



Universidad
Católica del Norte

N°10
2020

Programa de Mejoramiento
Institucional en Recursos Hídricos

BOLETÍN VIGILANCIA TECNOLÓGICA

**APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS ORGÁNICOS PARA LA
REMOCIÓN DE METALES PESADOS DESDE AGUAS
CONTAMINADAS**



Dirección de Innovación y
Transferencia Tecnológica

Vigilancia Tecnológica ¿Qué es?



La vigilancia tecnológica (VT) es una de las herramientas de los sistemas de Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación (I+D+i), esta herramienta de manera sistemática detecta, analiza, difunde, comunica y explota las informaciones técnicas útiles para la organización, su propósito es alertar sobre las innovaciones científicas y técnicas susceptibles de crear oportunidades y amenazas para la misma. (UNE 166006 EX, 2006).

A nivel mundial la VT es una herramienta muy utilizada por organizaciones independientes, privadas y/o estatales que dentro de su funcionamiento tengan integrado un sistema de gestión I+D+i y/o realicen proyectos de I+D+i.

Programa de Mejoramiento Institucional en Recursos Hídricos UCN 1795

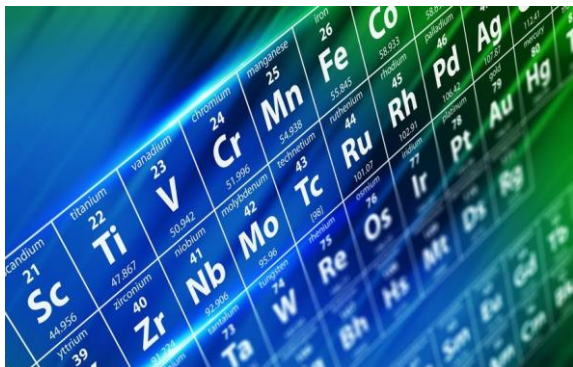
El Programa de Mejoramiento Institucional PMI en Recursos Hídricos 1795 busca dar continuidad y sustentabilidad en el tiempo a los Programas priorizados por el PMI UCN1302, consolidando competencias y capacidades en torno a un recurso estratégico, como lo es el recurso hídrico en la Región de Antofagasta.

La propuesta de trabajo se orienta a fortalecer la articulación académica y la vinculación con el medio, trabajando articuladamente con la industria y los servicios públicos, con la finalidad de fortalecer las líneas de investigación en recursos hídricos, a través del desarrollo de I+D+i y la formación de cursos de capacitación y postgrado.

Índice de Contenidos

- Introducción.....3
- Publicaciones Científicas.....5
- Patentes.....8
- Patentes en Chile.....13
- Referencias.....14

Metales pesados



A lo largo del tiempo el término metales pesados ha sido usado en diversas áreas, en literatura científica e incluso en la legislación. Estos elementos constituyen un grupo heterogéneo de metales que poseen una amplia variedad de propiedades químicas y funciones biológicas. Al presente, no existe una única definición de metales pesados (Hübner et al. 2010), por ejemplo algunos autores lo definen como metales con una densidad $> 4.5 \text{ Kg/dm}^3$ (Beier) (Beier 1994), $> 5 \text{ g/cm}^3$ (Nies) (Nies 1999), $> 6 \text{ g/cm}^3$ (Alloway y Ayres) (Ayres 1996), $> 7 \text{ g/cm}^3$ (Bjerrum) (Bjerrum 1936). Por otro lado, Deffus en 2002 enlista 40 diferentes definiciones basadas en sus diferentes densidades (desde 3.5 a 7 g/cm^3), y también en su masa atómica relativa (desde 23 a 40), por lo tanto el número de elementos considerados metales pesados varía de estudio en estudio (Duffus 2002).

Los metales pesados pueden llegar a los cuerpos de agua por contribuciones naturales y/o antropogénicas. Algunos de ellos son minerales esenciales para funciones fisiológicas y bioquímicas, sin embargo, otros son tóxicos incluso cuando se ingieren en pequeñas cantidades, tales como plomo, cromo, arsénico y mercurio, entre otros (Dyjak 2017). Dependiendo de su composición, estos metales pueden viajar a través de la cadena trófica llegando a bioacumularse causando diversas afecciones a la salud de la población, tal como se ha reportado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Salud 2019). Por lo tanto, su presencia en aguas residuales y en aguas superficiales se ha convertido en una problemática medioambiental severa.

A la fecha, los investigadores han puesto sus esfuerzos en desarrollar nuevas y mejores técnicas para remover tales metales debido a su alta toxicidad, desde tratamientos físicos, químicos y biológicos, tales como precipitación química, intercambio iónico, oxidación química, reducción, ósmosis inversa, ultrafiltración, electrodiálisis, adsorción y bioadsorción. De éstos, adsorción y bioadsorción son los métodos más eficientes en comparación a las otras técnicas, ya que no se requiere de mucha cantidad de adsorbente, son más accesibles en términos económicos, amigables con el medio ambiente y con una alta disponibilidad (Renu et al. 2017).

Existen diversos bioadsorbentes que han sido utilizados principalmente para remover metales pesados, estos bioadsorbentes han sido revisados previamente por (Renu et al. 2017). Tales como cáscaras de granos de arroz, los cuales están compuestos principalmente de 32% de celulosa, 21% de lignina, 21% de hemicelulosa, y el resto de cenizas de minerales. Estas cáscaras son de un material que no es soluble en agua y poseen una estructura granular químicamente estable.

Metales pesados

Otro ejemplo de bioadsorbente son los residuos de cañas de azúcar, cuya composición es 50% de celulosa, 27% poliosas y 23% de lignina. Debido a esta composición química alta en polímeros, los residuos de cañas de azúcar son ricos en grupos hidroxilos y fenólicos, los cuales podrían ser eventualmente modificados químicamente para mejorar la capacidad de adsorción de tales residuos (Renu et al. 2017). Residuos de salvado de trigo también han sido probados para ser utilizados como bioadsorbentes en la remoción de metales pesados. Estudios relacionados indicaron que este material es económicamente viable y biodegradable, y por su alto contenido de diversos grupos funcionales orgánicos tales como metoxi, hidroxil y carbonil fenólico, lo hacen un buen bioadsorbente. Su capacidad máxima de adsorción es cercana a 93mg/g alcanzando un máximo de remoción del 89% (Singh et al. 2009). Un ejemplo adicional son las cáscaras de maní que pudieron remover plomo, manganeso, níquel y cobalto de aguas residuales. Los resultados indicaron que la mayor eficiencia en remoción fue lograda con Pb, Fe, Cr, CN, Cu, Cd, Mn, Zn, Co y Ni con una eficiencia del 100%, 95%, 56%, 51%, 45%, 41%, 38%, 30% y 24%, respectivamente (Abdelfattah et al. 2016).

Se realizó un análisis de las publicaciones científicas desde 2016 a 2019, utilizando la plataforma Scopus de Elsevier. Se encontraron alrededor 1752 publicaciones científicas en este periodo (Figura 1). El interés en este tema ha ido en aumento con el paso de los años, destacándose sobre un promedio anual de 438 publicaciones, por otra parte, en 2017 disminuyeron levemente estas publicaciones siendo el valor más bajo (362 publicaciones) en todo el periodo estudiado.

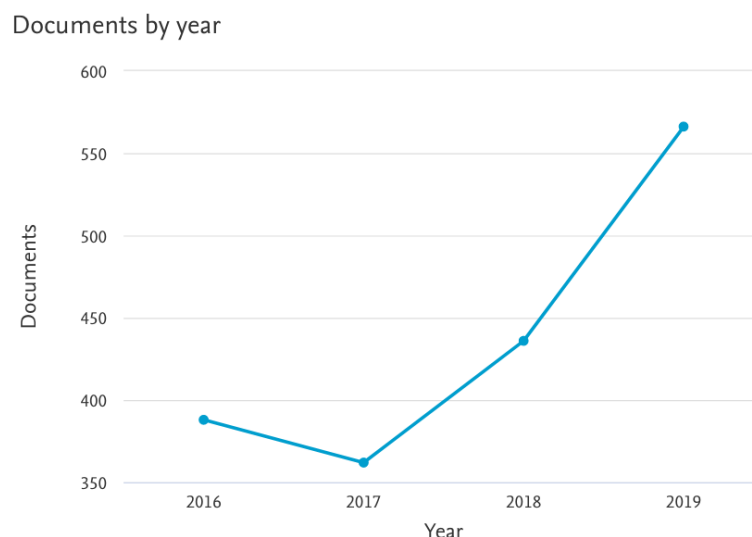


Figura 1. Número de publicaciones por año relacionadas con la remoción de metales pesados utilizando bioadsorbentes

Las revistas del área de las ciencias ambientales presentaron la mayor cantidad de estudios, de las cuales se destacan “Desalination and water treatment” con 162 artículos,

“Environmental science and pollution research” con 50 artículos, “Rsc advances” con 46 artículos, “journal of environmental chemical engineering” con 38 artículos y “journal of environmental managment” con 37 artículos, el resto se divide en otros ámbitos interdisciplinarios (Figura 2).

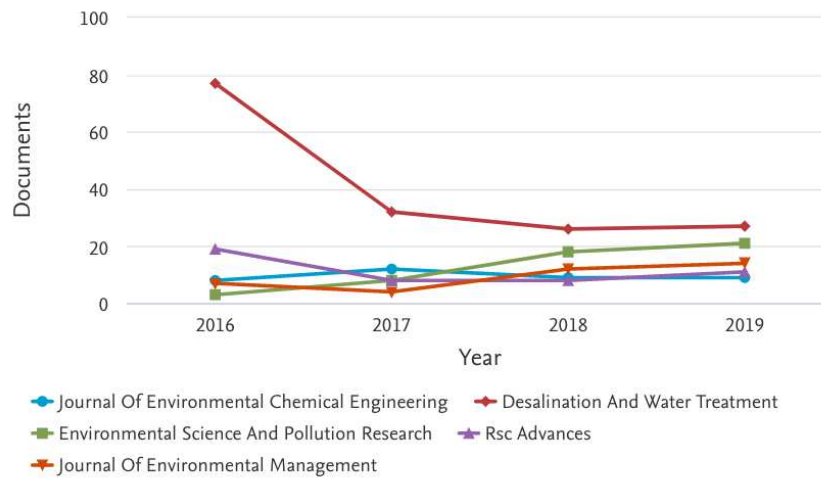


Figura 2. Revistas con mayores publicaciones en temas relacionados con el uso de bioadsorbente para la remoción de metales pesados desde aguas residuales y soluciones acuosas.

A continuación, este boletín entrega información seleccionada de los últimos 4 años de publicaciones científicas y patentes relacionadas con el uso de bioadsorbentes para la remoción de metales pesados desde aguas residuales y soluciones acuosas.

Biosorción de metales pesados en aguas residuales industriales usando cáscaras de maní como un adsorbente eficiente y de bajo costo. (Abdelfattah et al. 2016)

En esta investigación, la factibilidad práctica de usar un adsorbente de bajo costo como las cáscaras de nueces molidas (CNM) para la remoción de diferentes iones de metales pesados, como Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} desde aguas industriales fue probado y el objetivo fue logrado. La evaluación de la capacidad de CNM como bioadsorbente de altas concentraciones de iones de metales pesados (100 mg/L) desde aguas residuales industriales reales fue realizado. El proceso "batch" se utilizó para obtener los parámetros de condiciones óptimas, tales como cantidad de bioadsorbente, valores de pH, tiempo de agitación y concentración de iones metálicos. Las condiciones óptimas para la remoción de iones metálicos usando CNM fueron pH 6, cantidad de adsorbente 5 g/L, 20 mg/L concentración de iones metálicos, y 3h de tiempo de agitación, aproximadamente. Por lo tanto, fue posible lograr una eficiencia alta de remoción de los siguientes metales en orden decreciente: Pb^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} . Ambos parámetros de adsorción de las isothermas de Langmuir y Freundlich fueron calculados, y se obtuvo que los datos experimentales se ajustaron bien a la ecuación de Langmuir. CNM fue utilizado para remover metales pesados desde aguas industriales, observando que la mas alta eficiencia de adsorción fue lograda con plomo seguido de Fe^{3+} , Cr^{3+} , CN^{-} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} con un porcentaje de remoción de 100%, 95%, 56%, 51%, 45%, 41%, 38%, 30% and 24%, respectivamente. (Leer artículo: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2016.10.007>).

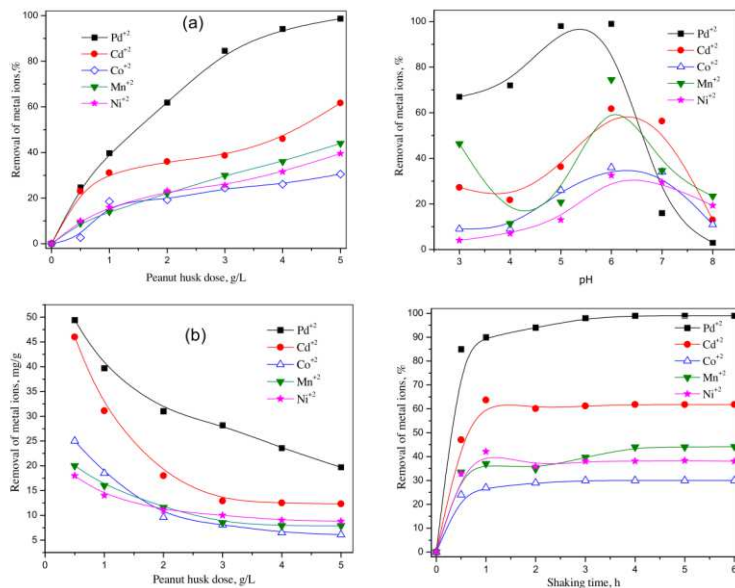


Figura 3. Efecto de parámetros físicos y químicos en la adsorción de metales pesados.

Un adsorbente de bajo costo hecho de cenizas volátiles para la remoción de mercurio desde aguas residuales industriales. (Attari et al. 2017)

al. 2017)

El mercurio es conocido como uno de los metales pesados más peligrosos. Una variedad de tecnologías para el tratamiento de aguas existen que proponen la remoción eficiente de mercurio. Sin embargo, estos podrían no ser muy prácticos en muchos países en desarrollo, debido a sus costos de implementación. Proponemos un método de bajo costo para remover mercurio basado en zeolitas sintetizadas Linde tipo A (LTA) proveniente desde cenizas volátiles (CFA-ZA). La efectividad de esta propuesta fue investigada a través de una solución de Hg(II) hecha usando una matriz de agua residual industrial. Los experimentos de adsorción fueron realizados en un sistema "batch" de 10 mL a temperatura ambiente y con un carbón activado de grado comercial usado como material de referencia en todos los experimentos de equilibrio. La eficiencia de remoción de mercurio promedio del CFA-ZA fue de 94% con 10 mg/L de concentración inicial siendo comparable con el carbón activado usado como referencia. Se observó que el CFA-ZA tuvo una gran afinidad con el Hg(II) en todas las soluciones examinadas. El proceso de adsorción se ajustó al modelo descrito por la isoterma de Freundlich. Todos los procesos de adsorción lograron el equilibrio a aproximadamente los 120 minutos. Los modelos cinéticos fueron desarrollados para el CFA-ZA con tres diferentes cantidades de adsorbentes 0.1, 0.5 y 1 g usando 10 mL de 10 mg/L de una solución de mercurio. Un modelo cinético de segundo orden representó exitosamente nuestros datos cinéticos. (Leer artículo completo: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.014>).

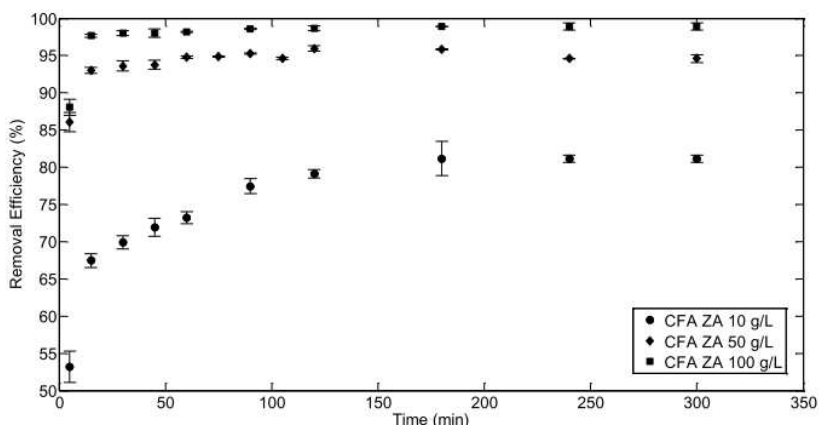


Figura 4. Eficiencia de remoción de Hg(II) en el tiempo.

Adsorción de Cu(II) usando adsorbentes de bajo costo y análisis de sus costos. (Gupta et al. 2018)

La presente investigación está relacionada con el potencial de adsorción de los residuos de caña de azúcar (SG), modificaciones ácidas de estos residuos (ASG), modificaciones básicas de SG (BSG) y carbón activado (AC) como adsorbentes para la remoción de Cu(II) desde efluentes sintéticos y aguas residuales industriales usando sistemas del tipo “batch”. La morfología superficial y la funcionalidad de la superficie de los adsorbentes fueron identificados usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), respectivamente. La influencia de los parámetros como concentración de Cu(II), pH y masa del adsorbente fueron optimizados por espectroscopía UV-Vis. La eficiencia de remoción de Cu(II) desde el efluente sintético usando AC, SG, ASG y BSG fue de 98.5%, 88.9%, 96.9% y 94.8%, respectivamente para una masa de adsorbente de 5g/L, concentración inicial de Cu(II) de 10mg/L y pH 5. La eficiencia de remoción de Cu(II) desde aguas residuales industriales fue de 83.5%, 62.5%, 81.4% y 71.8% para AC, SG, ASG y BSG, respectivamente, para una masa de adsorbente de 5g/L, concentración inicial de Cu(II) de 52.4 mg/L y pH entre 1.25 y 1.31. Se determinó que la eficiencia de remoción de Cu(II) desde efluentes sintéticos y desde aguas residuales industriales usando ASG es comparable con el AC. El costo de análisis mostró que AC es bastante costoso compara con los otros adsorbentes usados en este estudio. (Leer artículo completo: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.003>)

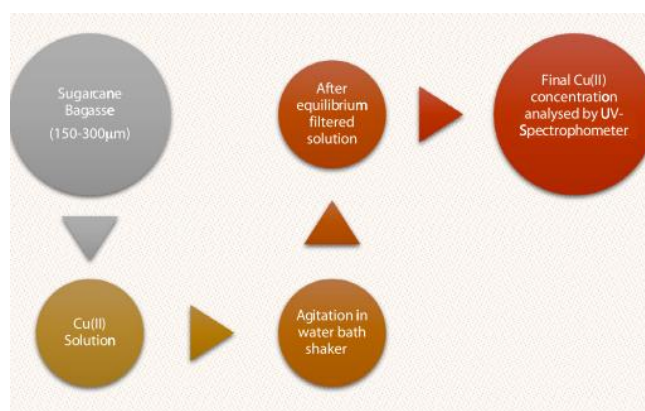


Figura 5. Resumen gráfico.

Patentes

La búsqueda de patentes sobre el uso de bioadsorbentes para la remoción de metales pesados desde aguas residuales y soluciones acuosas se ha realizado mediante la base de datos de la plataforma Lens.org, la cual abarca patentes de EEUU, China, Europa y Australia, entre otros. Se consideró las patentes otorgadas desde el año 2016 hasta 2019.

Patentes sobre el uso de bioadsorbentes para la remoción de metales pesados desde aguas residuales y soluciones acuosas.

Durante el periodo de tiempo analizado, los resultados obtenidos muestran que los solicitantes con mayor interés en el tema son EEUU con 7348 patentes otorgadas, le sigue WIPO con 1659, Australia con 1292 y Europa con 1112 patentes (Figura 6). Estas patentes han sido solicitadas por empresas e instituciones tales como; Semiconductor Energy Laboratory Co. Ltd, Xyleco Inc, Saudi Arabian Oil Company, Uop Llc, Exxonmobil Chemical Patents Inc, entre otros.

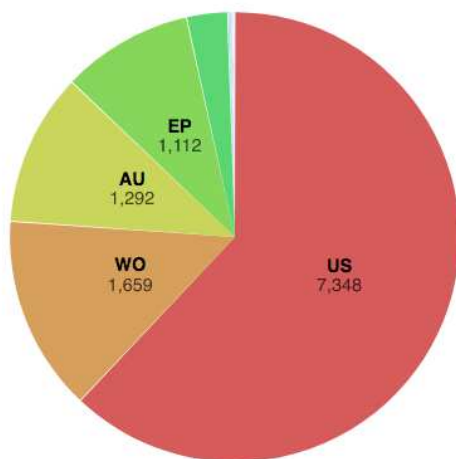


Figura 6. Número de patentes por solicitante sobre el uso de bioadsorbentes para la remoción de metales pesados desde aguas residuales y soluciones acuosas. (2016-2019)

Patentes

En la Figura 7 se observa que desde el año 2014 el otorgamiento de patentes ha ido en un constante aumento, siendo el peak el 2016. Este aumento considera alrededor de 30 solicitudes y publicaciones de patentes relacionadas con el aprovechamiento de residuos orgánicos para remover contaminates como metales pesados. a partir del 2018 se ve una disminución de patentes hasta 5, aproximadamente.



Figura 7. Distribución de patentes por años en el periodo 2006-2019

Patentes

Materiales de adsorción de bajo costo basados en lignina para el tratamiento de aguas.

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (11.01.2018)

Nº de solicitud/publicación de patente: WO/2018/007150

Materiales de adsorción basados en lignina para el tratamiento de fluidos contaminados, donde la lignina es un material de alto peso molecular, entrecruzada con residuos de lignina (A), que se preparó a partir de un pretratamiento de residuos lignocelulosico seguido por la remoción de una mayor parte de la celulosa y hemicelulosa y los residuos de lignina (A) son obtenidos desde cáscaras de trigo, residuos de caña de azúcar u otros residuos agrícolas. La invención trata del proceso de remoción de metales desde fluidos contaminados utilizando materiales de adsorción basados en lignina, y este proceso contempla los siguientes pasos: a) contacto del residuo de lignina (A) con los fluidos contaminados (B). b) separación del fluido tratado desde el residuo para obtener un fluido con menos cantidad de metales (C) y un residuo sólido que contiene metales (D). c) descarte del fluido con contenido de metal reducido (C) y d) descarte del residuo que contiene el metal (D). (Leer documento [completo](#))

Patentes

Material lignocelulósico extraído como un adsorbente y sus usos.

LAPPEENRANNAN - LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT. (04.10.2018)

Nº de solicitud/publicación de patente: WO/2018/178515

En la presente invención se provee con un método para remover contaminantes disueltos en una solución acuosa. La solución acuosa se pone en contacto con un adsorbente el cual esta compuesto de un material lignocelulósico, el cual ha sido sujeto a extracción para remover la hemicelulosa y/u otros componentes. (Leer documento [completo](#))

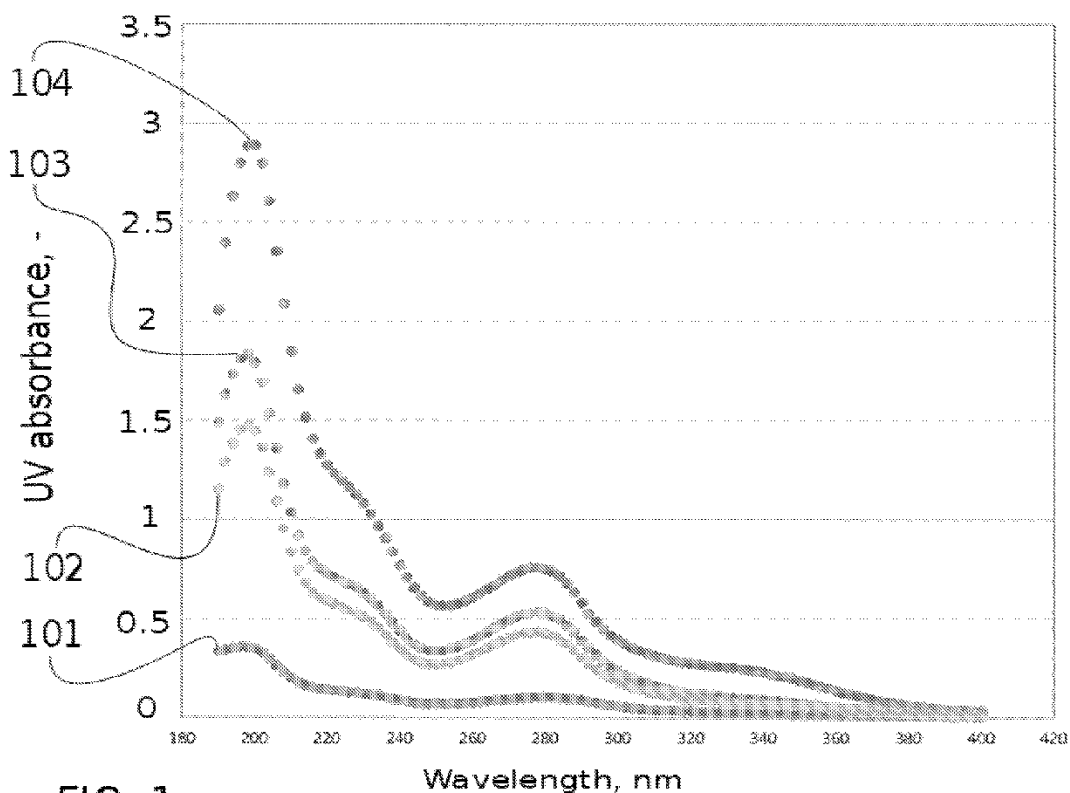


FIG. 1

Figura 7. Ilustración del efecto del aserrín en la absorbancia UV de líquidos acuosos que contengan varios contaminantes.

Patentes

Remoción de elementos desde cenizas de carbon.

University of Wyoming, Laramie, WY (US) (24.01.2017).

Nº de solicitud/publicación de patente: US 9550084 B2

Un método para remover elementos, incluyendo metales pesados, usando cenizas que resulta en la remoción de SO_x/NO_x desde gas usando $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ /trona. Una suspensión acuosa de cenizas y/o lixiviado de cenizas son tratadas con soluciones ferrosas, tales como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a un pH inicial ácido, y la precipitación de los iones ferrosos como secuestradores básicos de los elementos trazas. (Leer documento [completo](#))

	Removal %			
	F1	F2	F3	F4
Ag				
As	100.0	99.2	100.0	100.0
B	16.5	20.0	11.3	12.5
Ba	100.0	29.5	100.0	100.0
Be			100.0	
Cd				
Co	100.0	100.0	35.5	100.0
Cr	80.2	100.0	65.2	84.0
Cu	100.0	100.0	100.0	100.0
Mn				
Ni		100.0	100.0	
Pb				
Se	52.6	79.6	65.9	91.9
V	100.0	100.0	97.8	100.0
Zn	100.0	91.6	100.0	100.0

Figura 8. Remoción de metales utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como secuestrador a temperatura ambiente

Patentes en Chile

En el buscador de patentes del sitio web del Instituto Nacional de Propiedad Industrial INAPI (www.inapi.cl), no se encontraron patentes relacionadas con la remoción de metales pesados.

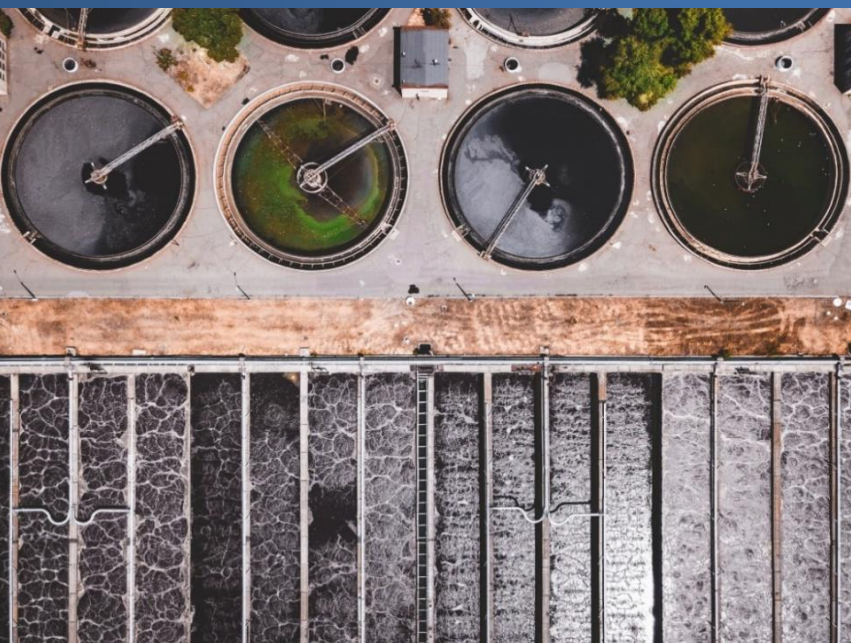
Referencias

- Abdelfattah I, Ismail AA, Sayed F Al, et al (2016) Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environ Nanotechnology, Monit Manag* 6:176–183. doi: 10.1016/j.enmm.2016.10.007
- Attari M, Bukhari SS, Kazemian H, Rohani S (2017) A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater. *J Environ Chem Eng* 5:391–399. doi: 10.1016/j.jece.2016.12.014
- Ayres BJA and DC (1996) *Schadstoffe in der Umwelt—Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen*, Spektrum A. Heidelberg, Berlin, Oxford
- Beier E (1994) *Umweltlexikon für Ingenieure und Techniker*, VCH Verlag. Weinheim
- Bjerrum N (1936) *Inorganic Chemistry*, 3 rd. Heinemann, London
- Duffus JH (2002) “heavy metals” - A meaningless term? (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem* 74:793–807. doi: 10.1351/pac200274050793
- Dyjak A (2017) Heavy Metal Toxicity & Contamination: What You Need To Know. In: *Hydroviv*. <https://www.hydroviv.com/blogs/water-smarts/heavy-metal-toxicity>
- Gupta M, Gupta H, Kharat DS (2018) Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. *Environ Technol Innov* 10:91–101. doi: 10.1016/j.eti.2018.02.003
- Hübner R, Astin KB, Herbert RJH (2010) ‘Heavy metal’—time to move on from semantics to pragmatics? *J Environ Monit* 12:1511. doi: 10.1039/c0em00056f
- Nies DH (1999) Microbial heavy-metal resistance. *Appl Microbiol Biotechnol* 51:730–750. doi: 10.1007/s002530051457
- Renu, Agarwal M, Singh K (2017) Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review. *J Water Reuse Desalin* 7:387–419. doi: 10.2166/wrd.2016.104
- Salud O mundial de la (2019) Departamento de Salud Pública, Medio Ambiente y Determinantes Sociales de la Salud. <https://www.who.int/phe/es/>
- Singh KK, Hasan SH, Talat M, et al (2009) Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chem Eng J* 151:113–121. doi: 10.1016/j.cej.2009.02.003



Programa de Mejoramiento Institucional en Recursos
Hídricos
Universidad Católica del Norte
Pabellón E2 / Av. Angamos 0610, Casilla 1280, Antofagasta
Fono:
(55) 2651740 / (55) 2355044
E-Mail:
ceitsaza@ucn.cl
Página Web:
www.ceitsaza.cl

Proyecto de Consolidación de Oficinas de Transferencia
y Licenciamiento
Dirección de Innovación y Transferencia Tecnológica
Universidad Católica del Norte
E-Mail:
Innovacion.vridt@ucn.cl
Página Web:
ditt.ucn.cl



Dirección de Innovación y
Transferencia Tecnológica