

Valorització de la colza com a adsorbent de metalls pesants en aigües residuals

Valorization of rapeseed as an adsorbent for heavy metal removal from wastewaters

Marina de la Cruz,¹ Jingjing Zhao,^{1,2} Eduard Villagrasa³ i Cristina Palet Ballús¹

¹ Universitat Autònoma de Barcelona. Facultat de Ciències. Departament de Química. Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS-UAB)

² Universitat de Shenzhen. Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems. College of Physics and Optoelectronic Engineering

³ Universitat Autònoma de Barcelona. Facultat de Biociències. Departament de Genètica i Microbiologia

Resum: L'adsorció és una tècnica efectiva per a l'eliminació de contaminants a les aigües provinents d'activitats humanes i industrials. De fet, l'abocament de metalls pesants comporta un gran perill per al benestar humà. En aquest article, s'avaluen els mecanismes i l'eficàcia de l'adsorció de la colza per al crom(III), el cadmi(II), el coure(II) i el plom(II). També s'estudia el possible efecte dels microorganismes presents en el procés d'adsorció de la colza.

Paraules clau: Adsorció, aigües residuals, colza, metalls pesants, microorganismes.

Abstract: Adsorption is an effective technique for the removal of pollutants from wastewaters produced by industrial and human activities. Indeed, the release of heavy metals poses a particularly hazardous problem to human welfare. In this article, the mechanisms and efficacy of adsorption of rapeseed straw are evaluated for Cr (III), Cd (II), Cu (II) and Pb(II). Additionally, the possible effect of any microorganisms present in the process of rapeseed adsorption has been studied.

Keywords: Adsorption, wastewaters, rapeseed, heavy metals, microorganisms.

Introducció

Metalls pesants: efectes i perills

Els metalls pesants són components naturals de la Terra que no poden ser degradats ni destruïts. En són exemples el mercuri (Hg), el cadmi (Cd), l'arsènic (As), el crom (Cr), el coure (Cu) i el plom (Pb), entre d'altres [1].

En petites concentracions, com a elements traça, alguns metalls pesants (per exemple, el coure, el seleni i el zinc) són essencials per a mantenir el metabolisme humà, així com el d'altres organismes vius. Per contra, a altes concentracions poden provocar diferents malalties i desordres. L'enverinament per metalls pesants es pot produir si es beu aigua contaminada, si es respira aire que en conté a altes concentracions a prop de les fonts emissores o si s'ingereixen a través de l'alimentació. Els metalls pesants són especialment perillosos perquè tenen un cert grau de toxicitat, no

són biodegradables i tendeixen a bioacumular-se a l'organisme —és a dir, un cop ingerits, s'emmagatzemen a l'organisme més ràpidament del que són metabolitzats o excretats [2].

La contaminació i l'enverinament per metalls pesants es troben directament connectats amb la vida humana, majoritàriament, a través d'aigües residuals contaminades —sobretot, aigües residuals de les indústries, de les refineries i de les plantes de tractament de residus—, i, indirectament, a través dels contaminants que arriben a l'aigua procedents de la sedimentació i de l'atmosfera a causa de la pluja [1].

La seva toxicitat pot ocórrer a concentracions baixes, d'uns 1,00-10,0 mg/L. A la taula 1 es classifiquen els metalls pesants segons el seu grau de toxicitat [1].

TAULA 1: Classificació dels metalls pesants segons la seva toxicitat. Reproduït de [1].

Metalls pesants	Toxicitat
Fe, Mo, Mn	baixa
Zn, Ni, Cu, V, Co, W, Cr	mitjana
As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb, U	alta

Durant dècades, l'eliminació dels metalls pesants de les aigües residuals ha estat un focus d'atenció per a la recerca, ja que són una amenaça per a la salut i per al medi ambient. Actual-

Correspondència: Cristina Palet Ballús
Universitat Autònoma de Barcelona. Facultat de Ciències. Departament de Química.
Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS-UAB)
08193 Cerdanyola del Vallès
Tel.: +34 935 813 475
A/e: cristina.palet@uab.cat

ment, l'objectiu és eliminar-los abans que arribin als ecosistemes i les aigües.

Des de l'inici i fins a l'actualitat, els tractaments més utilitzats per a l'eliminació de metalls pesants han estat la precipitació química [3], l'intercanvi iònic, la deposició electroquímica i diversos sistemes de filtració per membranes [1, 4]. Ara bé, totes aquestes tècniques tenen grans desavantatges, ja que són sistemes d'una certa complexitat, tenen un alt cost econòmic i energètic i, sobretot, no són sostenibles. És per això que la recerca s'ha centrat en processos basats en l'adsorció com una alternativa de baix cost i efectiva, especialment, amb materials sostenibles [1, 5, 6].

Procés d'adsorció

L'adsorció [1] consisteix en la transferència de substàncies presents en dissolucions generalment aquoses —els adsorbats— a una superfície sòlida —l'adsorbent—, de manera que l'adsorbat queda retingut al sòlid mitjançant interaccions físiques i/o químiques.

Recentment, s'han desenvolupat i aplicat molts adsorbents de baix cost derivats de residus agrícoles i ramaders, de productes secundaris de la indústria, així com de certs materials i biopolímers naturals, per a l'eliminació de metalls pesants d'aigües residuals.

El procés d'adsorció es caracteritza per tres passos:

1. Transport de l'agent contaminant de la matriu des de la dissolució fins a la superfície de l'adsorbent.

2. Transport per difusió, de manera que l'adsorbat es desplaça per la capa de difusió de la superfície.
3. Processos d'interacció en què l'adsorbat queda «atrapat» a la superfície de l'adsorbent.

Els mecanismes per mitjà dels quals l'adsorció es duu a terme poden ser tant físics com químics. En els mecanismes físics només es produeixen interaccions entre un adsorbat i un adsorbent; en canvi, en l'adsorció per mecanismes químics es formen compostos iònics i un enllaç covalent. D'aquesta manera, el mecanisme físic sempre deriva a un procés reversible; per contra, en el mecanisme químic el procés pot ser tant reversible com irreversible, depenent dels enllaços que s'hagin format.

Els darrers anys s'han estudiat nous materials [5], sobretot diferents tipus de biomasses amb capacitat de retenir els metalls pesants. Per exemple, la clofolla dels cacauets [7], els bolets [8], les algues [9], restes dels conreus d'arròs [10], el blat de moro, la closca d'avellana, l'escorça de pi, el suro [11], així com la colza [12, 13, 14] —objectiu d'estudi principal d'aquest projecte.

Procediment experimental

Experiments d'adsorció

Com a metalls d'estudi, s'escullen el Cr(III), el Cu(II), el Cd(II) i el Pb(II). Els experiments d'adsorció per a l'eliminació de metalls pesants en solucions aquoses duts a terme en aquest projecte amb la colza com a biomassa d'interès s'efectuen a

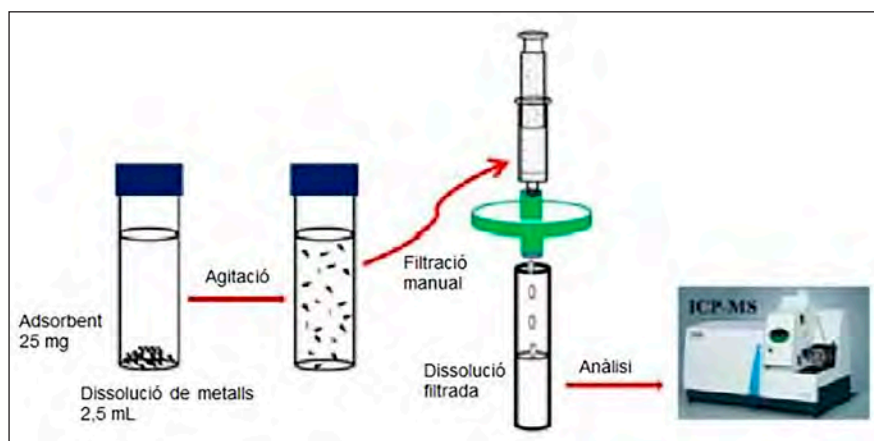


FIGURA 1. Esquema del procés experimental d'adsorció. Elaboració pròpia.

temperatura ambient (22 ± 1 °C). A la figura 1 es mostra un esquema del procés experimental d'adsorció.

En tots els experiments, es pesen aproximadament 25 mg de colza en tubs d'extracció de 5,0 mL i, posteriorment, s'afegeixen 2,5 mL de la solució de metall pesant corresponent (o bé de la solució mescla dels metalls objecte d'estudi) a una concentració determinada (inicialment, 0,18 mM). A continuació, aquests tubs s'agiten durant un temps determinat (depenent de l'experiment) en un agitador rotatori a 25 rpm. Un cop passat aquest temps, ambdues fases se separen per decantació i, seguidament, la fase líquida es filtra (emprant filtres de la casa Millipore de 0,22 µm de porositat).

Finalment, després del filtratge, s'analitzen les mostres per a saber quina concentració de metall resta a la solució aquosa. Així, mesurant la concentració inicial i la final es pot conèixer la quantitat adsorbida a l'adsorbent. Per a l'anàlisi de les mostres aquoses, s'empra un espectròmetre de masses per plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS).

La quantitat de metalls adsorbida per l'adsorbent es calcula com el percentatge d'adsorció, tal com indica l'expressió següent:

$$\text{adsorció}(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Respecte a la quantitat de metalls adsorbits en l'equilibri, es calcula com a capacitat de l'adsorbent emprant aquesta expressió:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

on q_e (mmol/g) és la quantitat de metall pesant adsorbit en l'equilibri per unitat de massa d'adsorbent i anomenada capacitat; V (L) és el volum de la dissolució; C_o (mmol/L) i C_e (mmol/L) són la concentració de metalls pesants inicial i en l'equilibri, respectivament, i m (g) és el pes sec de l'adsorbent.

Es duen a terme dues rèpliques de tots els experiments, els resultats de les quals s'expressen com la mitjana entre ambdós valors, i es determina la desviació estàndard relativa de les rèpliques o RSD.

Resultats experimentals

L'espectre infraroig (ATR-FTIR) de la figura 2 mostra que la colza conté principalment grups funcionals polars, gràcies a la presència de la lignina, que forma part de l'estructura de les parets cel·lulars de la colza. Aquests grups polars eren els responsables de la capacitat d'intercanvi iònic de la biomassa en qüestió amb els ions metàl·lics en la dissolució aquosa inicial [15, 11].

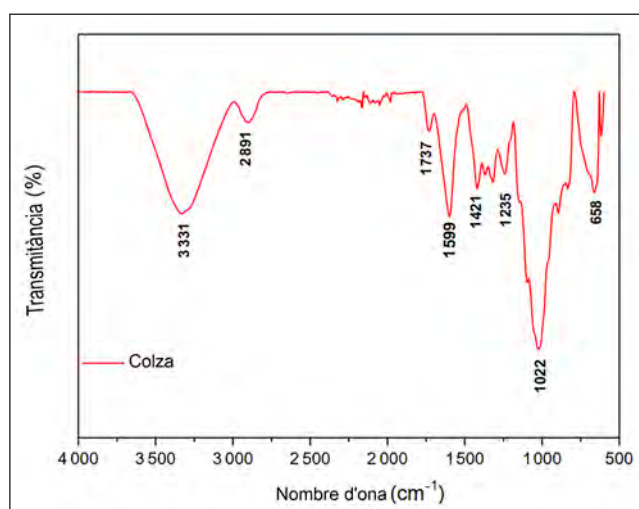
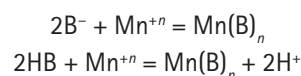


FIGURA 2. Espectre ATR-FTIR obtingut. S'observen els pics següents: 3 331 cm⁻¹ (tensió -OH), 1 599 cm⁻¹, 1 421 cm⁻¹, 1 235 cm⁻¹ i 1 022 cm⁻¹ (flexió i tensió C=C, C-O dels grups aromàtics de la lignina), 3 200-3 270 cm⁻¹ i 1 710-1 780 cm⁻¹ (corresponents als grups OH i C=O dels grups carboxílics). Reproduït de [11].

L'adsorció dels metalls es pot representar de dues maneres:



on B⁻ i HB són els possibles grups polars a la superfície de la biomassa.

Aquest tipus de reaccions són molt dependents del pH, la qual cosa suggereix que els ions metàl·lics són adsorbits per la biomassa a través dels grups carboxil (RCOOH), carbonil (RCOH) i hidroxil (ROH) [16].

Efecte del pH

Com es pot observar a la taula 2, la colza presenta una bona capacitat d'adsorció en l'interval de pH de 3 a 5, en què, per a tots els metalls objecte d'estudi, el grau d'adsorció dels metalls presents en cada dissolució inicial és superior al 80%.

TAULA 2. Percentatge d'adsorció dels diversos metalls a cada pH dins l'interval d'estudi de pH 2 a 6 amb dissolucions individuals de metalls. Elaboració pròpia.

pH	Adsorció (%)			
	Cr ³⁺	Cu	Cd	Pb
2	58,0	70,0	28,8	99,0
3	92,9	83,4	85,8	99,5
4	88,3	82,7	88,0	99,5
5	90,0	82,4	88,2	99,4
6	42,0	50,7	92,7	98,0

Cal destacar que als extrems, tant a pH 2 com a pH 6, es presenten els valors més baixos per a tots els metalls excepte per al Cd, en què el valor màxim es troba a pH 6 amb un 93 %, aproximadament, i el valor mínim, a pH 2, amb un 29 % d'adsorció. De la mateixa manera, s'observa una adsorció estable del Pb per a tots els valors de pH.

Segons els resultats obtinguts, en l'interval de pH de 3 a 5, la seqüència d'adsorció per a la colza és: Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > Cu(II).

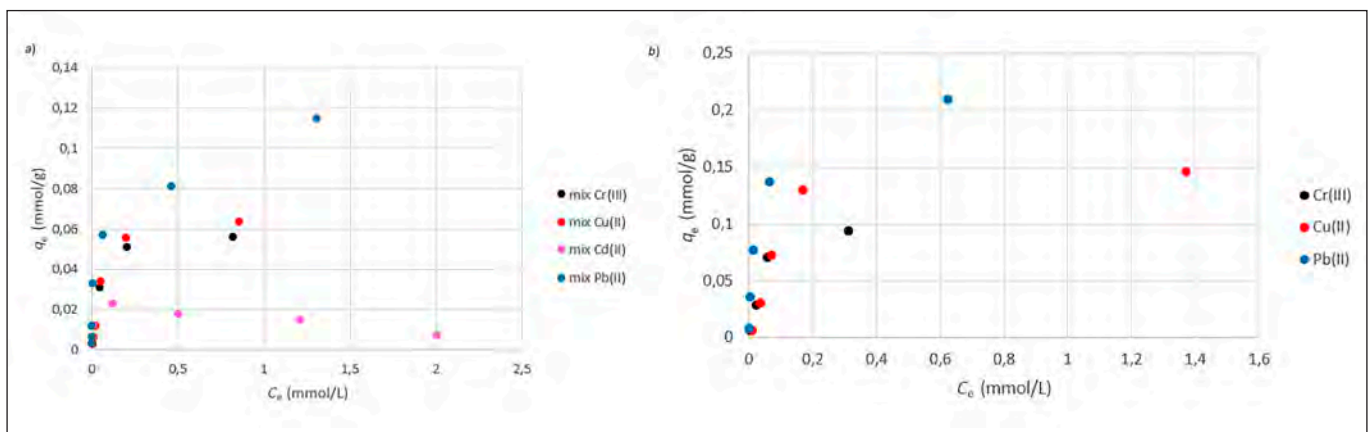
A nivells baixos de pH, l'adsorbent presenta els possibles grups funcionals que han d'interaccionar amb els ions metàl·lics en forma àcida o protonada; principalment, amb els protons del medi. La concentració de protons (catió hidroni) relativament elevada crea forces de repulsió electrostàtiques amb els cations dels metalls pesants; concretament, els grups carboxilics de l'estructura de la lignina presents a la colza [16] són uns dels responsables d'aquesta interacció amb els ions metàl·lics.

Com que el valor de la constant d'acidesa varia entre 4 i 5, a pH inferiors el grup carboxilic reté els seus protons i, aleshores, es redueix la possibilitat d'interacció amb qualsevol catió del medi. A valors de pH més alts, els lligands carboxilats interaccionen efectivament amb les càrregues positives dels cations; ara bé, un medi massa alcalí dificulta l'adsorció, ja que els metalls pesants en dissolució precipiten en forma d'hidroxid (vegeu els diagrames de distribució d'espècies dels metalls en funció del pH) [6, 17].

Concentració inicial de metall

Tot seguit s'estudia l'efecte de la concentració inicial de metall pesant, tant per a sistemes múltiples (tots els metalls d'estudi) com per a sistemes individuals. Els resultats de cada sistema es recullen a la figura 3, on es pot veure que, tant en la mescla de metalls (figura 3a) com en els sistemes individuals (figura 3b), la capacitat d'adsorció augmenta a mesura que s'incrementa la concentració inicial fins a arribar a una situació d'equilibri.

A concentracions baixes, la quantitat de punts actius a la superfície de l'adsorbent és prou alta, de manera que els metalls objecte d'estudi no presenten cap dificultat a l'hora d'interaccionar amb l'adsorbent i ocupar aquests punts, amb la qual cosa n'és possible l'eliminació del medi aquós. Ara bé, un cop comença a incrementar la concentració de l'adsorbat a la dissolució, aquesta facilitat d'interacció adsorbat-adsorbent va decreixent, ja que els punts d'adsorció no són suficients per a adsorbir tota la quantitat de metalls en dissolu-



ció. Així, s'observa que la capacitat d'adsorció de la colza arriba a un valor màxim allà on se saturen els punts actius de la superfície.

En el cas dels sistemes múltiples s'esdevé un procés d'adsorció competitiva, en què, segons l'afinitat que tingui l'adsorbent per cada adsorbat present en el sistema múltiple, serà més o menys fàcil que aquest adsorbat interacciï amb els punts actius de l'adsorbent. Per tant, la competència serà més gran com més concentració inicial de cada metall hi hagi. Per aquesta raó, tal com mostra la figura 3b, la capacitat d'adsorció de la colza per al Cd(II) és força baixa en relació amb els altres metalls, fet que suggereix que el Cd(II) té menys afinitat pels grups carboxílics de la colza que la resta de metalls, especialment quan s'arriba a altes concentracions de tots ells.

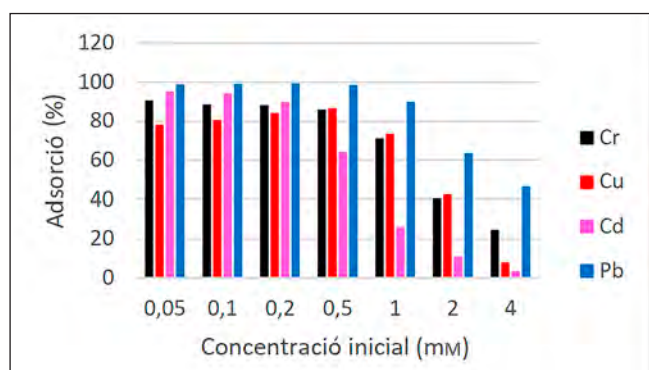


FIGURA 4. Percentatge d'adsorció de cada metall en el sistema múltiple (Cr, Cu, Cd, Pb) en funció de la concentració inicial. Les condicions d'adsorció són: quantitat d'adsorbent, 25 mg; pH = 4; $T = 22 \pm 1$ °C, i temps de contacte, 24 h. Elaboració pròpia.

Aquest comportament també es pot observar a la figura 4, on es representa el percentatge d'adsorció dels metalls en el sistema múltiple. A concentracions inicials baixes de tots els metalls pesants objecte d'estudi, el percentatge d'adsorció és força similar entre ells, i, a mesura que se n'augmenta la concentració inicial a la dissolució aquosa, la diferència en el percentatge d'adsorció entre metalls és cada cop més visible. El decreixement més gran s'observa per al Cd(II). També es pot veure que la colza presenta més afinitat pel Pb(II), ja que és el metall amb els valors més alts en el percentatge d'adsorció tant en el sistema aïllat com en el múltiple, probablement, perquè té més afinitat pels grups carboxílics presents a la colza, els quals –com ja s'ha esmentat– són els grups funcionals majoritaris i als quals s'atribueix el rol principal en aquests processos.

Modelització de la cinètica i la isoterma del procés d'adsorció

L'estudi de la cinètica del procés d'adsorció i l'ajust a les isoterms permeten determinar l'eficàcia del procés d'adsorció, com també, els seus paràmetres principals [1, 18].

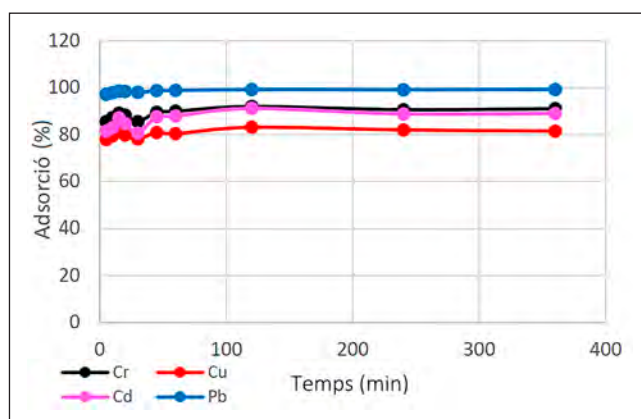


FIGURA 5. Efecte del temps en el procés d'adsorció dels metalls pesants en un sistema múltiple emprant la colza com a adsorbent. Les condicions d'adsorció són: quantitat d'adsorbent, 25 mg; pH = 4; $T = 22 \pm 1$ °C; temps de contacte, 24 h, i concentració inicial de cada metall, 0,18 mM. Elaboració pròpia.

Com es pot observar a la figura 5, on es recullen els percentatges d'adsorció en un interval de temps de 5-360 min per al sistema múltiple, els resultats obtinguts mostren que la colza presenta un procés d'adsorció inicialment ràpid (arriba a l'equilibri al cap de 5 minuts) i amb un percentatge per sobre del 80% per a tots els metalls. Per tant, l'adsorció de metalls pesants per part de la colza és un procés efectiu i ràpid. Això ens fa pensar que la colza es pot emprar com a adsorbent per a l'eliminació d'aquests metalls pesants en aigües residuals, i amb uns resultats esperats prou bons per a la seva aplicació, si més no inicialment, a escala semipilot.

Els models cinètics emprats per a analitzar els resultats experimentals obtinguts han estat: pseudoprimer ordre, pseudo-segon ordre, Elovich i difusió intrapartícula.

Si ens fixem en els valors del coeficient de correlació R^2 recollits a la taula 3, s'observa que els resultats experimentals s'ajusten als tres models cinètics de pseudoprimer ordre, pseudo-segon ordre i Elovich. Per als tres models en qüestió, tenim que $R^2 > 0,93$. Entre aquests, els valors més alts corresponen al model de pseudo-segon ordre, tots per sobre de 0,98. En canvi, els coeficients de correlació obtinguts mitjançant el

TAULA 3. Paràmetres obtinguts corresponents als diferents models cinètics, als quals es miren d'ajustar les dades experimentals, per al sistema múltiple, mitjançant el procés d'adsorció de la colza. Elaboració pròpia.

Model cinètic	Paràmetres	Cr(III)	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Pseudoprimer ordre	k_1 (g/mmol/min)	0,624	0,663	0,543	0,845
	q_1 (mmol/g)	0,0097	0,0097	0,0094	0,014
	R^2	0,9429	0,9524	0,9737	0,9520
Pseudosegon ordre	k_2 (g/mmol/min)	322	419	207	746
	q_2 (mmol/g)	0,0098	0,0098	0,0096	0,014
	R^2	0,9997	0,9987	0,9862	0,9999
Elovich	a	7153	11970	6306	8527
	b	$3,06 \times 10^{24}$	$7,04 \times 10^{44}$	$1,39 \times 10^{20}$	$5,56 \times 10^{44}$
	R^2	0,9882	0,9349	0,9830	0,9731
Difusió intrapartícula	K	$3,17 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-6}$
	C	0,0090	0,0096	0,0092	0,014
	R^2	0,4746	0,2468	0,2841	0,4502

model de difusió intrapartícula per a cada metall de la mescla (tots per sota de 0,50) suggereixen que la cinètica del procés no s'ajusta correctament a aquest model. El fet que no s'hi ajusti suggereix que el procés d'adsorció no es troba controlat per la velocitat de difusió dels adsorbats dins la matriu de la colza, fet descrit pel model intrapartícula [18].

Així doncs, el model de pseudosegon ordre, al qual s'ajusten millor les dades experimentals, indica que l'etapa determinant del procés d'adsorció implica un procés de quimioadsorció i que l'eliminació de l'adsorbat d'una dissolució és causada per interaccions fisicoquímiques entre les dues fases (la fase de l'adsorbat és un sòlid i la fase líquida correspon a la dissolució aquosa de la mescla de metalls pesants que s'estudien). De la mateixa manera, el bon ajust al model d'Elovich suggereix que, a mesura que els punts d'interacció de la colza es van saturant, l'adsorció decreix, fet que confirma un procés de quimioadsorció [18].

D'altra banda, per a modelar les isoterms del procés d'adsorció, es tenen en compte els resultats dels experiments d'adsorció respecte a la concentració de metalls pesants en les dissolucions individuals. S'utilitzen el model de Freundlich i el de Langmuir.

A la taula 4 es representen els paràmetres de Freundlich i de Langmuir per als metalls d'estudi en sistemes individuals (d'un sol component). Si ens fixem en els valors del coeficient de correlació, es pot observar que els valors experimentals s'ajusten millor al model de Langmuir que al de Freundlich, ja que en general s'hi obtenen valors per sobre de 0,93. En canvi, el model de Freundlich reporta valors molt baixos de correlació i, per tant, es considera que no és adequat per a descriure aquest procés d'adsorció emprant la colza com a adsorbent del plom, del crom i del coure. Aquest comportament suggereix que els ions metàl·lics en qüestió s'adsorbeixen i formen una monocapa a la superfície de la colza, com explica el model de Langmuir [15].

TAULA 4. Paràmetres corresponents als models de Freundlich i Langmuir als quals es miren d'ajustar les dades experimentals, per als sistemes individuals, mitjançant el procés d'adsorció de la colza. Elaboració pròpia.

Metalls	Model de Freundlich			Model de Langmuir		
	$K_f (\times 10^3)$	n	R^2	$q_{m\max} (\times 10^3)$	b	R^2
Cr(III)	15,7	0,392	0,7958	11,2	21,0	0,9386
Cu(II)	14,4	0,303	0,6568	16,5	11,1	0,9468
Pb(II)	25,0	0,292	0,9208	21,0	40,4	0,9792

Possible efecte dels microorganismes

Per tal de determinar la influència dels microorganismes presents a la biomassa de la colza emprada, es procedeix a aïllar-los i identificar-los, seguint el procediment descrit a la literatura (es realitza en col·laboració amb el grup de recerca del Departament de Microbiologia de la UAB, sota la supervisió del doctor Eduard Villagrasa [19]). Es determina la presència a la colza dels tres microorganismes següents: *Escherichia coli*, soques L01 i L02 (número d'accés: MK940239 i MK937745); *Staphylococcus epidermis*, soca L03 (número d'accés: MK942713), i *Micrococcus luteus*, soca L04 (número d'accés: MK942714) [19, 20]. Per a veure'n l'efecte, es realitza l'adsorció a 24 h per a diferents concentracions inicials del sistema múltiple, amb dos materials de colza diferenciats (un s'ha esterilitzat i l'altre, no). La colza s'esterilitza mitjançant una autoclau, procediment habitual per a eliminar microorganismes de diferents sistemes [19]. Per tant, en el primer cas la colza esterilitzada es trobarà lliure de microorganismes que puguin intervenir en el procés d'adsorció.

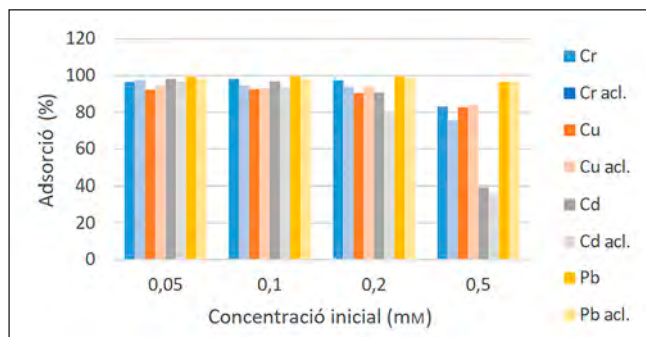


FIGURA 6. Percentatge d'adsorció de la colza, en un sistema múltiple, segons si aquesta s'ha esterilitzat (abreujat *acl.*, de *autoclavatge*) o no. Elaboració pròpia.

Els resultats obtinguts de l'experiment no segueixen una tendència clara, com es pot veure a la figura 6, ja que l'absència o la presència dels microorganismes no té un efecte significatiu en el procés d'adsorció. A més a més, no s'observa el mateix efecte en totes les concentracions inicials dels metalls; per exemple, a concentracions més altes, sembla que hi ha un factor de competència per l'adsorció entre els metalls, com ja s'havia comentat prèviament. Dels resultats experimentals obtinguts, no es pot precisar fins a quin punt el fet que hi hagi microorganismes a la colza afavoreix significativament l'adsorció de metalls pesants, si bé tampoc no se'n deriva cap efecte negatiu. D'altra banda, sí que s'observa en la majoria dels casos que la presència dels microorganismes té un efecte lleugerament positiu en el procés d'adsorció.

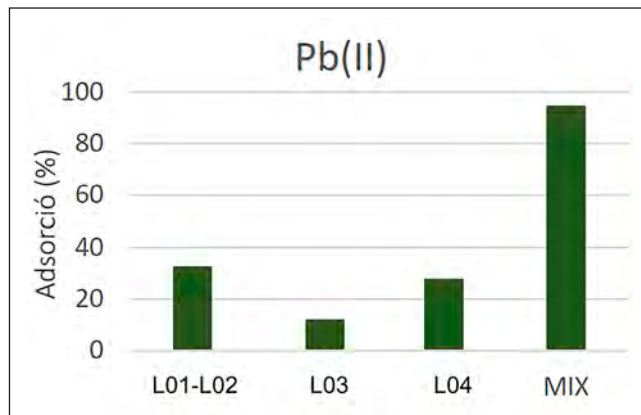


FIGURA 7. Percentatge d'adsorció de Pb(II) per a cada microorganisme aïllat (L01-L02, L03 i L04) i per a la unió de tots tres (anomenat *MIX*). Elaboració pròpia.

De la mateixa manera, s'avalua si els diferents microorganismes, un cop aïllats de la colza, són capaços o no d'adsorbir els metalls pesants d'estudi. Per tant, es prepara l'experiment d'adsorció d'aquests metalls pesants. Com a adsorbent, en aquest cas, s'empren els microorganismes individuals i, també, una mescla de tots ells (treballant en grup, que anomenem *MIX*) en la dissolució aquosa. Els resultats obtinguts es mostren a la figura 7, on només es recullen valors de percentatge d'adsorció de plom, atès que els microorganismes van ser significativament sensibles al Pb(II). Aquesta contribució dels microorganismes podria estar relacionada també amb la major adsorció de Pb(II) per part de la colza sense esterilitzar, a banda de tenir una afinitat més alta pels grups actius de la colza a causa dels grups carboxílics, com ja s'ha esmentat.

Conclusions

L'objectiu principal d'aquest projecte fou, inicialment, avaluar l'ús per primer cop dels residus del conreu de la colza com a biomassa per a l'adsorció de metalls pesants. Es volia determinar si aquest residu de la indústria de l'oli (sobretot, de la indústria xinesa) pot ser una nova alternativa, més efectiva i ecològica, per a la neteja d'aigües contaminades. Posteriorment, s'ha considerat important estudiar el paper dels microorganismes presents en els residus del conreu de la colza (durant l'emmagatzematge d'aquest material) per a determinar si cal eliminar-los o no prèviament al seu ús com a adsorbent.

Després de caracteritzar físicament i químicament la colza (en primer lloc, comprovant la morfologia de la seva superfície; seguidament, estudiant l'efecte del pH i la concentració ini-

cial de metalls pesants de les dissolucions aquoses, i, finalment, desenvolupant l'estudi cinètic i les isoterms del procés), es conclou que la colza és efectivament una alternativa com a adsorbent de metalls pesants en aigües residuals contaminades, ja que presenta un procés força favorable per als quatre metalls d'estudi (plom, crom, coure i cadmi), efectiu i ràpid, i amb una bona capacitat d'adsorció. D'altra banda, els microorganismes presents a la colza no dificulten en cap cas el procés d'adsorció dels metalls; més aviat al contrari: tot i que amb un efecte no gaire significatiu, s'observen resultats lleugerament superiors, sobretot per al Pb(II), en què s'ha comprovat que els microorganismes aïllats, individualment o en grup, adsorbeixen aquest metall en dissolució.

En conseqüència, cal esperar que la colza es pugui implementar com a biomassa en processos d'adsorció de metalls pesants (sobretot, per a eliminar-los d'aigües residuals contaminades) i, per tant, com a sistema de descontaminació, sense que calgui dur a terme cap tractament previ per a eliminar-ne els microorganismes presents. D'aquesta manera, mitjançant la reutilització d'un residu, com és el del conreu de la colza (emprat en gran abundància per una certa part de les indústries de l'oli, principalment a la Xina), s'obté un recurs de valor afegit.

Referències i altres fonts

[1] ZHANG, H. *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using keratin biomaterials*. Tesi doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2014.

[2] LENNTECH, B. V. *Heavy metals* [en línia]. <<http://www.lenn-tech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>> [Consulta: 8 abril 2019].

[3] WANG, L. K.; VACCARI, D. A.; LI, Y.; SHAMMAS, N. K. «Chemical precipitation». A: WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. (ed.). *Physicochemical treatment processes*. New Jersey: Humana Press, 2005, p. 141-197. (Handbook of Environmental Engineering; 3) ISBN-13: 978-1588291653.

[4] GUERRERO, L.; SANZ, J. (VIVENDI WATER SYSTEMS). *Nanofiltración aplicada a la eliminación de compuestos orgánicos de aguas superficiales con destino a consumo humano* [en línia]. <<https://studylib.es/doc/7813229/nanofiltraci%C3%B3n-aplicada-a-la-eliminaci%C3%B3n-de-compuestos-or...>> [Consulta: 7 juny 2019].

[5] BARAKAT, M. A. «New trends in removing heavy metals from industrial wastewater». *Arabian Journal of Chemistry* [en línia],

4 (4) (2011), p. 361-377. <<https://doi.org/10.1016/j.arabjcs.2010.07.019>>.

[6] AYRES, D. M.; DAVID, A. P.; GIETKA, P. M. «Removing heavy metals from wastewater». *Engineering Research Center Report* [en línia] (agost 1994). <<http://www.appliedmechtech.com/wp-content/uploads/2016/08/Metal-Precip-Explained-University-of-Maryland.pdf>> [Consulta: 15 juny 2019].

[7] ABDELFATTAH, I. [et al.]. «Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent». *Environmental Nanotechnology Monitoring and Management* [en línia], 6 (2016), p. 176-183. <<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.10.007>>.

[8] KARIUKI, Z. [et al.]. «Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass *Lepiota hystrix*». *South African Journal of Chemical Engineering* [en línia], 23 (2017), p. 62-70. <<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.02.001>>.

[9] CARSKY, M.; MBHELE, F. N. «Adsorption of heavy metals using marine algae». *South African Journal of Chemical Engineering* [en línia], 18 (2) (2013), p. 40-51. <<https://journals.co.za/doi/pdf/10.10520/EJC151787>>.

[10] AL-BAIDHANI, J. H.; AL-SALIHY, S. T. «Removal of heavy metals from aqueous solutions by using low cost rice husk in batch and continuous fluidized experiments». *International Journal of Chemical Engineering and Applications* [en línia], 7 (1) (2016), p. 6-10. <<https://doi.org/10.7763/ijcea.2016.v7.532>>.

[11] ZHAO, J.; SHEN, X.-J.; DOMÉNEC, X.; ALCAÑIZ, J. M.; LIAO, X.; PALET, C. «Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions». *Scientific Reports* [en línia], 9 (1) (2019), p. 9869. <<https://doi.org/10.1038/s41598-019-46234-4>>.

[12] BALARAK, D. [et al.]. «The use of low-cost adsorbent (canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies». *Colloids and Interface Science Communications* [en línia], 7 (2015), p. 16-19. <<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2015.11.004>>.

[13] AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. «Sorption of heavy metals by canola meal». *Water, Air, and Soil Pollution* [en línia], 114 (1999), p. 251-276. <<https://doi.org/10.1023/A:1005093821620>>.

[14] AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. «Adsorption of copper by canola meal». *Journal of Hazardous Materials* [en línia], 48 (1-3) (1996), p. 83-93. <[https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00141-7](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00141-7)>.

- [15] ZHAO, J. *Valorization and reuse of waste modified biomass. Heavy metal biosorption removal from aqueous solutions*. Tesis doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2019.
- [16] HORSFALL, M. «Studies on the effect of pH on sorption of Pb⁺² and Cd⁺² ions from aqueous solutions by *Caladium bicolour* (Wild Cocoyam) biomass». *Electronic Journal of Biotechnology* [en línia], 7 (3) (desembre 2004). <<http://www.bioline.org.br/pdf?ej04036>>. [Consulta: juny del 2019].
- [17] ARRIBAS JIMENO, S.; HERNÁNDEZ MÉNDEZ, J.; LUCENA CONDE, F.; BURRIEL MARTÍ, F. *Química analítica cualitativa*. Madrid: Paraninfo, 2002. ISBN: 9788497321402.
- [18] ROBATI, D. «Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube». *Journal of Nanostructure in Chemistry* [en línia], 3 (55) (2013). <<https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>>.
- [19] VILLAGRASA, E.; PALET, C.; LÓPEZ-GÓMEZ, I.; GUTIÉRREZ, D.; ESTEVE, I.; SÁNCHEZ-CHARDI, A.; SOLÉ, A. «Cellular strategies against metals exposure and metal localization patterns linked to phosphorus in *Ochrobactrum anthropi* DE2010». *Journal of Hazardous Materials* [en línia], 402 (2021), p. 123808. <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123808>>.
- [20] SHEN, X.-J.; ZHAO, J.; BONET-GARCIA, N.; VILLAGRASA, E.; SOLÉ, A.; LIAO, X.; PALET, C. *Insights of microorganisms role in rice and rapeseed wastes as potential sorbents for metal removal*. [Presentat el 2021, pendent de publicació]



M. de la Cruz



J. Zhao



E. Villagrasa



C. Palet

Marina de la Cruz va néixer a Mollet del Vallès. Es va graduar en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) l'any 2020. Guanyadora del Premi de Recerca Jove 2015 pel treball *Simulem la química interestel·lar*, realitzat en col·laboració amb el Programa Argó (UAB), i del Premi de la Societat Catalana de Química pel treball *Valorització de la canola com a biosorbent de metalls pesants en aigües*, actualment segueix la seva carrera professional en l'àmbit privat farmacèutic.

Jingjing Zhao va néixer a la Xina. Es va doctorar en química el 2019 a la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Actualment treballa a la Universitat de Shenzhen (SZU), a la Xina. El seu àmbit de recerca principal inclou l'adsorció de metalls pesants per mitjà de biomasses o biomasses modificades, i el desenvolupament de biosensors basats en la identificació per radiofreqüència per al monitoratge de la glucosa.

Eduard Villagrasa va néixer a Sant Vicenç de Castellet. Es va llicenciar en biologia per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), on va obtenir el doctorat de microbiologia al Departament de Genètica i Microbiologia l'any 2021. La seva recerca s'ha centrat a aïllar microorganismes de l'ambient natural amb capacitat per a tolerar i, alhora, acumular metalls pesants.

Cristina Palet Ballús va néixer a Terrassa. Es va llicenciar en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), on va obtenir el doctorat al Departament de Química l'any 1994. Actualment és professora titular de la UAB i el seu àmbit de recerca són les tècniques de separació, aplicades a la identificació i la separació d'espècies contaminants, emprant diversos tipus de materials (cromatogràfics, membranes i/o biomassa/biocarbó modificats amb sistemes de nanopartícules).