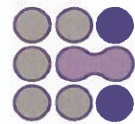




VNiVERSiDAD
D SALAMANCA



Facultad de Ciencias
Agrarias y Ambientales



COMPOSTAJE
RED ESPAÑOLA

Compostaje

Objetivo de Desarrollo Sostenible



JORNADAS
RED ESPAÑOLA DE
COMPOSTAJE

Salamanca, 5-7 de octubre de 2022

Organiza:

Facultad de Ciencias Agrarias y Ambientales de la Universidad de Salamanca
Red Española de Compostaje

Diseño del logotipo de las jornadas:

Óscar Hernández Gómez

Fotografía de portada:

Nodal Imagen

Diseño y maquetación:

Dpto. de Marketing y Comunicación. Fundación General de la Universidad de Salamanca

© de esta edición: Red Española de Compostaje

© de los textos: las/os autoras/es

© de las imágenes: las/los propietarias/os

ISBN: 978-84-09-44506-6

POTENCIAL DE HIDROCHARS DE BIOMASA RESIDUAL COMO ADSORBENTES DE HERBICIDAS EN AGUAS

Esperanza Romero¹, Ana María Méndez², Gabriel Gascó³, Celia Cifuentes¹, Laura Delgado-Moreno¹, Rogelio Nogales¹

¹*Departamento de Protección Ambiental, Estación Experimental del Zaidín-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (EEZ-CSIC), Granada-18008, España.*

²*Departamento de Ingeniería Minera y Geológica, ETSI Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, España*

³*Departamento de Producción Agraria, ETSI Agronómica, Alimentaria y Biosistemas, Universidad Politécnica de Madrid, España.*

esperanza.romero@eez.csic.es

Resumen: La carbonización hidrotermal constituye una alternativa económica para valorizar biomasa residual con alto contenido en humedad. En este estudio se investigó el potencial adsorbente de un nuevo hidrochar obtenido a partir de alperujo repasado y deshuesado y de dos hidrochars comerciales procedentes de cáscara de naranja y lodos de depuradora, con el fin de conocer que propiedades de esos hidrochars juegan un papel relevante en la eliminación de herbicidas de soluciones acuosas. Para ello, se determinaron sus propiedades físico-químicas y se realizaron isotermas de adsorción con tres herbicidas con diferentes estructuras químicas y características, quizalofop-P etil, terbutilazina y flazasulfurón. El hidrochar de alperujo se caracterizó por tener un valor de pH más bajo (5.3), mayor área superficial y mayor contenido de carbono orgánico que los hidrochars comerciales. Las isotermas de adsorción mostraron una adsorción lineal, donde la cantidad adsorbida aumentó con la concentración de los herbicidas en la solución acuosa. La adsorción del quizalofop por los tres hidrochars fue casi completa (98%). La terbutilazina mostró una adsorción menor, excepto para el hidrochar de alperujo (90%). La adsorción del flazasulfurón por los tres hidrochars fue mucho menor (<30%). Se observó que los hidrochars con mayor contenido en carbono orgánico fueron los que mostraron mayor potencial de adsorción. En la suspensión de los hidrochars con pHs entre 5-6, las moléculas del flazasulfurón, con carácter ácido ($pK_a = 4.37$), estuvieron mayoritariamente disociadas lo cual explicaría su escasa adsorción.

Palabras clave: Alperujo repasado y deshuesado, Cáscara de naranja, Lodo de depuradora, carbonización hidrotermal, Isotermas de adsorción

1. Introducción

La presencia de plaguicidas en aguas procedentes de las actividades agrícola, urbana o industrial constituye una vía de entrada de estos xenobioticos al medio natural. Los hidrochars provienen de la carbonización hidrotermal (CHT) de la biomasa residual (Gasco y col., 2018). La CHT es un proceso húmedo, por lo que permite la transformación de residuos con alto contenido en humedad en materiales ricos en carbón sin tener que secar previamente el residuo. Este proceso de carbonización se realiza a temperaturas relativamente bajas (180-250°C), bajas presiones autógenas (1-3 Mpa) que mantienen el agua en condiciones subcríticas (Libra y col., 2011). Estos nuevos biocarbones son de bajo coste, aunque todavía han sido escasamente estudiados para eliminar contaminantes orgánicos de las aguas (Delgado-Moreno y col., 2021). El uso de los hidrochars para descontaminar las aguas podría minimizar el transporte de los contaminantes orgánicos a otros compartimentos ambientales y ayudar a cumplir las estrategias europeas de la Directiva Marco del Agua (Directiva de la CE, 2000/60/CE) para la protección de la calidad de las aguas. En este estudio se investigó el potencial adsorbente de un nuevo hidrochar obtenido a partir de alperujo repasado y deshuesado y dos hidrochars comerciales procedentes de cáscara de naranja y lodos de depuradora, con el fin de conocer que propiedades de esos hidrochars juegan un papel relevante en la eliminación de herbicidas, de diferente polaridad, de soluciones acuosas.

2. Material y Métodos

2.1 Biomasa residual e hidrochars

El alperujo repasado y deshuesado, principal residuo de la producción de aceite de oliva mediante centrifugación por dos fases, fue suministrado por la empresa Romeroliva S.L. (Deifontes, Granada-España).

El hidrochar de alperujo fue obtenido mediante combustión hidrotermal a 240°C (Delgado-Moreno y col., 2021). Los hidrochars de cascara de naranja y de lodo de depuradora fueron obtenidos a 190-200°C por Ingelia s.l. (Valencia) y suministrados en formato pellet. Los tres hidrochars fueron molidos, tamizados (<500 µm), secados a 100 °C durante 24 h y conservados en desecador.

2.2 Productos químicos

Los herbicidas quizalofop-p-etil y terbutilazina fueron suministrados por Sigma Aldrich, y el flazasulfurón por Biosynth Carbosynth, todos con pureza >98%. Se preparó una solución patrón de acetonitrilo (ACN) que contenía los tres herbicidas en concentración de 4 g L⁻¹. Todos los solventes empleados fueron de calidad para HPLC.

2.3 Caracterización de los hidrochars

El pH (1:5), carbono total (CT), carbono orgánico total (COT) y nitrógeno Kjeldahl total (NKT) fueron determinados, por triplicado, según métodos descritos por Romero y col. (2017). El área superficial, volumen de poros total y microporos y anchura de poros se determinaron empleando métodos analíticos descritos por Delgado-Moreno y col., 2021.

2.4 Experimento de adsorción

Para las isotermas, se pesaron, en tubo de vidrio y por triplicado, 0.05 g de hidrochar que se fortificó con diferentes volúmenes de la solución patrón, para tener concentraciones de los herbicidas a 20, 30, 40, 50 y 60 mg L⁻¹. Tras evaporar el disolvente, se agitaron con 25 mL de agua MilliQ a 20±1°C durante 24 h (tiempo donde ya se había alcanzado el equilibrio de adsorción). Posteriormente, la suspensión se centrifugó a 3000 rpm 15 minutos. El hidrochar decantado se separó del sobrenadante y se le añadieron 4 mL de **acetonitrilo** acidificado con 2% de ácido acético para proceder a la extracción de los herbicidas. Posteriormente, se agitó 1 min en vortex a velocidad 9. Se añadieron 0,5 g de sales QuEChERS EN Pouch (Agilent Technologies, CA, USA), volviéndose a agitar en vortex. Finalmente, se centrifugó y se tomó 0.1 mL del sobrenadante y se disolvió en 3,9 mL de ACN:agua milliQ (47:53). Las muestras del sobrenadante y del extracto se filtraron por 0,45µm con filtros de politetrafluoretileno y se analizaron por cromatografía líquida de alta eficacia CLAR (HPLC serie 1100, Agilent Technologies, Santa Clara, CA), con detector de diodo array UV-Vis. Se usó una columna Zorbax RX C18 (2,1 x 150mm, 5 µm) con precolumna Zorbax RX C18 (5 µm, 4,6 x 12.5 mm) a 40°C. La fase móvil fue agua MilliQ:ACN a pH3 (75:25) con elución en gradiente de ACN: 4,5 min 25%, 10 min 50 %, 23 min 80%, 38 min 25 y 3 min 25%. El flujo fue de 0,2 mL min⁻¹. El quizalofop, terbutilazina y flazasulfurón se determinaron a 29,2, 18,3 y 16,9 minutos a 240, 225 y 195 nm, respectivamente.

2.5 Análisis estadístico

Se aplicó un modelo de adsorción lineal a los puntos experimentales de las isotermas de adsorción. Se realizó un análisis de la varianza de un factor para comparar las propiedades de los hidrochars empleando el programa estadístico IBM SPSS Statistics versión 28.0.1.

3. Resultados y Discusión

Las propiedades físico-químicas determinadas para el nuevo hidrochar obtenido del alperujo repasado y deshuesado y para los hidrochars comerciales de cascara de naranja y lodos de depuradora se exponen en la Tabla 1. Todos los hidrochars tuvieron un carácter ácido correspondiendo al hidrochar de alperujo el valor significativamente más bajo de pH. El contenido de carbono total (CT) y carbono orgánico total (COT) fue significativamente mayor en el hidrochar de alperujo que en los hidrochars comerciales. El área superficial que presentaron todos los hidrochars fue muy baja, aunque relativamente mayor para hidrochar de alperujo. En todos los hidrochars hubo abundancia de mesoporos y escasos microporos, correspondiendo la mayor anchura de esos poros a los del hidrochar de alperujo.

Tabla 1. Propiedades de los hidrochars de biomasa residual

| Hidrochar | pH | CT (%) | COT (%) | NKT (%) | ^A Área (m ² g ⁻¹) | V total (cm ³ g ⁻¹) | ^B Vmesoporo (cm ³ g ⁻¹) | ^C Ancho poro (nm) |
|-----------|-------|-----------|-----------|----------|---|--|---|------------------------------|
| Alperujo | 5,45a | 69,1±0,4c | 58,6±0,5c | 1,6±0,3a | 7,62 | 0,051 | 0,051 | 26,9 |
| Cáscara | 6,16b | 60,4±1,5b | 44,4±1,6b | 1,7±0,0a | 3,02 | 0,009 | 0,009 | 11,4 |
| Lodo | 6,25c | 48,5±1,2a | 24,3±2,6a | 3,0±0,0b | 1,96 | 0,004 | 0,004 | 8,0 |

En las columnas, letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$). ^A Determinado por adsorción de N₂ a 77 °K (ecuación de BET), ^B V_{MESOP} = V_{TOTAL} - V_{MICROP}, ^C Determinado por el ancho de poro promedio de adsorción (4V/A)

Las recuperaciones obtenidas para el quizalofop, terbutilazina y flazasulfurón en el hidrochar de lodo de depuradora fueron 94, 94 y 119%, en el hidrochar de alperujo 95, 88 y 101% y en el hidrochar de cáscara de naranja 94, 95 y 97%, respectivamente.

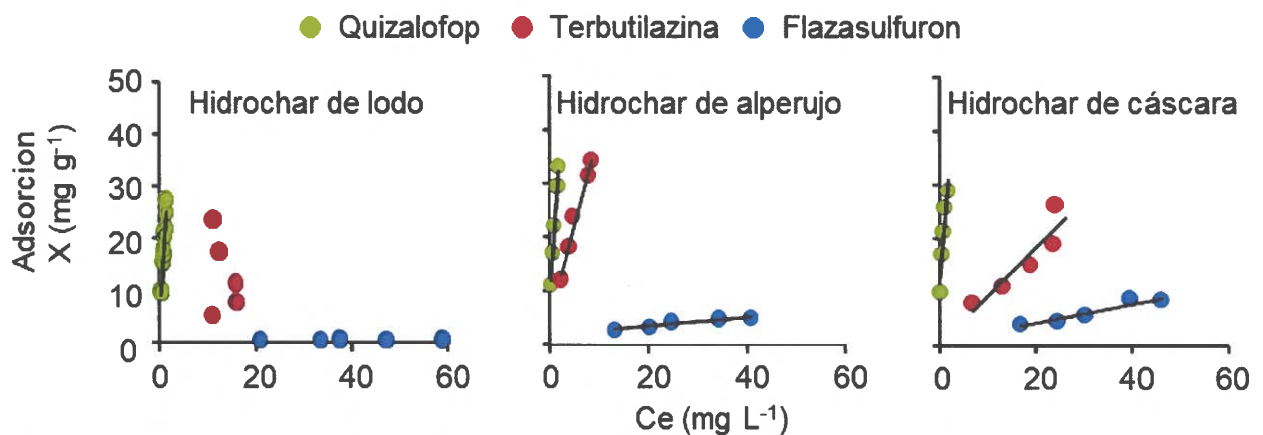


Figura 1. Isothermas de adsorción de los tres herbicidas ensayados por los diferentes hidrochars de biomasa residual.

Las isothermas de adsorción (Figura 1) mostraron que el potencial adsorbente de los tres hidrochars para el quizalofop fue muy alto a bajas concentraciones, aumentando con la concentración. Sin embargo se observaron diferencias en cuanto a la adsorción de la terbutilazina, correspondiendo una mayor adsorción en el hidrochar de alperujo seguido por el hidrochar de cáscara de naranja. La adsorción de este herbicida en el hidrochar de lodo no se ajustó a una isoterma de adsorción lineal. El flazasulfurón fue el herbicida que se adsorbió en menor cantidad, especialmente en el hidrochar de lodo de depuradora.

Los tres hidrochar tuvieron una escasa área superficial por lo que su capacidad adsorbente debe estar relacionada con el contenido en carbono y las propiedades del herbicida (Han y col., 2016). El flazasulfurón que es un ácido débil y de carácter polar ($pK_a = 4.37$, $\log K_{ow} = 0.03$) que se disocia debido al pH de la suspensión (Tabla 1) y la presencia de carga limita su adsorción (<30%). Sin embargo, el quizalofop no se ioniza y es muy apolar ($\log K_{ow} = 4.28$) por lo que se

adsorbería en los tres hidrochars casi por completo (98%). La terbutilazina con un carácter polar intermedio ($\log K_{ow} = 3.04$) se adsorbió más en el hidrochar de alperujo que en los hidrochars comerciales, porque el hidrochar de alperujo se habría sintetizado a mayor temperatura, lo que explicaría su mayor contenido en carbono y por ello su mayor potencial adsorbente.

4. Conclusiones

El nuevo hidrochar obtenido a partir de alperujo repasado y deshuesado fue más efectivo para eliminar terbutilazina y flazasulfuron de soluciones acuosas que los hidrochars comerciales ensayados. Su potencial adsorbente podría mejorarse mediante su activación fisicoquímica o su funcionalización con distintos grupos funcionales. El carácter apolar del herbicida quizalofop favoreció su absorción casi total por los tres hidrochars de biomasa residual ensayados. En todo caso, los hidrochars de biomasa residual utilizados en este estudio serían adsorbentes medioambientalmente y económicamente sostenibles, que contribuyen a la economía circular y a cumplir con las estrategias europeas de la Directiva Marco Europea del Agua para la protección de la calidad de las aguas.

5. Bibliografía

- Delgado-Moreno L., Bazhari S., Gasco G., Méndez, A., El Azzouz, M., Romero E. 2021. New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes. *Sci. Total Environ.* 752, 141838
- Gascó G., Paz-Ferreira J., Álvarez M.L., Saa, A., Méndez, A. 2018. Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure. *Waste Manag.* 79, 395–403
- Han L., Ro K.S., Sun K., Sun H., Wang Z., Libra J.A., Xing B. 2016. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 13274–13282.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H. 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, 71-106.
- Romero E., Quirantes M., Nogales R. 2017. Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes. *Fuel* 208, 1–9.

6. Agradecimientos

El presente estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, proyecto PID2020-116210RB-I00 y cofinanciado con fondos FEDER