

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE ARSÉNICO EN PREPARACIONES DE AGUAS SINTETICAS EMPLEANDO PULPA DE CAFÉ (*Coffea arábica*) COMO POTENCIAL BIOADSORBENTE

Osorio, Ángela¹ Paz, Isabel², Sandoval, Angélica³.

¹Bióloga, estudiante Maestría en Ciencias Agroalimentarias, Universidad del Tolima;

²Doctora en Ingeniería Automática, Magíster en Ingeniería Química, Ingeniera Química, Profesora de tiempo completo, Facultad de Ingeniería Agronómica, Universidad del Tolima; ³Doctora en Ingeniería Énfasis Alimentos, Ingeniera Química, Profesora de tiempo completo, Facultad de Ingeniería Agronómica, Universidad del Tolima. Grupo de investigación interdisciplinario en fruticultura tropical.

e-mail: aposorios@ut.edu.co; icpaza@ut.edu.co; apsandovala@ut.edu.co.

RESUMEN

Con la implementación constante de nuevas tecnologías se ha aumentado la explotación de los recursos naturales y con esto la contaminación de los cuerpos de agua debido al uso continuo de metales pesados, convirtiéndose en un problema ambiental generalizado; tal es el caso del Arsénico (Pérez, 2005). En miras de mitigar la problemática presente; en esta investigación se determinó la capacidad de adsorción de Arsénico (As) contenido en preparaciones de aguas sintéticas (adsorbato), mediante el empleo de la pulpa de café (*Coffea arábica*; var. Caturra) como biomasa generada en gran cantidad producto de desecho agroindustrial y la cual puede ser subutilizada como adsorbente del metal. Se implementó un diseño experimental factorial 2³ manteniendo como condiciones fijas la concentración inicial de Arsénico en solución (0,1 ppm), el pH (5), la temperatura (28°C), la velocidad de agitación (150 rpm) y el volumen de solución (500 ml) y como condiciones variables, el diámetro de partícula de la biomasa (0,3 ; 0,6 y 1.0 mm), la relación biomasa/ volumen (1 ; 3 y 5 gr/L) , el tiempo de contacto (1 , 3 y 5 horas) y como variable respuesta el contenido de Arsénico remanente en la solución determinado por absorción atómica, para un total de 20 experimentos incluidas sus réplicas. Las pruebas de adsorción arrojaron resultados con un rango de 56,5% para la mayor retención del metal en la biomasa y 12,65% para la menor adsorción, presentando resultados similares a los planteados por diferentes autores los cuales concluyeron que el tamaño de la partícula no tiene ningún efecto en la eliminación del metal y que este proceso es una función tanto de la concentración del adsorbente, pH, concentración de iones metálicos y temperatura (Azouaou et al, 2010) como de la velocidad de agitación en el tiempo de equilibrio (Imessaoudene et al, 2013). Finalmente los residuos contaminados con el metal generados en los bioensayos fueron empaquetados en cemento portland para su posterior eliminación.

Palabras Claves: Arsénico; contaminación; metales pesados; pulpa de café; residuos agroindustriales; bioadsorción.

ABSTRACT

With the constant implementation of new technologies exploitation has increased of natural resources and thus resulted in the pollution of water bodies due to the continuous use of heavy metals, becoming a widespread environmental problem, such as Arsenic case (Perez, 2005), in order to mitigate the present problem. Research has determined the adsorption capacity of Arsenic (As) contained in synthetic water preparations (adsorbate), through the use of coffee pulp (*Coffea Arabica*) has biomass generated in large quantity of agro-industrial waste product and which can be underused as metal adsorbent. An experimental factorial design 2^3 was implemented maintaining as fixed conditions where the initial concentration of arsenic in solution (0.1 ppm), pH (5), temperature (28°C), agitation rate (150 rpm) and volume of solution (500 ml) and as variable conditions. The particle diameter of the biomass (0.3; 0.6 and 1.0 mm), the biomass / volume ratio (1;3 and 5 gr/L), the contact time and the activation of the pulp (1, 3 and 5 hours) and as variable response the content of arsenic remaining in the solution determined by atomic absorption, shows for a total of 20 experiments including their replicas. The adsorption tests showed results with a range of 56.5% for the highest metal retention in the biomass and 12.65% for the lowest adsorption, presenting results similar to those raised by different authors. Concluding that the particle size has no effect on metal removal and that this process is a function of both the concentration of the adsorbent, pH, concentration of metal ions and temperature (Azouaou et al, 2010) as the rate agitation in equilibrium time (Imessaoudene et al, 2013). Finally, metal-contaminated waste was packaged in Portland and cemented for disposal.

Key Words: Arsenic, heavy metals, coffee pulp, residues, adsorbate, adsorbent, adsorption, fixed conditions, variable conditions.

1. INTRODUCCION

La contaminación por Arsénico (Pérez, 2005), es un problema de salud pública global que afecta a 140 millones de personas en el mundo (Ravenscroft, P 2007; Ravenscroft, P 2009). Este metal se encuentra en forma natural en la corteza terrestre, y su movilidad en el ambiente se debe tanto a procesos naturales como a actividades humanas tales como el uso de fertilizantes y herbicidas en la agricultura y la actividad minera, encontrándose en concentraciones altamente peligrosas para la salud humana (Bundschuh et al., 2009).

La ingesta prolongada de arsénico a través del agua potable produce efectos en los sistemas orgánicos, incluyendo cáncer, particularmente de piel, vejiga y pulmones. Además del cáncer, otros signos de arsenicismo crónico incluyen lesiones cutáneas, neuropatía periférica y enfermedad vascular periférica (WHO, 2011). La Organización Mundial de la Salud (OMS, 2012) ha llegado a la conclusión de que 1/10000 habitantes tiene riesgo de adquirir cáncer de piel debido a la ingesta diaria de agua con concentraciones de 0,002 mg/L de arsénico (As), aún cuando el valor referido para la afectación de la salud es de 0,01 mg/L como se muestra en la **Tabla 1**.

Con el objeto de mitigar la problemática que se presenta en la salud humana, ha sido necesario aplicar tratamientos de remediación, tales como la coagulación con sales de aluminio, y la adsorción sobre carbono activado entre otros; cuya implementación suele tener un costo elevado (Driehaus, 2005; Malik et al., 2009).

Como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados se ha planteado la bioadsorción con biomásas residuales del sector

agroindustrial tales como cáscara de naranja (Pérez et al., 2007), cáscara de tamarindo (Acosta et al., 2010), cáscara y semilla de manzana, cáscara de litchi (Acosta et al., 2012), entre otras, lo cual proporciona un método seguro y rentable.

Tabla 1. Reportes de concentración de arsénico en fuentes hídricas

Lugar	Tipos de agua	Concentración (mg/L)	Referencia	Valor máximo permitido (OMS)
En el mundo	Subterránea	Normalmente < 0,01 (existen valores puntuales naturales > 50)	Galindo.G. et al (2005)	0,01mg/L
Calcuta, India	Influencia de planta de pesticidas	0,05- 23,8		
Bangladesh	Agua de pozo	<0,01 - > 1		
China	Agua de pozo	0,00003- 0,00141		
En la tierra	Agua de pozo	0,001-0,008		
Córdoba (Argentina)	Agua subterránea	0,1-3,8		
Colombia			UPME, (2015)	
Marmato (Caldas)	Vertimiento	0,0263		
	Aguas arriba Quebrada la llorona	1,4014		
	Vertimiento	0,6054		
	Aguas arriba Quebrada San Jorge	0,3509		
	Vertimientos	0,0328		
	Aguas abajo Quebrada San Sebastián	0,0196		
	Vertimiento	0.0676		
	Aguas abajo Quebrada Pantano	1,3613		
Bucaramanga (Santander)	Agua de pozo (Pozo grande)	0,004		
	Agua de pozo (pozo Bucarica)	0,003		
Cajamarca (Tolima)	Aguas abajo quebrada la Arenosa	0,09	Morales et al, (2016)	
	Rio Coello	0,025		

RUMBO 20.30.



26
NOV

29
NOV

CONAMA 2018
CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Con base en lo anterior, surgió la iniciativa de evaluar el uso de pulpa de café como potencial bioadsorbente de arsénico. Esta es una biomasa residual producida en gran cantidad durante el proceso de beneficio del café.

En Colombia, la industria cafetera tiene gran influencia en la estabilidad económica y social del país (Federación Nacional de Cafeteros de Colombia – FNC-, 2014a). La zona cafetera comprende aproximadamente 7'261.000 ha; de 32 departamentos que componen el país, 22 son cafeteros (FCN, 2014).

La pulpa de café es un problema principalmente para los pequeños caficultores con menos de 5 ha. En el departamento del Tolima, el cual es el tercer productor de café en Colombia, con una participación del 12.8% (FCN, 2014), la pulpa se arroja a las fuentes hídricas o se dispone sin tratamiento en el sitio donde fue realizado el proceso de despulpado. Finalmente, esta se convierte en potencial contaminante de aguas superficiales, subterráneas y del suelo.

El uso de pulpa de café, biomasa que se produce en gran cantidad en el departamento del Tolima, como material para remediación de aguas contaminadas por Arsénico (As), podría representar una oportunidad para mejorar la calidad de vida de poblaciones rurales de la región.

2. DISEÑO METODOLÓGICO

Este estudio se desarrolló con el fin de determinar la capacidad de adsorción de arsénico contenido en aguas sintéticas sobre pulpa de café (*Coffea arabica*), y de evaluar el efecto del diámetro de partícula, de la relación masa de biomaterial/volumen de solución y del tiempo de proceso sobre el porcentaje de metal adsorbido.

La pulpa fue recolectada en Cajamarca

(Tolima), por ser un municipio productor de café, ubicado sobre suelo volcánico y expuesto a actividades agrícolas y mineras, donde se han reportado cantidades significativas de arsénico en los ríos que lo surcan.

Selección: Se escogió la mejor biomasa con el fin de garantizar una buena calidad de la materia prima, evitando frutos en descomposición y material desechado en proceso de putrefacción. Aproximadamente 1 kg de material fue tomado para posterior desinfección.

Limpieza y desinfección: la biomasa fue lavada con abundante agua destilada a una temperatura de 60°C y agitación constante durante 30 min, con el fin de eliminar impurezas y compuestos solubles tales como taninos, resinas, azúcares reductores y agentes colorantes.

Secado: como se muestra en la Imagen 1, la biomasa limpia se dispuso sobre bandejas, de forma dispersa, para secarla en horno a una temperatura de 70°C durante 24 h.

Imagen 1. Proceso de secado



Reducción y clasificación por tamaño: La biomasa seca se trituró manualmente y luego se redujo su tamaño mediante un molino de martillos. Posteriormente se tamizó y se clasificó según el diámetro de partícula (Ver Imagen 2).

Imagen 2. Molienda y tamizaje del biomaterial



El biomaterial fue empacado en bolsas herméticas y almacenado en nevera con el fin de evitar humedad y cambios en sus propiedades fisicoquímicas.

Pruebas de Adsorción

Con el objetivo de evaluar el efecto del diámetro de partícula, la relación biomaterial/volumen de solución y del tiempo de proceso sobre la capacidad de bioadsorción del arsénico en la pulpa de café se implementó un diseño experimental factorial 2^3 , con dos réplicas en cada punto, y 4 puntos centrales. Se mantuvieron constantes la temperatura, el pH, la velocidad de agitación, el volumen de solución y la concentración inicial de arsénico en la solución (Ver **Tabla 2** y **Tabla 3**).

Tabla 2. Condiciones de operación de los tratamientos evaluados.

Variables de entrada			Variable de salida
Diámetro de partícula (mm)	Masa de biomasa/volumen de solución (g/L)	t_{proceso} (h)	
0.3	1	1	Concentración remanente de arsénico en la solución (mg/L)
		5	
	5	1	
		5	
1.0	1	1	
		5	
	5	1	
		5	
0.6	3	3	

Tabla 3. Resumen de las condiciones de operación fijas.

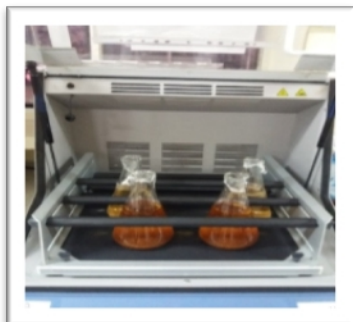
Variable	Valor	Justificación y Referencia
Concentración inicial de arsénico en solución	0,1 ppm	Valores oscilantes entre 0,002 - 0,09 reportados por Morales, et al., (2016) en aguas del municipio de Cajamarca.
pH	5	pH óptimo reportado por Iliná et al., (2009).
T	28°C	Aproximación de la temperatura de operación reportada por los autores mencionados anteriormente y temperatura máxima esperada para fuentes hídricas de los municipios de Chaparral y Cajamarca.
Velocidad de agitación	150 rpm	Reportada por los autores mencionados anteriormente como la óptima para los ensayos.
Volumen de solución	500 ml	Volumen requerido por el laboratorio para determinación de arsénico en soluciones acuosas por absorción atómica.

Para llevar a cabo los experimentos, se preparó una solución con una concentración de arsénico de 0.1 ppm utilizando agua destilada y arsenato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El pH de la solución fue ajustado con ácido clorhídrico.

Posteriormente en un Erlenmeyer, 500 ml de la solución se pusieron en contacto con la biomasa, a temperatura y velocidad de agitación constante durante el tiempo preestablecido para el

proceso (Ver **Imagen 3**).

Imagen 3. Pruebas de adsorción.



Una vez concluido el experimento, la solución fue filtrada al vacío. La fase líquida fue almacenada en envase plástico color ámbar y se envió a análisis por adsorción atómica. La fase sólida fue secada a temperatura ambiente durante 2 días y almacenada en bolsas herméticas en la nevera para su posterior disposición final (Ver **Imagen 4**).

A partir de la concentración inicial de arsénico en la solución, y de la concentración remanente detectada en la fase líquida, se calculó el porcentaje de metal adsorbido sobre la biomasa. Los datos fueron ajustados a un modelo y analizados estadísticamente

Imagen 4. Fase líquida y fase sólida resultantes del proceso de bioadsorción.



Disposición final de los residuos

Se empleó la técnica de solidificación/estabilización con cemento Portland, con el fin de encapsular la biomasa contaminada con Arsénico.

El procedimiento consistió en preparar un cilindro de concreto; para ello, se utilizó grava, cemento tipo Portland y arena. Una primera capa de la mezcla se cargó al molde, seguida de la biomasa contaminada y se selló con el resto del concreto. La preparación fue luego agitada con una varilla metálica para evitar la formación de burbujas de aire. Después de 24 horas en reposo, el molde fue retirado. Finalmente, el cilindro fue puesto a fraguar durante 28 días.

Una vez cumplido el tiempo de fraguado, se procedió a realizar una prueba de lixiviación. Para ello se preparó una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico en proporción 60/40 respectivamente en un litro de agua destilada, a pH 4.

Luego, se trituró el cilindro de concreto, y se tomaron aleatoriamente 12 gramos para ponerlos en contacto con 250 ml de la solución, en un Erlenmeyer a agitación constante durante 24 horas. La solución final fue filtrada y la fase líquida se envió a análisis por adsorción atómica.

3. RESULTADOS

Para las condiciones de operación estudiadas, se lograron porcentajes de adsorción de arsénico entre 9,6 y 57,5%. El mayor porcentaje de adsorción se observó en el valor más alto del diámetro de partícula, y los valores más bajos de la relación masa de biomasa/volumen de solución y del tiempo de contacto.

Estos resultados indican que tiempos de contacto de 1 h son suficientes para lograr buenos porcentajes de adsorción

(56.7%, 44%).

El análisis de varianza (ANOVA) de los datos experimentales indicó que en la región de condiciones explorada, no hay efecto principal del diámetro de partícula (A) sobre el porcentaje de Arsénico adsorbido. Mientras que la relación masa de biomasa /volumen solución (B) y el tiempo de contacto (C) si muestran un efecto significativo, al igual que las interacción entre las tres variables estudiadas (Ver **Tabla 4**).

Tabla 4 Análisis de varianza de datos de adsorción de Arsénico sobre pulpa de café.

Fuente de variación	SS	df	MS	Fo
A	69,3056	1	69,306	2,28
B	213,8906	1	213,891	7,05
C	1374,5556	1	1374,556	45,32
AB	1019,2056	1	1019,206	33,60
AC	708,8906	1	708,891	23,37
BC	730,3506	1	730,351	24,08
ABC	185,6406	1	185,641	6,12
Curvatura	17,9551	1	17,955	0,59
Error	333,6550	11	30,332	
Total	4653,4495	19		

Los resultados obtenidos concuerda con los hallazgos de otros investigadores quienes afirman que el tamaño de partícula no tiene ningún efecto sobre la bioadsorción del metal, y que si depende de otras variables tales como la concentración del adsorbente, el pH, la concentración de iones metálicos, la temperatura (Azouaou et al, 2010) y la velocidad de agitación en el tiempo de equilibrio (Imessaoudene et al, 2013).

Así mismo, del ANOVA se determinó el

modelo descrito por la **Ecuación 1**, con un coeficiente de correlación, R^2 , de 0,93. El modelo permite predecir el porcentaje de remoción de Arsénico en función de las variables estudiadas.

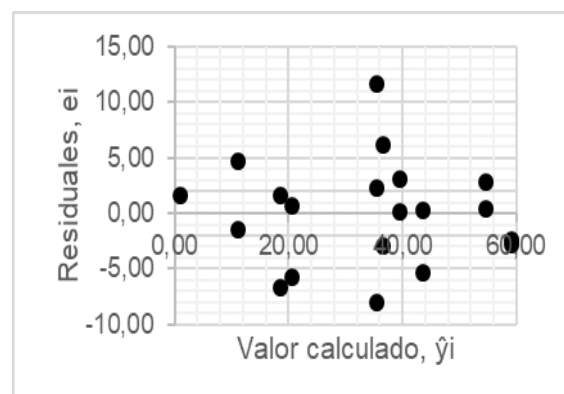
$$\hat{y} = 35,4550 - (3,6563 * X_2) - (9,2688 * X_3) + (7,9813 * X_1X_2) - (6,6563 * X_1X_3) - (6,7563 * X_2X_3) + (3,4063 * X_1X_2X_3)$$

Donde las X_i corresponden a las variables parametrizadas,

- X_1 : Diámetro de partícula (mm)
- X_2 : Relación Biomasa / Volumen (g/L)
- X_3 : Tiempo (horas)
- \hat{y} : Porcentaje de arsénico adsorbido (%)

En la Gráfica 1 se presentan los residuales e_i entre los valores de porcentaje de adsorción experimentales, y los predichos por el modelo, \hat{y}_i . El comportamiento de los datos demostró que estos no se encuentran normalmente distribuidos.

Gráfica 1. Residuales Vs porcentaje de adsorción de arsénico predicho con el modelo.



4. CONCLUSIONES

Los resultados demostraron que la pulpa de café tiene una buena capacidad de adsorción de arsénico en solución acuosa, destacando su potencial uso para tratamientos de efluentes contaminados con este metal.

El estudio permitió establecer que para el rango de valores de las variables estudiado, el diámetro de partícula no tiene un efecto significativo sobre el proceso de adsorción. Mientras que la relación masa de biomasa/volumen de solución y el tiempo de contacto si afectan de manera inversa el proceso.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen:

A la oficina de investigaciones y desarrollo científico de la Universidad del Tolima por la financiación del proyecto de investigación del Grupo interdisciplinario en fruticultura tropical código 30130517.

Al laboratorio de Postcosecha de la Universidad del Tolima por facilitar el espacio y los equipos para desarrollar los experimentos del proyecto.

6. BIBLIOGRAFIA

I. Acosta, I., López, V., Coronado, E., Cárdenas, J. F., & Martínez, V. M. (2010). Remoción de Cromo (VI) por la biomasa de la cascara de Tamarindo, (Tamarindus

indica). *Revista de Biotecnología y Bioingeniería*, 14(3), 11-23.

- II. Acosta-Rodríguez, I., Martínez-Pérez, R., Cárdenas-González, J.F., Moctezuma-Zárate, M.D., Martínez-Juárez, V.M. (2012a). Hexavalent Chromium Removal by Litchi chinensis Sonn Peel. *American Journal of Biochemistry & Biotechnology*, 8(1):7-13.
- III. Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 126-134.
- IV. Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Matschullat, J., Mukherjee, A. B., & Bhattacharya, P. (2009). Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Editorial Taylor & Francis Group.UK.
- V. Driehaus, W. (2005). Technologies for arsenic removal from potable water. *Natural Arsenic in Groundwater, Occurrence, Remediation and Management*, 189-203.
- VI. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia –FNC-. (2014a). La política cafetera 2010-2014. Bogotá: FNC.
- VII. Galindo, G., et al. (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento.pp.25.}
- VIII. Iliná A., Martínez-Hernández J. L., Segura-Ceniceros E. P., Villarreal-Sánchez J. A. y Gregorio-Jáuregui K. M. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Rev. Int. Contam. Ambient* Vol.25 No. 4.
- IX. Imessaoudene, D., Hanini, S., & Bouzidi, A. (2013). Biosorption of strontium from aqueous solutions onto spent coffee

- grounds. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2), 893-902.
- X. Malik, A. H., Khan, Z. M., Mahmood, Q., Nasreen, S., & Bhatti, Z. A. (2009). Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of hazardous materials*, 168(1), 1-12.
- XI. Morales, J., et al. (2016). Análisis desde la perspectiva de amenazas sociambientales de una mina de oro a cielo abierto: caso de estudio la colosa, cajamarca (tolima).pp. 43-44.
- XII. OMS. (2012). Arsénico. Obtenido de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>
- XIII. Pérez, G. (2005). Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados: Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Tesis de Doctorado - Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 378 p. Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 122-131.
- XIV. Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). *Arsenic pollution: a global synthesis* (Vol. 28). John Wiley & Sons.
- XV. Ravenscroft, P. (2007). Predicting the global extent of arsenic pollution of groundwater and its potential impact on human health. *Unpublished report prepared for UNICEF, December*.
- XVI. Rodríguez, I. A., González, J. C., & Juárez, V. M. (2012). El uso de diferentes biomasas para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados. *Ide@s CONCYTEG*, 7(85), 911-922.
- XVII. UPME. (2015). Contrato interadministrativo ggc 223, (upme) ci-002-2015 ministerio de minas y energía - unidad de planeación minero energético y universidad de córdoba. P. 372-375.
- XVIII. World Health Organization (WHO). (2011) Arsenic in drinking water. Background for document for development of WHO Guidelines for Drinkingwater Quality. Geneva, Switzerland.

RUMBO 20.30.



26
NOV

29
NOV

CONAMA 2018
CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE