

Modificación química de semilla de uva para la remoción de aniones en solución acuosa.

Chemical modification of grape seed for the elimination of anions in aqueous solution.

María de los Angeles Calderón Flores, Sonia Segovia, Ma. Selene Berber Mendoza
Universidad Autónoma De San Luis Potosí Av. Niño Artillero 150, 78290 Zona Universitaria San
Luis Potosí, S.L.P, México, 444 8173381
gely12cn@gmail.com soniasegovias@hotmail.com seleneberber@hotmail.com

Palabras clave: Adsorción, cromatos, fosfatos, semilla de uva.

Key Words: Adsorption, chromates, phosphates, grapes seed.

Introducción

Uno de los problemas ambientales con mayor impacto que se haya vivido en la historia de la humanidad con respecto a la contaminación del agua es la gran cantidad de descargas industriales que se vierten en aguas superficiales lo que ha provocado alteraciones muy fuertes en sus entornos. [1] Abdolali et al. (2014). Debido a la problemática mundial que genera la contaminación del agua por metales pesados, se han empleado diversos métodos de remoción, siendo los procesos más comunes la precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, separación mediante membranas, extracción por solventes y adsorción con carbón activado por lo tanto se evaluará la capacidad de adsorción y la caracterización de la semilla de uva en su estado natural y modificado para la remoción de fosfatos y cromatos en solución acuosa.[2] Velazquez-Jimenez et al. (2013).

En ambientes acuáticos el cromo se encuentra sobre todo como especies trivalentes (III) y hexavalentes (VI), ambas caracterizándose por un comportamiento químico y toxicológico muy distinto (Kimbrough et al., 1999). El Cr(VI) existe principalmente como oxianiones altamente solubles, mientras el Cr(III) es mucho menos soluble y precipita rápidamente como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Rai et al, 1987).

Debido a la problemática mundial que genera la contaminación del agua por metales pesados, se han empleado diversos métodos de remoción, siendo los procesos más comunes la precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, separación mediante membranas, extracción por solventes y adsorción con carbón activado. Sin embargo, el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos sujetos a restricciones o baja eficiencia del proceso. Una alternativa es el proceso de adsorción, que es factible

Varias tecnologías para el tratamiento de aguas residuales están disponibles para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales tales como intercambio iónico, filtración, adsorción, electrodiálisis, precipitación, procesos electroquímicos, procesos de oxidación avanzada y reactores de membrana (Carolin y cols., 2017). Cada tecnología tiene ventajas y desventajas como son costos de operación, diseño, manejo, recuperación del contaminante, etc., El proceso de adsorción ha demostrado ser un método económicamente viable y efectivo para la eliminación de metales pesados en aguas residuales (Kebede y col., 2018). Por

décadas, el carbón activado ha sido utilizado para la purificación de agua, pero en los últimos años muchos investigadores se han enfocado en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo (Mo y cols., 2018). Estos adsorbentes de bajo costo incluyen residuos agrícolas tales como cáscara de nuez (Banerjee y cols., 2018), corteza de moringa (Kebede y cols., 2018), cáscara de coco (Nag y cols., 2017)

Metodología

Caracterización de la semilla de uva.

Determinación de Punto de Carga Cero

La caracterización de la semilla de uva se basa en la determinación del punto carga cero el cual nos va a indicar si se genera una carga superficial positiva o negativa, resultado de la aceptación y donación de protones por parte de los grupos funcionales presentes en su superficie. Esta carga superficial será función de la cantidad de grupos funcionales, así como del pH de la solución. superficie del material es cero se le conoce como punto de carga cero (PCC). [3] (Kuzin y Loskutov, 1996).

Debido a la presencia de sitios de adsorción en la superficie de los cromatos y/o fosfatos cuando estos se contactan con una solución acuosa a un determinado pH, se genera una carga superficial positiva o negativa, resultado de la aceptación y donación de protones por parte de los grupos funcionales presentes en su superficie. Esta carga superficial será función de la cantidad de grupos funcionales, así como del pH de la solución. El pH al cual la carga neta de la superficie del material es cero se le conoce como punto de carga cero (PCC).

En este trabajo, la carga de la superficie de los cromatos se determinará con el método de Holmberg (2002) al preparar soluciones neutralizadoras a diferentes valores de pH. Las soluciones neutralizadoras se prepararán en matraces volumétricos de 50 mL, adicionando volúmenes entre 0.1 y 5 mL de soluciones valoradas de 0.1 N de HCl y NaOH aforadas con una solución 0.1 N de NaCl. Los 50 mL se dividen en dos tubos de centrifuga, donde uno va a contener 0.1 g del mineral y el otro solo la solución neutralizada (blanco).

Posteriormente los tubos se sellan agitándose dos veces al día durante 7 días. Al término de este periodo se determinará el pH final con ayuda de un potenciómetro y se realizará la curva potenciométrica graficando el volumen añadido de HCl o NaOH a la solución neutralizadora en función del pH, concentrando las dos curvas (blanco y adsorbente) en una sola para extrapolaciones siguientes. El valor del punto de carga cero (PCC) es la intersección de ambas curvas potenciométricas.

Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

La identificación de los grupos funcionales presentes en los metales pesados y cromatos sujetos a estudio se llevan a cabo por medio de espectroscopía de infrarrojo. El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas y experimentará vibraciones. En el espectro resultante las moléculas podrán ser identificadas al observar los picos característicos de los grupos funcionales presentes.

Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para conocer la morfología de la superficie de nuestro material se analiza utilizando microscopía electrónica de barrido ya que se puede evaluar a detalle la superficie y morfología de la partícula hasta 100000 aumentos sobre el tamaño real de la muestra. El análisis termogravimétrico nos indica la composición de un material y la remoción de fosfatos y cromatos se realiza mediante un adsorbedor de lote el cual consiste en un tubo de centrifuga de 50 ml, se ajusta pH 2 a 3 veces al día, se filtra, finalmente las concentraciones se determinan por EAA y mediante ecuaciones de equilibrio.[4] O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T. F. (2008).

La fisisorción se determinará para obtener el área específica y distribución de poros después para determinar el FT- IR se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. En el espectro resultante las moléculas podrán ser identificadas al observar los picos característicos de los grupos funcionales presentes.

Obtención de datos para la adsorción de cromatos en solución acuosa

Los datos de equilibrio de adsorción de cromatos en solución acuosa sobre semilla de uva se obtienen mediante un adsorbedor de lote.

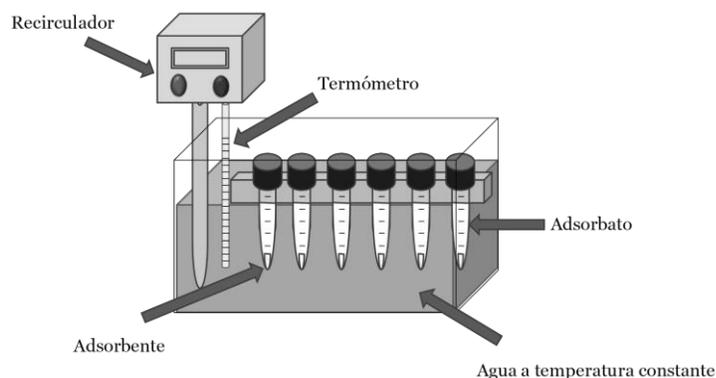


Figura 1. Esquema de un adsorbedor de lote.

El adsorbedor de lote consiste en un tubo de centrifuga de 50 mL al cual se le adiciona 0.1 g del mineral y 40 mL de una solución de concentración conocida de cromo (5, 10, 20, 50, 70, 100, 150, 200 y 250 ppm), el adsorbedor se sumerge parcialmente en un baño de agua a 25°C, en donde se deja el adsorbente y solución en contacto durante 7 días, con la finalidad de lograr el equilibrio. Los adsorbedores de lote se agitan mecánicamente una o dos veces al día durante 10 min, utilizando un Orbital Shaker TS-100. Adicionalmente, se ajusta el pH dentro de los adsorbedores 2 veces al día, adicionando gotas de soluciones 0.1N de HNO₃ y NaOH. Finalmente, la concentración final de las soluciones se debe determinar por EAA.

La cantidad de cromato adsorbido en el equilibrio (q_e , mg Cr / g) fue calculado mediante la

$$\text{ecuación: } q_e = \frac{(C_0V_0 - C_eV_e)}{m}$$

Donde C_0 y C_e (mg Cr(VI)/L) son las concentraciones iniciales y en el equilibrio respectivamente, V_0 (L) es el volumen inicial, V_e (L) es el volumen de la solución en el equilibrio y m (g) es la masa del adsorbente.

Resultados y discusión

Composición química, morfología, propiedades químicas y de textura.

| Material | Concentración de sitios activos (meq g^{-1}) | | | | PCC | |
|----------|---|-----------|------------|---------|------|---------------------------|
| | Sitios Ácidos | | | | | Sitios Básicos Totales |
| | Carboxílicos | Fenólicos | Lactónicos | Totales | | |
| SU | En curso | En curso | En curso | 2.84 | 0.01 | 4.3 |

Tabla1 Concentración de sitios activos y PCC de la semilla de uva natural.

| Parámetro | SU |
|-----------------------|-------|
| % <u>Holocelulosa</u> | 30.21 |
| % Lignina | 69.86 |
| % Extracto etéreo | 1.41 |
| % Humedad | 6.49 |
| % Cenizas | 2.80 |

| Material | $S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | $V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | d_p, nm |
|----------|--|----------------------------------|------------------|
| SU | 0.4354 | 0.0016 | 14.8 |

¹ Datos obtenidos de la Tesis Doctoral de Sonia Judith Segovia Sandoval

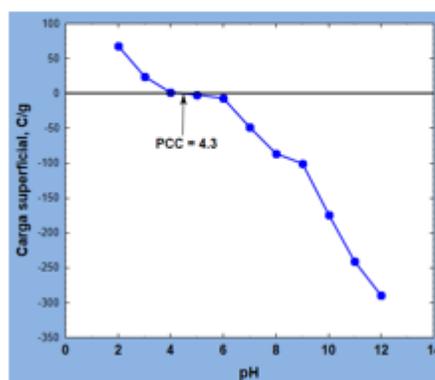
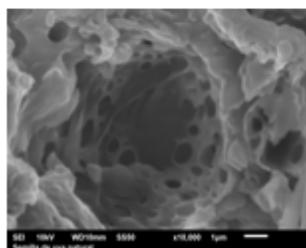


Fig. 2 Micrografía de la semilla de uva natural ¹.

Fig. 3 Distribución de la carga superficial y PCC.

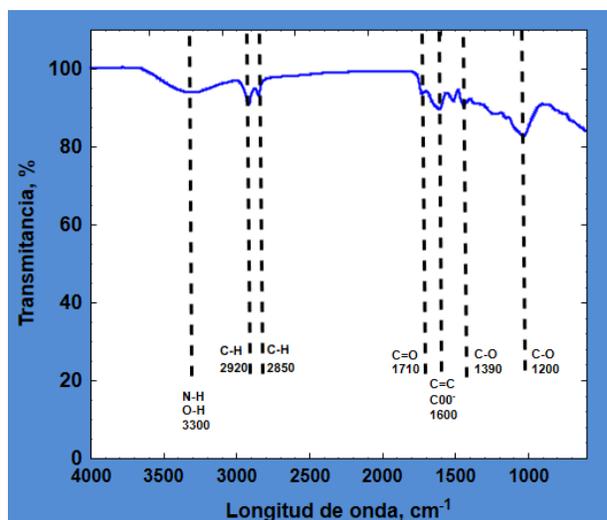


Fig. 4 Espectros IR de la semilla de uva natural y grupos funcionales

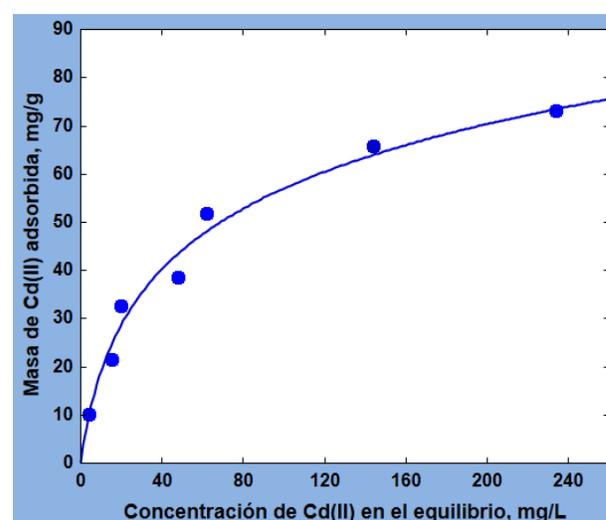


Fig.5 Isoterma de adsorción de Cd(II) pH7T=25 °C

La semilla de uva es un material no poroso de acuerdo con la micrografía en la fig. 2, cuenta con una gran variedad de grupos funcionales gracias a sus principales componentes que son la celulosa, hemicelulosa y lignina fig. 4. La semilla de uva natural presentó mayor capacidad de adsorción de cadmio. La capacidad de adsorción de la semilla de uva es dependiente del pH de la solución, siendo el pH 7 como óptimo para el presente estudio como lo indica la fig. 5, en el cual se obtiene la máxima capacidad de adsorción. Los datos del equilibrio de adsorción fueron satisfactoriamente ajustados por el modelo de la isoterma de Prausnitz-Rake ya que este modelo fue el modelo que arrojó el menor % de desviación. La semilla de uva como biosorbente representa una alternativa económica, eficaz y amigable con el ambiente para el tratamiento de agua que contenga cadmio.

Bibliografía

Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies, Abdolali et al. (2014).

Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, Velazquez-Jimenez et al. (2013).

The properties of synthetic carbon derived from nitrogen- and phosphorus-containing polymer, (Kuzin y Loskutov, 1996).

Heavy Metal Adsorbents Prepared From the Modification of Cellulose: A Review
O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T. F. (2008).