

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN DE CROMO VI SOBRE RESIDUOS DE CAFÉ DE SOLUCIONES ACUOSAS

Luis Ángel Pérez Sandoval^a, Beatriz Eugenia Rubio Campos ^{b*}, Edilberto Murrieta Luna ^c, Nallely Yunuen Rubio Campos ^b, Iris Violeta Hernández Cervantes ^d

^a División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.

^b Escuela Nivel Medio Superior de Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Alameda s/n, Guanajuato, Gto., 36000, México. be.rubiocampos@ugto.mx

^c Universidad Politécnica de Juventino Rosas, Departamento de Ingeniería en Plásticos, Santa Cruz de Juventino Rosas, Gto., C.P. 38400, México

División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Departamento de Química, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.

Resumen

La adsorción es uno de los procesos que se pueden emplear en las industrias para reducir la presencia de contaminantes en sus efluentes, como el Cr(VI). El uso de residuos sólidos agroindustriales ha sido investigado, mostrando alta eficiencia en la eliminación de estos compuestos. Para entender el comportamiento del proceso de adsorción de contaminantes se requieren modelos de equilibrio entre el adsorbato-adsorbente. El propósito de este trabajo fue evaluar la capacidad de remover iones cromo empleando residuo de café mediante el proceso de adsorción. Se determinó el punto de carga cero del material cuyo valor fue de 5.88, lo que indica que existen sitios activos con carga positiva cuando el pH del medio es menor a este valor. Se evaluó el equilibrio adsorción del residuo de café para un tamaño de partícula 0.25 mm, temperatura de 25°C a pH 2, 4 y 6. Los modelos de Langmuir y Freundlich fueron seleccionados para el ajuste de los datos experimentales por medio de regresión no lineal, considerando los criterios de coeficiente de determinación y suma de los errores cuadráticos para la validación de dichos modelos. El modelo de Langmuir presentó el mejor ajuste a las isotermas obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 79.84 mg/g a pH 2, esto indica que la adsorción ocurre en una monocapa de la

superficie homogénea del material sobre los sitios activos sin que exista interacción entre las moléculas adsorbidas. Los resultados obtenidos indican que este material es una alternativa de bajo costo y disponible para remover el ion metálico en condiciones ácidas.

Palabras clave: Cr(VI); isoterma de adsorción; punto de carga cero; adsorbente.

STUDY OF CHROMIUM VI ADSORPTION BEHAVIOR ONTO SPENT COFFEE WASTE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

Adsorption is one of the processes that can be employed in industry to reduce the presence of contaminants in effluents such as Cr(VI). The use of agro-industrial solid waste has been investigated, demonstrating high efficiency in the removal of such compounds. To understand the behavior of this process, adsorbate–adsorbent interactions are required. The purpose of this work was to evaluate the ability of coffee residue to remove chromium ions through adsorption. The point of zero charge of the material was determined to be 5.88, indicating the presence of positively charged active sites when the pH of the medium is below this value. The adsorption equilibrium of coffee waste spent was evaluated using a particle size of 0.25 mm at 25 °C and at pH levels of 2, 4 and 6. The Langmuir and Freundlich models were selected to fit the experimental data using nonlinear regression, and model validation was based on the coefficient of determination (R^2) and the sum of squared errors (SSE). The Langmuir model provided the best fit to the isotherms, with a maximum adsorption capacity of 79.84 mg/g at pH 2. This suggests that adsorption occurs as a monolayer on a homogeneous surface of the material over the active sites, without interaction between the adsorbed molecules. The results indicate that this material represents a low-cost and readily available alternative for the removal of metal ions under acidic conditions.

Keywords: chromium VI; adsorption isotherm; point of zero charge; adsorbent.

1. Introducción

La contaminación del agua por metales pesados puede provocar graves problemas a los seres vivos y alterar el equilibrio ecológico (Dawod y col., 2020). Éstos ingresan a las fuentes de agua a través de diversas actividades industriales como la galvanoplastia, la producción de baterías, los fertilizantes, la minería y los productos químicos (Kakavandi y col., 2014). Por ejemplo, la exposición y el trabajo en entornos que contienen cromo (Cr(VI)), níquel (Ni(II)) y cadmio (Cd(II)) son causas importantes de cáncer de pulmón, nasal y de piel (Kakavandi y col. 2014). En particular, el Cr(VI) ha sido clasificado como carcinógeno por organizaciones ambientales y de salud como la EPA y la OMS, con una concentración máxima permitida en agua potable de 50 mg/L (Nezami y col., 2023). Por lo que, la investigación sobre el tratamiento de Cr(VI) en soluciones acuosas ha sido un tema de gran importancia. Se han estudiado numerosos métodos fisicoquímicos para el tratamiento de Cr(VI) en agua como la electrocoagulación, complejación, nanofiltración, y adsorción. Entre los métodos fisicoquímicos mencionados, la adsorción presenta varias ventajas como la

simplicidad de ejecución, alta eficiencia y bajo costo de inversión (Ajiboye, 2021).

El uso de residuos agroindustriales son una alternativa sostenible y de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales. En la actualidad, uno de los usos de los desechos es la borra del café, es una biomasa para la remoción de metales pesados de desechos industriales, soluciones acuosas, entre otros.

Estudios previos han demostrado que el residuo de café sin modificación química es capaz de remover iones Cr(VI) de soluciones acuosas (Rubio-Campos y col., 2024).

En este estudio se presenta la evaluación de la capacidad para remover el Cr(VI) de soluciones acuosas, utilizando el residuo de café recolectado de una casa habitación por medio del efecto del pH, manteniendo constantes el tamaño de partícula y temperatura. Así como, determinar la capacidad máxima de adsorción mediante el ajuste de datos experimentales a los modelos de equilibrio no lineales: Langmuir (Mondal y col., 2019) y Freundlich (Swantomo y col., 2020).



2. Modelos de isotermas de adsorción

En términos prácticos, el equilibrio de adsorción se refleja en la isoterma de adsorción, que describe la relación entre la concentración de adsorbato en la fase líquida y la cantidad adsorbida en el sólido a una temperatura constante. Los modelos de equilibrio más comunes utilizados para comprender el mecanismo de adsorción de metales pesados, incluyen los modelos de isoterma de Langmuir, Temkin, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich y Redlich-Peterson (Wahid y col., 2022). Los modelos que se abordan en este trabajo son: Langmuir y Freundlich.

2.1 Isoterma de Langmuir

La acumulación de iones metálicos se produce en sitios activos localizados discretos y limitados en las superficies adsorbentes, los cuales son de naturaleza homogénea y conduce a que ocurra adsorción en monocapa (Bayuo, 2021). La ecuación que representa este modelo es:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

donde K_L representa la entalpía de adsorción, q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio,

q_m la capacidad máxima de adsorción y C_e la concentración en el equilibrio

2.2 Isoterma de Freundlich

La adsorción de metales pesados ocurre en la superficie heterogénea del adsorbente, favoreciendo una adsorción en múltiples capas conforme aumenta la concentración de iones metálicos. La heterogeneidad de la superficie se evalúa mediante el parámetro $1/n$ de la isoterma de Freundlich, donde valores menores indican mayor heterogeneidad. Cuando $n > 1$, la adsorción multicapa se ve favorecida, reflejando la presencia de interacciones secundarias entre las capas adsorbidas, (Wahid y col., 2021).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde K_F es la capacidad de adsorción y n la intensidad de adsorción (Bayuo, 2021).

3. Metodología

3.1. Preparación del material

La materia prima se obtuvo de la recolección de residuos de café gastado de una casa habitación de la ciudad de Guanajuato, a la cual se le realizó una adecuación por medio de un lavado con agua para retirar impurezas

y disminuir el color en el filtrado. La muestra se dejó secar en un horno a 60°C durante 24 h. Se tamizó para obtener el tamaño de partícula de 0.25 mm, ya que estudios previos han demostrado que este tamaño remueve porcentajes del 95 al 97%, (Rubio-Campos y col., 2024).

3.2 Determinación del Punto de carga cero

Se tomaron 50 mL de agua destilada y se colocaron en matraces Erlenmeyer de 100 mL, ajustando el pH de cada solución entre 2 y 11 unidades, adicionando las cantidades necesarias de ácido clorhídrico (HCl) 0.1M e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1M. A estas soluciones se añadió 0.5 g de muestra de residuo de café y transcurridos 48 h bajo agitación y temperatura ambiente, se procedió a medir el valor del pH final.

3.3 Isotermas de adsorción

Se prepararon soluciones de cromo VI a concentraciones de 10, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm a partir de un estándar de 1000 ppm marca Sigma-Aldrich. Cada punto de la isoterma de adsorción se realizó pesando 0.25 ± 0.001 g de residuo de café con tamaño de partícula de 0.25 mm en tubos Corning, a los cuales se les adicionaron 40 mL de la

respectiva solución de cromo VI a las concentraciones indicadas anteriormente.

El pH de las soluciones se ajustó a 2 cada 24 h para mantenerlo constante, agregando diferentes volúmenes de soluciones de ácido nítrico (HNO₃) 0.1M e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1M. Regulado el pH, se colocaron tubos en una gradilla y se introdujeron en baño de agua a temperatura constante de 25°C durante 5 días (Figura 1). Se repitió el procedimiento para pH 4 y 6. Posteriormente se interrumpió la reacción y se filtró la solución la cual fue analizada para determinar el contenido de Cr(VI) por Espectrofotometría UV-visible empleando la técnica de difenilcarbazida a una longitud de onda de 540 nm (Skoog y col., 2013). Los datos obtenidos fueron analizados matemáticamente ajustando a los modelos no lineales de Langmuir y Freundlich.

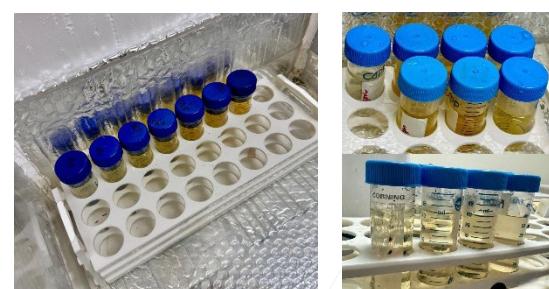


Figura 1. Isoterma de adsorción experimental, 25°C.

Cabe señalar que con la finalidad de encontrar el modelo de mejor ajuste a los datos experimentales se consideraron los errores estadísticos suma de los errores cuadráticos (SSE) y coeficiente de determinación (R^2), descritos por las ecuaciones (3) y (4), (Tan y Hameed, 2017):

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,calc\ mod})^2 \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,calc\ mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{prom})^2} \quad (4)$$

Donde $y_{i,exp}$ son los valores obtenidos experimentalmente, $y_{i,calc\ mod}$ son los valores calculados por la ecuación que representa cada modelo y y_{prom} el promedio de las observaciones.

4. Resultados

4.1 Punto de Carga Cero

Cuando se evalúa el PCC, lo que se pretende es entender el comportamiento del material para determinar el número de cargas positivas y negativas dependientes del pH. Así como, señalar el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza

aniónica o catiónica. La determinación del punto de carga cero se muestra en la Figura 2.

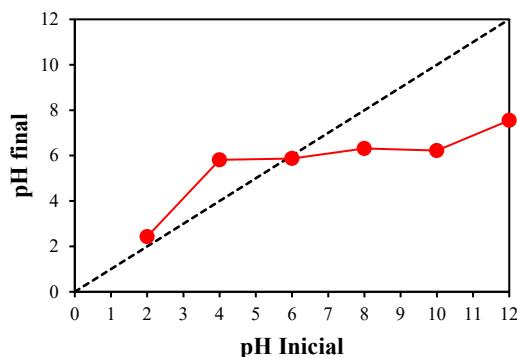


Figura 2. Punto de carga cero para el residuo de café.

En la figura 2 se puede apreciar que para el material adsorbente el valor corresponde a 5.88, lo que indica una predominancia de cargas positivas en la superficie cuando el pH del medio es menor a este valor.

4.2 Isotermas de adsorción

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich en su forma no lineal. En la Figura 3a y Figura 3b se puede observar que los datos experimentales se ajustan al modelo de Langmuir, obteniéndose capacidades máximas de adsorción de 79.84 mg/g y 74.18 mg/g, respectivamente. Esto sugiere la adsorción del ion metálico en la monocapa sobre la superficie homogénea con un número

finito de sitios activos en donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

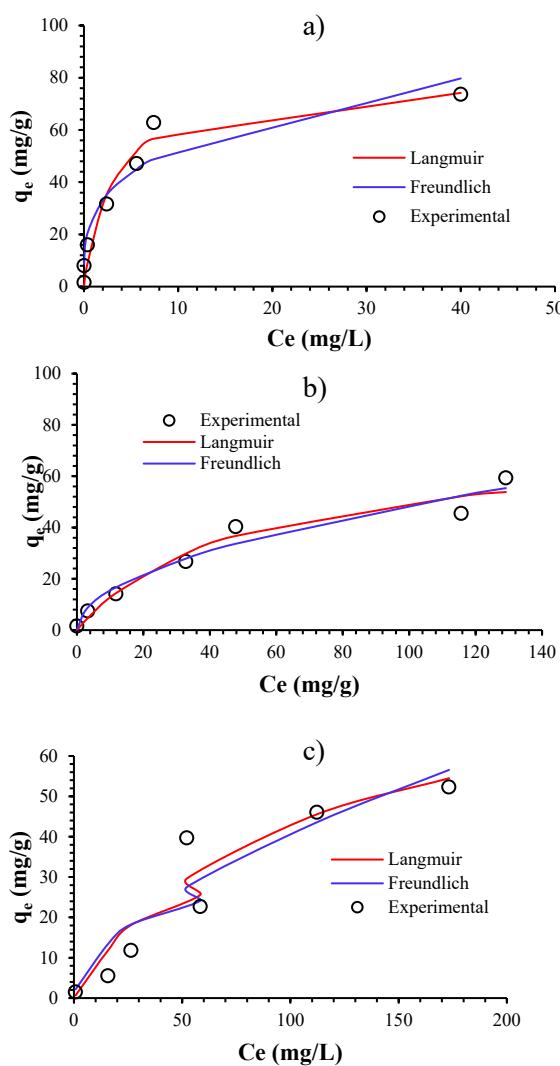


Figura 3. Isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café y para modelos Langmuir y Freundlich, temperatura 25 °C, agitación de 280 rpm y tamaño de partícula 0.25 mm. a) pH 2, b) pH 4 y c) pH 6.

En el gráfico de la Figura 3c los datos experimentales se puede observar que los valores experimentales están muy dispersos,

por lo cual no se ajustan a ninguno de los modelos estudiados

A partir de los modelos estudiados, se determinaron los parámetros de Langmuir y Freundlich, los cuales se encuentran reportados en la Tabla 1.

Como se puede mostrar los valores de capacidad máxima de adsorción se alcanza al pH 2 de la solución de cromo VI, con un coeficiente de determinación de 0.987 y suma de errores cuadráticos de 181. Esto describe un proceso que se favorece cuando el material adsorbente posee sitios activos positivos.

Tabla 1. Parámetros para los modelos de isotermas Langmuir y Freundlich, 0.25 g de residuo de café, pH de 2 tamaño de partícula 0.25 mm.

Modelo de Langmuir			
pH	2	4	6
q _{máx} (mg/g)	79.84	74.18	85.34
KL	0.329	0.0204	0.0102
SSE	181.00	107.00	186.00
R ²	0.987	0.987	0.976

Modelo de Freundlich			
pH	2	4	6
Kd	27.18	4.85	2.56
n	3.43	1.99	1.66
SSE	330.72	119.18	278.94
R ²	0.976	0.987	0.964

5. Conclusiones

En esta investigación se determinó el punto de carga cero del residuo de café. Para analizar el equilibrio de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café, se emplearon los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Se demostró que las constantes resultaron útiles para la evaluación de la capacidad de adsorción y el ajuste a los modelos mencionados permitieron determinar la factibilidad de adsorción.

Los estudios de isoterma mostraron que los datos experimentales se ajustan al modelo de isoterma de Langmuir con factores de correlación del 97-99.8% para los valores de pH estudiados.

Finalmente, el estudio mostró que este material sin modificación química puede ser utilizado como adsorbe eficiente para la remoción de iones Cr(VI) como alternativa sostenible y bajo costo.

Referencias bibliográficas

Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., Onwudiwe, D. C. (2021). Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: a review. *Chemosphere*, 262, 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>

Bayuo J., (2021). An extensive review on chromium (vi) removal using natural and agricultural wastes materials as alternative biosorbents. *Journal of Environmental Health Sciense and Engineering* 19(1), 1193–1207.

<https://doi.org/10.1007/s40201-021-00641-w>

Dawodu, F. A., Akpan, B. M., Akpomie, K. G. (2020). Sequestered capture and desorption of hexavalent chromium from solution and textile wastewater onto low cost Heinsia crinita seed coat biomass. *Applied Water Science*, 10(1), 36.

<http://dx.doi.org/10.1007/s13201-019-1114-6>

Kakavandi, B., Kalantary, R.R., Farzadkia, M., Mahvi, A. H., Esrafili, A., Azari, A., Yari, A.R., Javid, A.B. (2014) Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 115. <https://doi.org/10.1186/s40201-014-0115-5>

Mondal, M., Mukherjee, R., Inha, A, Sarkar, S. , De, S. (2019). Removal of cyanide from steel plant effluent using coke breeze, a waste

product of steel industry. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 135-143.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.013>

Nezami, S., Ghaemi, A., Yousefi, T. (2023). Application of titanium carbide/nitride (MXene)-based NPs in adsorption of radionuclides and heavy metal ions for wastewater remediation: a review. *Case Studies in Chemical Environmental and Engineering*, 7, (1–22).

<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100326>

Rubio Campos, N. Y., Pérez Rodríguez, R. Y., Hernández Barrera, L., Rodríguez Díaz, V. L., Novelo Esquivel, T. A., Nieto Escoto, S., Zavala Lugo, F. J. (2024). Estudio termodinámico para la remoción de metales pesados empleando materiales de origen agroindustrial. *Jóvenes en la Ciencia*, 28, 1-11. <https://doi.org/10.15174/jc.2024.4442>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Principios de análisis instrumental (6.^a ed.). Cengage Learning.

Swantomo, D., Faturrahman, I. R., Basuki, K. T., & Wongsawaeng, D. (2020). Chitosan-polyacrylamide graft copolymers prepared with gamma irradiation for gold cyanide

adsorption. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59(12), 1284–1291

<https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1738469>

Tan, K.L., Hameed, B.H., (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>

Wahid, S.N., Maharaj, R., Boodlal, D., Smith JV (2022). The adsorption of phenol on granular activated carbon prepared from waste coconut shell in Trinidad. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 41(1), 13729.

<https://doi.org/10.1002/ep.13729>