha demostrado que el intercambiador es eficaz en la remoción de colorantes catiónicos, obteniéndose unos rendimientos que oscilan entre el 52 y el 92%, en las condiciones experimentales que se han determinado como las óptimas.
- c) Para un volumen de 25 mL de una disolución de colorante de 30 ppm de concentración, las condiciones óptimas son de 1,0 g de intercambiador catiónico y 45 minutos de agitación
- d) Es posible llegar a la remoción total de los colorantes ensayados si se repite el proceso sucesivamente, lo que permite diseñar su utilización en procesos en continuo
- e) El pH y la temperatura son variables no determinantes en la adsorción de estos colorantes catiónicos.

- f) Es posible recuperar el intercambiador catiónico con alcohol etílico y reutilizarlo con un rendimiento constante un mínimo de cuatro ciclos

Este proyecto origina unas perspectivas de futuro orientadas al sector industrial. No solo se ha verificado el uso de la cáscara de naranja en la remoción de cuatro colorantes textiles con altos rendimientos en un sistema discontinuo, sino que se abre la puerta al estudio de este tratamiento en un sistema continuo, empacutando el bioadsorbente en torres de adsorción, proceso mucho más utilizado a nivel industrial. Este producto también puede ser reutilizado con alcohol etílico, siendo posible recuperar este reactivo mediante una destilación, consiguiendo un proceso cerrado y con altos rendimientos.

También abre la puerta al estudio de la obtención de un producto secundario de alto valor añadido como son las pectinas.

## Referencias

- [1] ROBINSON, T, MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGMAN, P., Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies. With a proposed alternative. *Bioresource Technology* (2001), 77, 247- 255
- [2] SUÁREZ, A. HORMAZA., Estudio del proceso de bio-sorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Grupo de Investigación en Síntesis y Reactividad de Compuestos Orgánicos, SYRCOR. (2008)
- [3] VOLESKY, B. Biosorption and biosorbents. En: *Biosorption of Heavy Metals*, B. Volesky (1995)
- [4] DAVIES, F.S., ALBRIGO, L.G. *Citrus. Crop Production Science in Horticulture*, CABI ed. Vol. 2, Universitat de

Michigan, (1994).

- [5] CONTRERAS ESQUIVEL, J. C.; HOURS, R. A.; AGUILAR, C.; REYES VEGA, M. L. Y J. ROMERO, "Revisión: Extracción microbiónica y enzimática de pectina", *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 47, pp. 208-216, (1997).

- [6] CERÓN, I.; CARDONA, C. Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. *Ingeniería y Ciencia* 7 (13) pp 65-86 (2011)

- [7] NELSONM, J. TAPIA H., JUAN CARLOS MUÑOZ C., FRANCISCO TORRES D., ALEJANDRO YARANGO R., Biosorción de Pb(II) por cáscara de naranja, citrus cinesis, modificada. Departamento de fisicoquímica, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. (2003)