

## SALVADO DE SOJA: POTENCIAL BIOSORBENTE PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON CROMO

P.S. Blanes<sup>1</sup>, L.F. Sala<sup>\*1</sup>, S.I. García<sup>1</sup>, J.C. González<sup>1</sup>, M.I. Frascaroli<sup>1</sup>, M.E. Bordon<sup>1</sup>, P. Failo<sup>1</sup>, N. Fantini<sup>1</sup>, J. Nannini<sup>1</sup>, M. Gulisano<sup>1</sup>, A. Medeot<sup>1</sup>, Emilio Rubin de Celis<sup>2</sup>, Lidia Piehl<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Área Química General. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531. Rosario. Argentina. Tel/Fax: 0341-4350214. E-mail: sala@iquir-conicet.gov.ar

<sup>2</sup> Cátedra de Física, Departamento Fisicomatemático, Facultad de Farmacia y Bioquímicas, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

**Palabras claves:** biosorción, cromo, salvado de soja.

### Introducción

El uso de compuestos de cromo en industrias tales como curtiembres, electro-platinado, metalúrgica, electrónica, plaguicidas, etc. generan gran cantidad de residuos tóxicos provocando un daño para el medio ambiente y la salud humana. Según la Organización Mundial de la Salud el nivel máximo de cromo total permitido para aguas de uso doméstico es de 0,05 mg/L, y si bien existen métodos convencionales para su remoción como intercambio iónico, adsorción sobre carbón activado, ósmosis inversa y filtración con membrana, estos métodos suelen ser costosos, requieren gran cantidad de otros compuestos químicos y pueden causar problemas adicionales por la disposición de los residuos (Bellú et al., 2010, Sala et al., 2010). Estos hechos motivaron el desarrollo de tecnologías alternativas de remoción de metales, incrementando el interés en procesos de biosorción.

Biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados por la unión pasiva a biomasa no viva a partir de soluciones acuosas (Sala et al., 2010). Este método es económicamente viable porque emplea materiales naturales abundantes o residuos provenientes de procesos industriales, por lo que muchos sub-productos agrícolas, entre ellos la cascarilla de soja, han sido propuestos como sorbentes buenos y de bajo costo para la remoción de Cr(III) y Cr(VI) (Miretzki et al., 2010).

Uno de los cultivos de mayor importancia económica es la soja; su producción se destina mayoritariamente a la obtención de aceite y parte de la harina remanente del proceso de extracción, se emplea en alimentación humana.

El salvado o cascarilla de las semillas de soja suele destinarse a suplementar raciones para el ganado vacuno, con buena eficiencia (Ipharraguerre et al., 2003).

En Argentina prepondera este cultivo, y las condiciones actuales del mercado determinan que la mayor parte de la producción de aceite y los sub-productos sea exportada. Así, a los beneficios económicos ya conocidos se suma la posibilidad de que parte de los sub-productos de su proceso puedan ser utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

Por lo antes expuesto, este trabajo propone investigar la capacidad de eliminación de cromo de soluciones acuosas empleando como adsorbente salvado de soja.

### Materiales y métodos

**Reactivos y patrones:** Las soluciones de Cr(III) se prepararon por dilución en agua bidestilada de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O (1.000 mg/L) y para Cr(VI) se prepararon por disolución con agua de cantidades exactamente pesadas de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Para los estudios en batch se emplearon H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y para la determinación colorimétrica se usó 1,5-difenilcarbocida.



Para lograr una eficiencia de remoción de cromo del 97% cuando la concentración inicial de cromo es de 180 mg/L las condiciones óptimas son: dosis de salvado de soja = 67 g/L; pH = 4,5 y tiempo de contacto = 20 minutos, a temperatura ambiente (Fig. 1).

A pH 4,5 los grupos funcionales como carboxilos presentes en la superficie de la cascarilla de soja se disocian, lo que conduce a un aumento de la carga negativa sobre la superficie y en consecuencia los cationes Cr(III) experimentan mayor atracción por la biomasa resultando en una mayor captación del metal (Daneshvar et al., 2002).

En cuanto a la dosis de soja, un aumento por encima de 67 g/L deriva en la disminución de la capacidad de sorción, probablemente por solapamiento de los sitios de adsorción debido a la superpoblación de partículas del sorbente (Garg et al., 2007).

Para evaluar la máxima capacidad de adsorción de un biosorbente, el método más apropiado es la estimación de los modelos de isotermas del sorción, que se caracterizan por constantes cuyos valores expresan las propiedades de la superficie y afinidad de la biomasa por el metal. La Fig. 2 representa las isotermas de Langmuir ( $r^2 = 0,99$ ), Freundlich ( $r^2 = 0,96$ ) y Temkin ( $r^2 = 0,97$ ). De acuerdo con el modelo de Langmuir, la máxima capacidad de sorción es de 13,7 mg de cromo por g de salvado de soja. La falta de ajuste de la isoterma de Freundlich puede deberse a la naturaleza compleja del sorbente, a la presencia de sitios activos de naturaleza muy distinta o a la alta concentración de sorbato. El valor de la constante de Temkin ( $b_{Te}$ ) relacionado con el calor de sorción fue 1,10 kJ/mol. Considerando que los mecanismos de intercambio iónico tienen rangos de energía de enlace entre 8–16 kJ/mol, mientras que los procesos de fisisorción suelen ser menores a -40 kJ/mol, el valor de la constante obtenido indica una interacción química débil entre sorbato y sorbente, y es posible pensar entonces en la desorción como mecanismo para separar el cromo del salvado de soja y reutilizar este último para nuevos ciclos de adsorción.

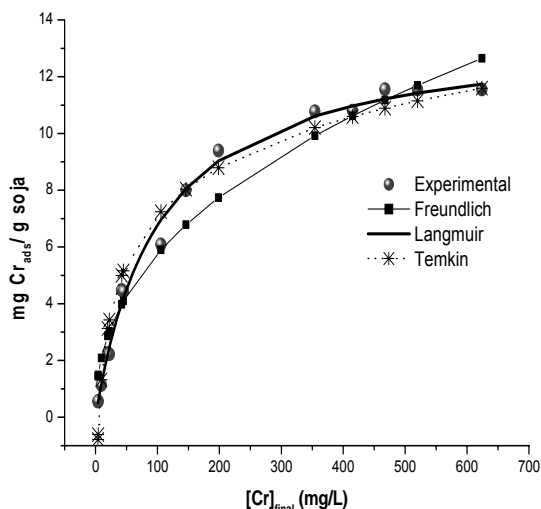


Fig. 2: Isotermas de sorción de cromo con soja

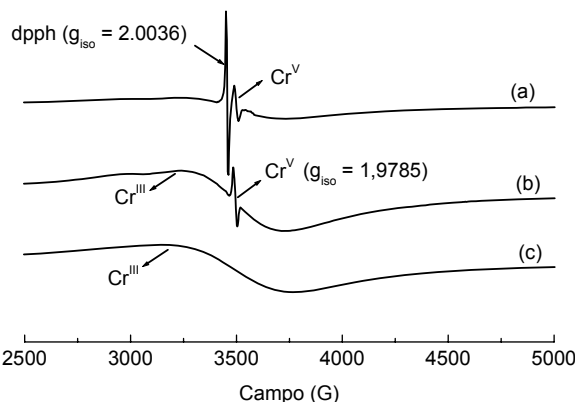


Fig. 3: Espectros de RPE para soja

La Fig. 3 (a), muestra los resultados obtenidos al analizar por RPE salvado de soja luego de ser tratado con una solución de Cr(VI) a pH 2. A tiempos cortos de contacto (30 min), es posible observar una señal típica de Cr(V). A tiempos de contacto más largos (3 horas) se observa un aumento en la señal de Cr(V) y la presencia de Cr(III) sobre la superficie de la soja, Fig. 3 (b). A las 48 horas de contacto, Fig 3 (c), solo se puede ver la señal de Cr(III), esto indica que Cr(VI) fue completamente reducido a Cr(III). Esta evidencia espectroscópica y los análisis experimentales apuntan a un mecanismo de adsorción acoplado a reducción, en el

cual primero se adsorbe Cr(VI) sobre la superficie del biomaterial y luego ocurre la reducción en superficie hasta el estado final Cr(III), una fracción de esta especie queda fuertemente unida a la superficie del sorbente y parte es liberada a la solución.

En función de los resultados obtenidos, para la eliminación completa de cromo de aguas residuales se propone un esquema de un proceso de sorción en dos etapas en serie, Fig. 4. En la primera etapa el Cr(VI) pueden ser reducido a Cr(III) (especie menos tóxica) a través de una reacción redox con el salvado de soja a pH bajo (1,5 a 2,5), donde una parte del cromo queda retenido en el biomaterial. En la segunda etapa, el Cr(III) residual puede ser eliminado por completo a través de adsorción de la biomasa a un pH más alto (pH 4,5).

Este proceso consta de una serie de dos columnas de flujo continuo que contienen la biomasa con una etapa de ajuste del pH entre las operaciones de columna. Para aumentar el valor económico del proceso de biosorción, el ajuste del pH de las aguas residuales se pueden lograr utilizando residuos ácidos o soluciones alcalinas de otros procesos industriales.

Con esta metodología, un importante volumen de agua residual puede ser continuamente tratado con una cantidad de salvado de soja empaquetado en la columna. Completados los ciclos de vida útil de la columna, el cromo puede ser desorbido del biomaterial en un pequeño volumen de eluyente para su recuperación, eliminación o contención y el salvado de soja puede reutilizarse para nuevos ciclos.

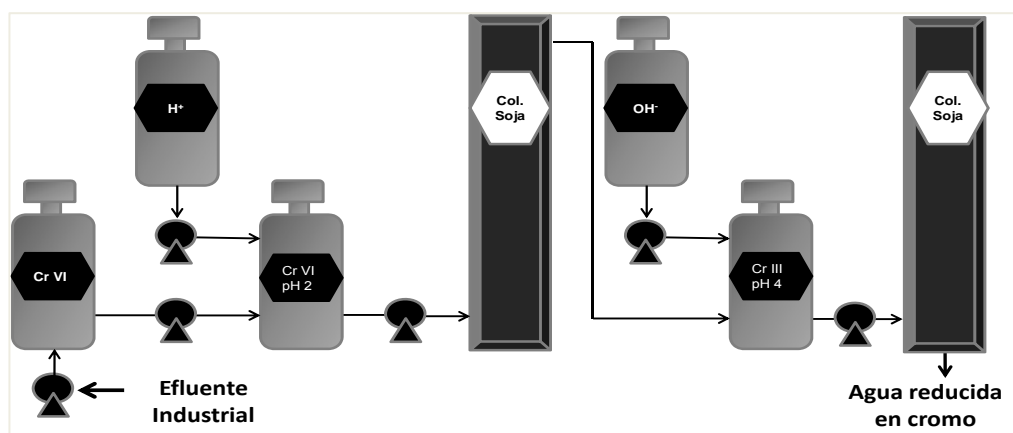


Fig. 4: Esquema del dispositivo propuesto para el proceso de remoción de cromo en agua

## Conclusiones

Los resultados obtenidos utilizando como biomasa salvado de soja para la eliminación de cromo de soluciones acuosas indicaron que la eliminación de cromo es un proceso que depende de la acidez y la cantidad de salvado de soja.

La eliminación de Cr es máxima (97%) a pH 4,5 y 67 g/L de salvado de soja cuando la concentración inicial de cromo es de 180 mg/L, con un tiempo de equilibrio de 20 min a 25° C.

El principal mecanismo de remoción de cromo por la cáscara de soja es el siguiente: el Cr(VI) primero se adsorbe sobre la superficie del salvado y luego se reduce a Cr(III). Parte del Cr(III) queda retenido en la superficie de la cascarilla y parte se libera a la solución. Esta fracción remanente puede eliminarse en una segunda etapa a pH 4,5.

El empleo de salvado de soja para eliminar cromo de efluentes industriales resultaría ser un proceso económicamente viable frente a las tecnologías convencionales de remediación de metales tóxicos.

## Bibliografía

- BELLÚ, S.; SALA, L.; GONZÁLEZ, J.; GARCÍA, S.; FRASCAROLI, M.; BLANES, P.; GARCÍA, J.; SALAS PEREGRIN, J.; ATRIA, A.; FERRÓN, J.; HARADA, M.; CONG, C.; NIWA, Y. 2010. Thermodynamic and dynamic of chromium sorption by pectic and lignocellulosic biowastes. *Journal of Water Resource and Protection*. (2), 888–897.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; ABER, 2002. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal Hazardous Materials*. (B64), 49-61.
- GARG, U.K.; KAUR, M.P.; GARG, V.K.; D. SUD. 2007. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. (140), 60–68.
- IPHARRAGUERRE, I.; CLARK, J. 2003. Soyhulls as an alternative feed for lactating dairy cows: a review. *Journal Dairy Science*. (86), 1052-1073.
- MIRETZKY, P.; A. CIRELLI, F. 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal Hazardous Materials* (180), 1-19.
- SALA, L.F.; GARCÍA, S.I.; GONZÁLEZ, J.C.; FRASCAROLI, M.I.; BELLÚ, S.; MANGIAMELI, F.; BLANES, P.; MOGETTA, M.H.; ANDREU, V.; ATRIA, A.M.; SALAS PEREGRIN, J.M. 2010. Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Anales de Química de la Real Sociedad Española*. 106 (2), 114-120.