

Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento

An Overview around Water Pollution by Nickel. Biosorption as Treatment Technology

Dra. Inés de la C. Alomá-Vicente¹, Dr. Gabriel Blázquez-García¹, Dra. Mónica Calero-de-Hoces²,

Dra. M^a Ángeles Martín-Lara², Dr. Iván L. Rodríguez Rico¹, Alicia Ronda-Gálvez²
inesav@uclv.edu.cu; gblazque@ugr.es; mcaleroh@ugr.es; marianml@ugr.es; alirg@ugr.es



¹Central University "Marta Abreu" of Las Villas, Villa Clara, Cuba; ²Department of Chemical Engineering University of Granada, Granada, Spain

● Resumen

La contaminación de las aguas residuales con metales pesados presenta hoy en día un gran problema para el Medio Ambiente. El uso extensivo del níquel para la fabricación de productos requeridos por la sociedad actual ha provocado la contaminación del aire, suelo y agua. Uno de los objetivos de este trabajo es evaluar los vertidos de níquel presentando información cuantitativa de emisiones industriales de este metal en España, recopilada de la base de datos más relevante a nivel europeo, el European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR). A continuación, se realizaron pruebas para la eliminación de níquel mediante biosorción, seleccionando como biosorbente la cáscara de piña piñonera, que tiene la ventaja de ser un residuo agrícola muy abundante en Andalucía de bajo o nulo coste. Se estudiaron las variables que intervienen en el proceso (tamaño de partícula, pH, etcétera), determinando su influencia en el mismo.

Palabras clave: biosorción, níquel, metales pesados, cáscara de piña, aguas residuales.

● Abstract

The contamination of wastewater with heavy metals is a big problem for the environment at present. The extensive use of nickel for manufacturing products required by actual society has led to contamination of air, soil and water. One of the objectives of this study is to evaluate the discharge of nickel, presenting the quantitative information of industrial emissions of this metal in Spain, collected by a important data base, the European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR). The following tests were performed for the removal of nickel by biosorption, selecting as biosorbent the pine cone shell, which has some advantages, as the use of an agricultural waste very abundant in Andalucía low or no cost. The last aim of this work is the study of variables that take part in the biosorption (particle size, pH, etc.) and how they have an influence in the process.

Keywords: biosorption, nickel, heavy metals, pine cone shell, wastewaters.

● Introducción

El agua es la base de la vida en nuestro planeta. La calidad de la vida depende directamente de la calidad del agua. Una buena calidad del agua sustenta la buena salud de los ecosistemas y, en consecuencia, mejora el bienestar de las personas. Sin embargo, la calidad de los recursos hídricos se ve cada vez más amenazada por la contaminación. Durante los últimos 50 años, la actividad humana ha provocado la

contaminación de los recursos hídricos en una magnitud sin precedentes históricos. Entre los diversos contaminantes que produce esta actividad humana, los metales pesados se encuentran como unos de los más peligrosos y que más efectos medioambientales ocasionan. El efecto tóxico que presentan los metales pesados no se debe solamente a sus características esenciales, sino también a las concentraciones en las que pueden aparecer y, lo más importante, al tipo de especie que forman en un medio concreto.

Uno de los metales pesados de uso frecuente es el níquel. Es un elemento bastante abundante, constituye cerca del 0,008 % de la corteza terrestre y 0,01 % de las rocas ígneas. Se encuentra en distintos minerales, en meteoritos (aleado con hierro), etcétera. Es un mineral muy demandado en la industria (la siderúrgica, por ejemplo), principalmente para la obtención de aceros de gran calidad y en muchísimas aleaciones con cobre, cromo, aluminio, plomo, cobalto, manganeso, plata y oro. El níquel da a las aleaciones dureza, tenacidad y ligereza, así como cualidades anticorrosivas, eléctricas y térmicas. La mayor parte del níquel se emplea para fabricar acero inoxidable.

En pequeñas cantidades el níquel es esencial, pero a altas concentraciones puede resultar muy peligroso para la salud humana. Aumenta las posibilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata. Es desencadenante también de embolias, fallos respiratorios, desórdenes del corazón, así como reacciones alérgicas (erupciones cutáneas), en menor grado.

Considerando los efectos que provocan los metales pesados en general y el níquel en particular en el medio ambiente, es prioritario llevar a cabo actuaciones que procedan a la eliminación de los mismos de los diversos efluentes. El tratamiento de efluentes contaminados es un proceso complicado, debido a que las aguas a tratar pueden tener una composición muy variable en cuanto a componentes orgánicos o inorgánicos, acidez o basicidad extrema, conductividad eléctrica, presencia de sustancias volátiles, etcétera.

En numerosas ocasiones, las tecnologías utilizadas hoy en día, son inadecuadas y poco eficientes para la eliminación de los metales pesados de los efluentes industriales al no lograr reducir la concentración de los mismos por debajo de los límites establecidos por la legislación y, en algunos casos, resultan poco selectivas. Esto conlleva a dificultar su reciclaje y pueden contribuir a la formación de lodos difíciles de tratar y eliminar, suponiendo un grave problema para el medioambiente.

En la última década, el potencial de la tecnología de biosorción para la eliminación de metales pesados ha quedado bien establecido. Asimismo, por razones

económicas, resulta de particular interés el uso como sólidos biosorbentes de diferentes tipos de biomasa residual, abundante y de bajo o nulo coste, como los residuos agrícolas o forestales, los residuos generados por fermentaciones industriales o ciertas algas que se encuentran en grandes cantidades en el mar.

Algunos ejemplos de biosorbentes utilizados para la eliminación de metales pesados son: bagazo /1/, residuos de manzana /2/, piel de banana /3/, residuos de café /4/, cáscaras de cangrejo /5/, tallos de uva /6/, algas marinas /7, 8/, serrín /9/, hueso de aceituna /10-13/, cáscara de naranja /14-16/, residuos de la molienda del papel /17/, corteza de pino /11, 18/, cáscara de arroz /19/, cáscara de nuez /20, 21/.

En este trabajo se realiza un análisis de la situación actual en relación a los vertidos de níquel al medio ambiente en España y se plantea la biosorción como técnica para la eliminación de este metal en medios acuosos. En concreto, se estudia el efecto de los principales parámetros que afectan al proceso de biosorción de níquel utilizando cáscara de piña como sólido biosorbente, así como, se analiza la cinética y el equilibrio del proceso.

Fundamentación teórica

El proceso de biosorción tiene lugar entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente), que generalmente es agua, que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato), en este caso iones metálicos. Existe una afinidad del sorbente por el sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Este equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante /22/.

Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción /23/, el más utilizado

es el modelo de Langmuir /24/. Este modelo fue en su origen desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido por lo general utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra unión en este mismo sitio /25/. La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

dónde q_e es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g, C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L. q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg, respectivamente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Por lo que representando C_e/q_e frente a C_e , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros q_m y b .

Por otra parte, el estudio de la cinética de biosorción de metales pesados es fundamental, ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso así como, servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna. Para ello, es frecuente el

uso de modelos que permitan la determinación de los correspondientes parámetros cinéticos. Uno de los modelos más utilizados y que mejor reproduce la cinética de los procesos de biosorción es el modelo de pseudo-segundo orden. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación /26/.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, mg/g, y k_{s2} es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg · min

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$, y reagrupando términos, se obtiene

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

donde $h = k_{s2} \cdot q_e^2$ es la velocidad de sorción inicial, mg/g · min.

Representando t/q_t frente a t , se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_{s2} , respectivamente.

● Materiales y métodos

Biosorbente: La cáscara de piña ha sido suministrada por la empresa Carsan Biocombustibles, S.L. situada en Padul, Granada. El sólido, que se recibe con una humedad inferior al 10 %, se muele en un molino de cuchillas y se clasifica por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados. En la tabla 1 se recogen algunas de las principales características físico-químicas de la cáscara de piña que se ha utilizado en este trabajo.

TABLA 1. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA CÁSCARA DE PIÑA

Análisis elemental, %		Humedad, %
C	46,81	9,07
H	7,44	Tamaño de partícula, mm
N	0,27	<1,00
O	45,43	Carbono Orgánico Total (TOC), mgC/g
S	<0,1	2,285
Análisis de Superficie		Densidad, g/cm ³
Superficie específica BET, m ² /g	0,773	1,441
Volumen de poros, cm ³ /g	0,001 512	
Tamaño medio de poro, Å	78,25	

Ensayos de biosorción: Para la ejecución de los experimentos de biosorción en discontinuo, se ha contado con una instalación consistente en un baño termostatzado, un agitador magnético, un reactor encamisado de 200 mL de capacidad y un pH-metro.

Para la realización de los experimentos, se introduce en el reactor la disolución de metal que ha sido preparada previamente con la concentración requerida, se conecta la agitación y se deja que alcance la temperatura de trabajo fijada. A continuación, se ajusta el pH al valor deseado y se añade el biosorbente al reactor.

Una vez transcurrido el tiempo de operación, se extrae del reactor la fase líquida, se centrifuga durante 10 minutos y se filtra la disolución sobrenadante, desechándose el biosorbente. Finalmente se analiza la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución de metal original, para determinar la concentración de metal inicial y final, y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente estudiado.

La determinación del contenido en níquel se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo AAnalyst 200 de Perkin-Elmer, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo y con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para

este catión. Todas las mediciones se han hecho por triplicado obteniéndose un valor medio.

● Resultados y discusión

Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes

La información cuantitativa de emisiones industriales de metales pesados al agua es escasa. Una de las bases de datos más relevante a nivel europeo es el European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR). Este registro pone a disposición del público interesado información sobre las emisiones y transferencias de residuos fuera del emplazamiento de todos aquellos complejos industriales que realizan alguna de las actividades contempladas en el Reglamento Europeo o en la legislación española. En este apartado se presenta la información recopilada del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes relativa a la emisión de metales pesados a la atmósfera, al agua y al suelo en España en el año 2011.

Según el E-PRTR, concretamente para los metales pesados se han registrado 44 actividades que los emiten como residuos en toda España. De un total de 6 196 complejos registrados únicamente 1 633 han notificado la emisión de metales en el año 2011. En la tabla 2 se recoge un resumen de los sectores que contribuyen de forma más activa a la emisión de metales pesados al Medio Ambiente en España.

TABLA 2. PRINCIPALES ACTIVIDADES CON EMISIONES DE METALES PESADOS A LA ATMÓSFERA, AL AGUA O AL SUELO EN ESPAÑA (AÑO 2011)

Descripción	Atmósfera (t/año)	Agua (t/año)	Suelo (t/año)
Refinerías de petróleo y gas	31,314	3,552	-
Instalaciones de combustión > 50 MW	30,987	30,736	-
Producción de fundición o aceros brutos (capacidad > 2,5 t/h)	135,270	1,708	-
Galvanización (capacidad > 2 t acero bruto/h)	0,853	138,506	-
Fundiciones de metales ferrosos (capacidad producción > 20 t/día)	0,014	0,410	-
Producción de metales en bruto no ferrosos	19,891	6,201	-
Fusión de metales no ferrosos (> 4 t/día plomo y cadmio o > 20 t/día resto de metales)	17,268	0,112	-
Tratamiento de superficie por procedimiento electrolítico o químico	0,764	3,256	-
Explotaciones mineras subterráneas y operaciones conexas.	-	0,622	-
Fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio	16,499	0,006	-
Fabricación de pdtos. cerámicos mediante hornado	1,963	-	-
Fabricación hidrocarburos simples	1,096	-	-
Fabricación hidrocarburos oxigenados	0,442	2,405	-
Fabricación hidrocarburos nitrogenados	-	0,487	-
Fabricación materias plásticas de base	0,085	1,249	-
Fabricación colorantes y pigmentos	-	0,767	-
Fabricación tensioactivos y agentes de superficie.	-	0,285	-
Fabricación de gases	0,251	1,105	-
Fabricación de ácidos	0,019	0,004	-
Fabricación de sales	0,022	0,018	-
Fabricación de no metales, óxidos metálicos u otros comp. inorgánicos	6,021	0,038	-
Fabricación de fertilizantes a base de fósforo, de nitrógeno o de potasio	0,237	-	-
Fabricación de explosivos	-	0,216	-
Valorización o eliminación de residuos peligrosos (capacidad >10 t/día)	1,133	1,546	-
Incineración de los residuos municipales (capacidad >3 t/h)	0,021	0,002	-
Eliminación de residuos no peligrosos (capacidad > 50 t/día)	-	6,553	-
Vertederos (recepción >10 t/día o cap. total >25.000 t, excluidos residuos inertes)	-	1,026	-
Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (capacidad de 100.000 equivalentes-habitante)	-	78,784	-
Fabricación de pasta de papel	-	4,248	-
Fabricación de papel y cartón (cap >20 t/día)	-	2,239	-
Plantas industriales para la fabricación de otros productos básicos de la madera (capacidad de producción de 20 t/día)	1,721	-	-
Mataderos (cap. producción canales >50 t/día)	-	0,231	0,997
Fábric. pdtos. alimenticios a partir de mat. prima vegetal (cap. produc. pdto. acabado >300 t/día)	-	1,383	-
Tratamiento previo o tinte de fibras o pdtos. textiles (capacidad >10 t/día)	-	14,785	-
Tratamiento de sup. con disolventes orgánicos (cap. de consumo > 200 t/año)	-	3,097	-
Total:	266,462	308,197	0,997

Se observa que las actividades llevadas a cabo en las instalaciones de galvanizado, superan al resto en emisiones al agua de metales pesados. Le siguen las actividades de tratamiento de aguas residuales urbanas y las instalaciones de combustión. A estas actividades se deben aplicar estrictas medidas para la correcta gestión de sus residuos a fin de disminuir de forma considerable sus emisiones al Medio Ambiente.

En lo que respecta al caso particular de las emisiones de níquel al medio ambiente, más

concretamente en medios acuosos, en la tabla 3 se muestran los principales sectores industriales que emiten este metal al medio ambiente en Andalucía en el año 2011. Concretamente en Andalucía se recogen 13 actividades distintas y, del conjunto de los 6 274 complejos registrados, solo 177 han informado sus emisiones de níquel. En el caso particular de las emisiones de níquel al agua, en Andalucía el 42 % corresponde a las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, el 15 % a refinerías de petróleo y gas y el resto se encuentra repartido de forma minoritaria entre el resto de los sectores.

TABLA 3. ACTIVIDADES CON EMISIONES DE NÍQUEL A LA ATMÓSFERA, AL AGUA O AL SUELO EN ANDALUCÍA (AÑO 2011)

Descripción	Atmósfera (t/año)	Agua (t/año)	Suelo (t/año)
Refinerías de petróleo y gas	6,760	0,166	-
Instalaciones de combustión > 50 MW	0,876	-	-
Producción de fundición o aceros brutos (capacidad > 2,5 t/h)	-	0,154	-
Producción de metales en bruto no ferrosos	0,381	-	-
Fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio (cap fusión > 20 t/día)	0,101	-	-
Fabricación hidrocarburos simples	0,877	-	-
Fabricación hidrocarburos oxigenados	-	0,191	-
Fabricación de no metales, óxidos metálicos u otros comp. inorgánicos	-	0,025	-
Instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (capacidad de 100.000 equivalentes-habitante)	-	0,474	-
Fabricación de pasta de papel	-	0,095	-
Fabric. pdtos. alimenticios a partir de mat. prima vegetal (cap. produc. pdto. acabado >300 t/día)	-	0,022	-
Tratamiento y transformación de leche (leche recibida >200 t/día)	0,050	-	-
Total:	9,045	1,127	0

Finalmente, en la tabla 4 se relacionan los principales complejos industriales que emiten níquel al Medio Ambiente en Andalucía.

TABLA 4. COMPLEJOS INDUSTRIALES QUE EMITEN NÍQUEL AL MEDIO AMBIENTE EN ANDALUCÍA (AÑO 2011)

Nombre del complejo	Atmósfera (t/año)	Agua (t/año)	Suelo (t/año)
Edar Estepona	-	0,081	-
Edar Arroyo La Vibora	-	0,022	-
Edar Copero	-	0,045	-
Edar de La Golondrina	-	0,212	-
Edar Guadalete	-	0,092	-
Edar Ranilla	-	0,022	-
Coosur Vilches	0,195	-	-
Sensient Fragrances S.A.	-	0,043	-
Aceites Sierra Sur, S.A.	0,158	-	-
Central Térmica Litoral De Almería	0,101	-	-
Planta de Cogeneración De Grelva	0,260	-	-
Fábrica de Huelva (Atlantic Copper, S.L.U.)	0,381	-	-
Tioxide Europe, S.L.	-	0,025	-
C.T. Puente Nuevo	0,162	-	-
Fábrica de Palos De La Frontera (Cepsa Química)	-	0,069	-
Lubricantes del Sur, S.A.	0,877	-	-
Fábrica de Guadarranque (Cepsa Química)	-	0,080	-
Acermox, S.A.	-	0,154	-
Complejo Industrial De Huelva	-	0,095	-
Fábrica de Alcalá De Guadaíra (Vidriera Rovira, S.L.)	0,101	-	-
Refinería La Rábida	1,150	0,035	-
Refinería Gibraltar	5,610	0,131	-
Fábrica de Málaga (San Miguel Fábricas De Cerveza Y Malta, S.A.)	-	0,022	-
Fábrica de Granada (Puleva Food, S.L. Sociedad Unipersonal)	0,050	-	-
Total:	9,045	1,127	-

Entre los complejos industriales que más cantidad de níquel emiten al medio destaca Acerinox S.A. localizado en el Campo de Gibraltar y dedicado a la fabricación de aceros inoxidables, y cuyas emisiones al agua son de 0,154 t/año; de entre las numerosas estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) localizadas en Andalucía, una de las que más emite níquel al agua (cerca de 0,212 t/año) es la EDAR de la Golondrina, seguida por la EDAR de Guadalete (0,092 t/año); otros complejos a destacar por sus altas emisiones son Lubricantes del Sur S.A. (dedicado a la producción de aceites bases para lubricantes, aceites marinos, parafinas y ceras hidroacabadas, etcétera), con emisiones de 0,877 t/año a la atmósfera y el complejo Refinería "Gibraltar" (dedicado al

almacenamiento y distribución de gasolina, butano, propano, gasóleos, asfalto, etcétera) cuyas emisiones de níquel afectan de forma considerable tanto a la atmósfera (5,61 t/año), como al agua (0,131 t/año).

Por último, se ha realizado un estudio para recabar información de algunas empresas ubicadas en la provincia de Granada que desarrollan su actividad en distintos sectores industriales. Dicho estudio ha consistido en la elaboración de una encuesta en la que se recogen algunos datos relativos al proceso que desarrollan y la posible presencia de metales pesados en algunas de las etapas del mismo. En la tabla 5 se muestra, a modo de ejemplo, un resumen de los datos suministrados por dos de las empresas encuestadas.

TABLA 5. ENCUESTA REALIZADA A EMPRESAS DE LA PROVINCIA DE GRANADA

Empresa 1	
Actividad Principal:	Fabricación de productos básicos de química orgánica
Año de Inicio de la actividad	1990
Materias primas principales	Elementos químicos básicos (Cr, Ni, Cu, Br...)
Metales pesados en las materias primas	Si: X No:
Principales productos elaborados	Productos químicos diversos
Metales pesados en los productos elaborados	Si: Pb, Cu, Cr, etc. No:
Estado físico de los residuos generados	Líquidos y gases
Cantidad aproximada generada	1449 t/año
Metales pesados en los residuos generados	Si: Ni y compuestos derivados No:
Sistema de almacenamiento de residuos	Si: Depósitos blindados No:
Gestión de residuos	Interna: Externa: Recisur
Recicla todos o parte de los residuos	Si: X No:
Empresa 2	
Actividad Principal:	Productos de acero inoxidable
Año de Inicio de la actividad	1993
Materias primas principales	Acero inoxidable
Metales pesados en las materias primas	Si: Cr, Ni, Mn No:
Principales productos elaborados	Barriles, campanas de cocina y productos industriales
Metales pesados en los productos elaborados	Si: Cr, Ni, Mn No:
Estado físico de los residuos generados	Sólidos
Cantidad aproximada generada	1 t/año
Metales pesados en los residuos generados	Si: Cr, Ni, Mn No:
Sistema de almacenamiento de residuos	Si: Contenedores No:
Gestión de residuos	Interna: Externa: Cenarro
Recicla todos o parte de los residuos	Si: No: X

Ensayos de biosorción de níquel en discontinuo con cáscara de piña

Efecto del tamaño de partícula

En los procesos de biosorción, la capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, son dos parámetros que están relacionados, en la mayoría de las ocasiones, con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee.

Muchos investigadores han demostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si la biosorción se atribuye a procesos de adsorción en la superficie de la partícula, fundamentalmente aquellos relacionados con el intercambio iónico o la formación de complejos en dicha superficie /27, 28/.

Antes de analizar el efecto del tamaño de partícula en la biosorción de Ni (II) con cáscara de piña, se realizó un estudio granulométrico con objeto de determinar la distribución de tamaños del sólido después de su trituración. Para ello, se procedió a la trituración del sólido y su posterior separación por tamaños, utilizando tamices normalizados de la serie ASTM (American Society for Testing Materials).

En la tabla 6 se muestra el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto a la masa total, para el sólido analizado.

Se observa que la distribución de tamaños es irregular. Así, la fracción comprendida entre 0,710 mm y 1,00 mm, representa el 41,11 % de la masa total, mientras que el porcentaje menor corresponde a la fracción comprendida entre 0,250 mm y 0,355 mm.

TABLA 6. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS CON RESPECTO A LA MASA TOTAL DE CÁSCARA DE PIÑA DESPUÉS DE SU TRITURACIÓN

Tamaño (mm)	% Masa
>1,00	15,51
1,00-0,710	41,11
0,710-0,500	13,92
0,500-0,355	7,22
0,355-0,250	5,07
<0,250	15,11

A continuación se analizó el efecto del tamaño de partícula en la biosorción de Ni (II) para lo que, de acuerdo con estudios previos, se han realizado experimentos fijando las siguientes condiciones operacionales: concentración inicial de níquel, 10 mg/L; concentración de biosorbente, 10 g/L; pH, 5; tiempo de contacto, 120 min.

En la figura 1 se representa el porcentaje de níquel retirado para cada una de las fracciones obtenidas en el análisis granulométrico, obtenido a partir de la expresión:

$$\% \text{ Retirado} = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100 \quad (5)$$

donde C_i y C_f son las concentraciones iniciales y finales de níquel en disolución mg/L.

En la figura se observa que el porcentaje de metal retirado aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, pasando de un 72,5 % para la fracción 0,710-1,00 mm hasta un 89 % para las fracciones 0,250-0,355 mm y < 0,250 mm.

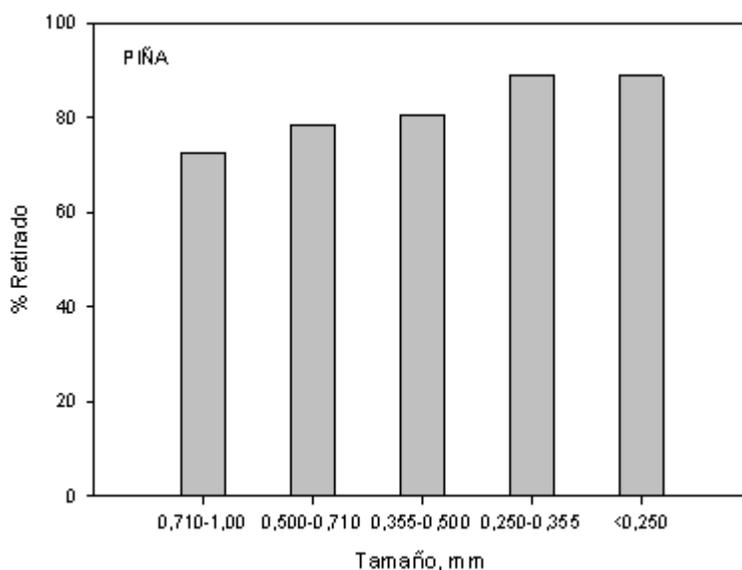


Fig. 1 Porcentaje de níquel retirado en función del tamaño de partícula.

No obstante, si se tiene en cuenta que la trituración y separación por tamaños supone una elevación en los costes de preparación del biosorbente, desde el punto de vista de su aplicación a escala real y puesto que el aumento en el porcentaje de níquel retirado con el tamaño de partícula es poco significativo, se decidió utilizar el sólido triturado con un tamaño < 1 mm pero sin realizar su posterior separación por fracciones.

Efecto del pH del medio

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos biosorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción; así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre biosorción de metales pesados indican que la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente /27, 29, 30/.

Antes de analizar el efecto del pH en la biosorción de Ni (II) con cáscara de piña, en primer lugar se

realizó un estudio para conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH. Para ello, se han obtenido el diagrama de especiación del níquel en disolución en función del pH, para una concentración inicial de 10 mg/L (0,16 mM) y una concentración inicial de 150 mg/L (2,55 mM) (figuras no mostradas). De acuerdo con estos diagramas se obtuvo que, hasta un valor de pH próximo a 6, la especie predominante en disolución es Ni^{2+} . A partir de este valor de pH, el níquel comienza a precipitar en forma de $Ni(OH)_2$, encontrándose totalmente precipitado a partir de pH igual a 8.

También se han realizado experimentos en ausencia de biosorbente, para una concentración inicial de Ni de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25 °C (datos no mostrados). El aumento de la concentración inicial de níquel en el medio de 10 a 150 mg/L, reduce ligeramente el valor de pH al que se inicia la precipitación. Los resultados obtenidos con los ensayos sin biosorbente confirman que a partir de pH= 8 el níquel se encuentra precipitado en el medio.

A continuación, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en el proceso de biosorción. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de Ni (II) de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min, una concentración de biosorbente de 10 mg/L y se modificó el pH del medio de 3 a 7.

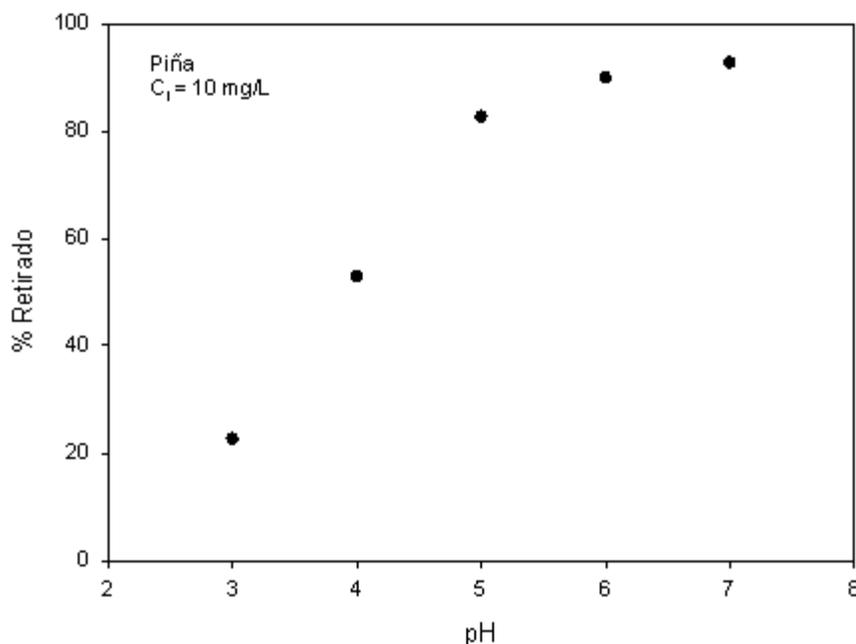


Fig. 2 Porcentaje de níquel retirado en función del pH del medio.

La temperatura se mantuvo a 25 °C durante todo el ensayo. No se han realizado experimentos con valores de pH superiores para evitar la precipitación del metal. Los resultados se muestran en la figura 2.

Se observa que, a medida que baja el pH del medio, el porcentaje de níquel retirado disminuye considerablemente, variando de 90 % con valores de pH de 6 y 7, hasta 22 % con pH igual a 3. La mayoría de los autores indican que la retención de los iones metálicos por un biosorbente es debido a la atracción iónica entre dichos iones y a los grupos funcionales presentes en el sólido. En este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H⁺ y los iones del metal, lo que explicaría la disminución en el porcentaje de metal retirado del medio /29, 31, 32/.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por numerosos investigadores. Así Hawari y Mulligan /33/ indican que la biosorción de níquel con biomasa granular, disminuye a valores de pH inferiores a 4. Akar *et al.* /34/ encuentran una disminución importante en la capacidad de retención de níquel de una biomasa inmovilizada en silica-gel a valores de pH inferiores a 4.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se ha elegido un pH = 5 para el resto de los experimentos realizados, con el objetivo de evitar trabajar a valores de pH próximos a la zona de precipitación para cualquier concentración inicial de níquel que se utilice.

Efecto de la concentración inicial de metal. Equilibrio del proceso

A fin de comprobar el efecto de la concentración inicial de metal en la biosorción de níquel con cáscara de piña, se han realizado experimentos variando dicha concentración de 10 a 400 mg/L. El resto de las variables operacionales se han mantenido en los siguientes valores: concentración de biosorbente, 10 mg/L; pH, 5; temperatura, 25 °C; tiempo de contacto, 120 min. En la figura 3 se ha representado el porcentaje de níquel retirado y la capacidad de biosorción de la cáscara de piña expresada como mg de níquel retenido/g de biosorbente y determinada a partir de la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{(C_F - C_i)V}{m} \quad (6)$$

dónde, q_e es la capacidad de biosorción, mg/g; V es el volumen de disolución empleada, L; y m es la masa de biosorbente, g.

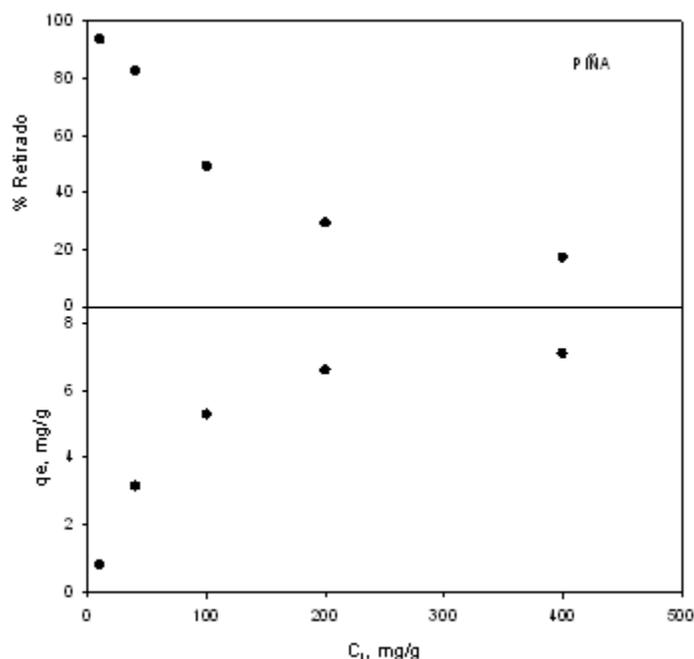


Fig. 3 Efecto de la concentración inicial de níquel en la biosorción con cáscara de piña.

Se observa que, a medida que aumenta la concentración inicial de níquel disminuye el porcentaje del mismo que se retira del medio, pero aumenta la capacidad de biosorción. Esto indica que, aunque al aumentar la concentración inicial de metal el porcentaje que se retira es menor, esta cantidad de metal retirada, en relación a la masa de biosorbente que se utiliza, es cada vez mayor, hasta alcanzar un valor a partir del cual la capacidad de biosorción permanece prácticamente constante.

A partir de estos resultados se ha procedido a estudiar el equilibrio del proceso de biosorción de níquel con cáscara de piña. En la figura 4 se ha representado la capacidad de retención de níquel, q_e , frente a la concentración de equilibrio de níquel en la fase líquida, C_e (mg/L). Se observa que la capacidad de biosorción va aumentando hasta alcanzar un valor prácticamente constante próximo a 7 mg/g a partir de una concentración inicial de níquel de 200 mg/L.

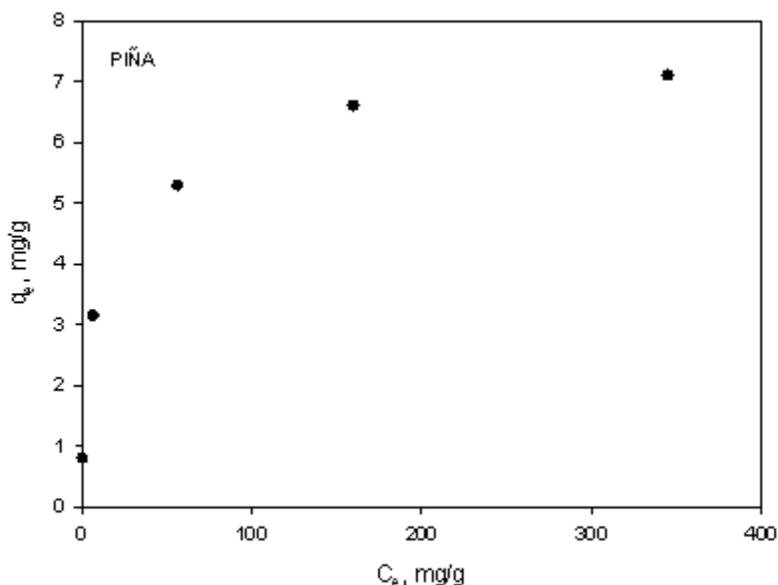


Fig. 4 Capacidad de retención de níquel frente a la concentración de equilibrio de níquel en la fase líquida.

Estos resultados se han ajustado a la isoterma de Langmuir (ecuación 2). El modelo de Langmuir reproduce bien los resultados experimentales, obteniéndose un coeficiente de regresión $r^2 = 0,998$. La capacidad máxima de retención de níquel de la cáscara de piña que se ha obtenido, $q_m = 7,27$ mg/g, coincide prácticamente con el valor

encontrado de forma experimental; así mismo se ha obtenido un valor de $b = 0,0846$ L/mg. Estos resultados son similares a los indicados por otros investigadores, utilizando diferentes sólidos biosorbentes para la eliminación de níquel. En la tabla 7 se muestran algunos de los resultados encontrados por diferentes investigadores.

TABLA 7. CAPACIDADES DE BIOSORCIÓN DE NÍQUEL ENCONTRADAS POR DIVERSOS INVESTIGADORES

Biosorbente	q_m , mg/g	b, L/mg	Referencia
Alga parda químicamente modificada	16,17	0,04	Montazer-Rahmati <i>et al.</i> /25/
<i>Cochlospermum gossypium</i>	50,5	0,027	Vinod <i>et al.</i> /35/
Alga <i>Padina Australis</i>	23,8	0,022	Pahlavanzadeh <i>et al.</i> /36/
Cáscara de huevo	2,36	0,000 48	Ghazy <i>et al.</i> /37/
Cáscara de arroz	8,86	0,011	Basal <i>et al.</i> /38/
Residuos de lodos de vino	3,16	0,062	Liu <i>et al.</i> /39/
Lodos residuales	25,0	0,03	Hawari y Mulligan/33/
Cáscara de piña	7,27	0,085	En este trabajo

Efecto del tiempo de contacto. Cinética del proceso

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso, así como servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna.

Por ello, se han realizado experimentos variando el tiempo de contacto de 0 a 180 min y

para cinco concentraciones iniciales de níquel: 10, 40, 100, 200 y 400 mg/L. El resto de los parámetros se han mantenido en las condiciones seleccionadas anteriormente, pH = 5, temperatura = 25 °C, tamaño de partícula < 1,00 mm y concentración de biosorbente = 10 g/L. Los resultados se muestran en la figura 5.

Se observa que el proceso de biosorción es muy rápido, ya que en los 15 primeros minutos se retira la mayor parte del níquel presente en la disolución y, en la mayoría de los casos, aproximadamente a los 50 min de tiempo de contacto se alcanza el equilibrio.

Por otra parte, se pone de manifiesto que a medida que aumenta la concentración inicial de níquel en el medio, la capacidad de retención aumenta y el proceso se hace más lento. Estos

resultados se han ajustado al modelo de pseudo-segundo orden (ecuación 4). En la tabla 8 se muestran los parámetros de ajuste de los resultados experimentales a este modelo.

TABLA 8. PARÁMETROS DE AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES AL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

C_i , mg/L	q_e , mg/g	h , mg/g·min	k_{s2} , g/mg·min	r^2
10	0,802	0,940	1,461	0,997
40	3,236	0,505	0,048 2	0,998
100	5,405	0,498	0,017 0	0,987
200	6,452	1,692	0,040 6	0,997
400	6,944	1,377	0,028 6	0,994

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden reproduce bien los resultados experimentales para todas las concentraciones usadas ($r^2 > 0,99$). Los valores de la capacidad de biosorción en el equilibrio, q_e , coinciden con los obtenidos experimentalmente; aumentan al elevarse la concentración inicial de níquel, como se había indicado con anterioridad.

Aunque la velocidad de biosorción inicial, h , es mayor para las concentraciones más elevadas (200 y 400 mg/L), la constante cinética disminuye con la concentración inicial, lo que indica que el proceso se hace más lento, como se ha puesto de manifiesto en el experimento. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores que estudian el efecto de la concentración inicial de metal en la cinética del proceso de biosorción de un metal con un sólido biosorbente /25, 35, 40/.



Conclusiones

La cáscara de piña ha mostrado tener potencial para ser usada como sólido biosorbente de níquel presente en medios acuosos. Su carácter de

residuo, su buena disponibilidad y su bajo o nulo coste se encuentran entre las principales ventajas que presenta este sólido frente a los adsorbentes convencionales.

Los experimentos de biosorción han mostrado que el pH del medio influye de forma importante en el proceso. Así, el porcentaje de níquel retirado por la cáscara de piña varía de un 22 % con pH=3, a un 90 % con valores de pH de 6 y 7.

El estudio del efecto de la concentración inicial de metal en el medio ha mostrado que, a medida que aumenta dicha concentración, disminuye el porcentaje que se retira del medio, aunque la capacidad de biosorción de la cáscara de piña aumenta. Esto indica que, aunque al aumentar la concentración inicial de níquel el porcentaje que se retira es menor, esta cantidad retirada en relación con la masa de biosorbente utilizada es cada vez mayor, hasta alcanzar un valor a partir del cual la capacidad de biosorción permanece prácticamente constante.

El equilibrio de biosorción de níquel con cáscara de piña es descrito por la isoterma de Langmuir,

encontrándose una capacidad máxima de retención de 7,27 mg/g que es del mismo orden de magnitud que la de otros residuos de origen similar.

El estudio de la cinética del proceso ha mostrado que la biosorción de níquel con cáscara de piña se produce de forma muy rápida para todas las concentraciones iniciales de metal ensayadas, ya que en los primeros 15 min se retira la mayor parte del metal y, en la mayoría de los casos, a los 50 min de tiempo de contacto se alcanza el equilibrio.

El modelo de pseudo-segundo orden reproduce bien los resultados experimentales, encontrándose que la constante cinética del modelo disminuye con la concentración inicial de níquel, lo que indica que el proceso se hace más lento.



Bibliografía

- VELÁZQUEZ-JIMÉNEZ, L. H., *et al.* "Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water". *Ind. Crops. Prod.* 2013, 43, p. 200-206.
- CHONG, S. H., *et al.* "Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues". *Process Biochem.* 1998, 33, p. 205-211.
- LIU, C., *et al.* "Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water". *Bioresour. Technol.* 2012, 119, p. 349-354.
- BOONAMNUAYVITAYA, V., *et al.* "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay". *Sep. Purif. Technol.* 2004, 35, p. 11-22.
- MORRIS, A., *et al.* "Use of ground crawfish shells for the removal of chromium in solution". *Microchem. J.* 2012, 105, p. 2-8.
- VILLAESCUSA, I., *et al.* "Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes". *Water Res.* 2004, 38, p. 992-1002.
- CIRIK, Y., *et al.* "Heavy metals uptake from aqueous solutions using marine algae (*Colpomeniasinuosa*): kinetics and isotherms". *Chem. Ecol.* 2012, 28, p. 469-480.
- YALÇYN, S., *et al.* "Characterization and lead (II), cadmium (II), nickel (II) biosorption of dried marine brown macroalgae *Cystoseira barbata*". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012, 19, p. 3118-3125.
- VINODHINI, V., DAS, N. "Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust". *Desalination.* 2010, 264, p. 9-14.
- BLÁZQUEZ, G., *et al.* "Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone". *Environ. Prog. Sustain.* 2011a, 30, p. 576-585.
- _____. "Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark". *J. Ind. Eng. Chem.* 2011b, 17, p. 824-833.
- MARTÍN-LARA, M. A., *et al.* "Multiple biosorption-desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone". *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, 18, p. 1006-1012.
- _____. "Sorption of Cr (VI) onto olive stone in a packed bed column: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves". *J. Environ. Eng. ASCE.* 2010, 136, p. 1389-1397.
- FENG, N., *et al.* "Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel". *J. Hazard. Mater.* 2011, 185, p. 49-54.
- LUGO-LUGO, V., *et al.* "Biosorption of Cr (III) and Fe (III) in single and binary systems onto pretreated orange peel". *J. Environ. Manage.* 2012, 112, p. 120-127.
- PÉREZ-MARÍN, A. B., *et al.* "Use of chemical modification to determine the binding of Cd (II), Zn (II) and Cr (III) ions by orange waste". *Biochem. Eng. J.* 2012, 53, p. 2-6.
- SURYAN, S.; AHLUWALIA, S. S. "Biosorption of heavy metals by paper mill waste from aqueous solution". *Int. J. Environ. Sci.* 2012, 2, p. 1331-1343.
- AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. "Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms". *Sep. Sci. Technol.* 1998, 33, p. 1303-1329.
- MONTANHER, S. F., *et al.* "Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran". *J. Hazard. Mater.* 2005, 117, p. 207-211.
- ALMASI, A., *et al.* "Lead (II) and cadmium (II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study". *Toxicol. Environ. Chem.* 2012, 94, p. 660-671.
- PEHLIVAN, E.; ALTUN, T. "Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell". *J. Hazard. Mater.* 2008, 155, p. 378-384.
- HO, Y. S., *et al.* "Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern". *Process Biochem.* 2002, 37, p. 1421-1430.
- VOLESKY, B. *Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert.* Quebec, Canada: 2003.
- LANGMUIR, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, p. 1361-1403.
- MONTAZER-RAHMATIA, M. M., *et al.* "Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae". *J. Hazard. Mater.* 2011, 185, p. 401-407.

26. HO, Y. S.; MCKAY, G. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat". *Water Res.* 2000, 34, p. 735-742.
27. BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies". *Water Res.* 2002, 36, p. 2463-2474.
28. TEXEIRA-TARLEY, C. R.; ZEZZI-ARRUDA, M. A. "Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents". *Chemosphere.* 2004, 54, p. 987-995.
29. PAGNANELLI, F., *et al.* "Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling". *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, p. 4709-4717.
30. RUIZ-NÚÑEZ, L. F. "Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio" [Trabajo de investigación]. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España, 2004.
31. BAYTAK, S.; TURKER, A. R. "The use of Agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III)". *Talanta.* 2005, 64, p. 938-945.
32. OLIVEIRA, E. A., *et al.* "Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran". *Process Biochem.* 2005, 40, p. 3485-3490.
33. HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. "Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass". *Process Biochem.* 2006, 41, p. 187-198.
34. AKAR, S. T., *et al.* "Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite". *Hydrometallurgy.* 2009, 97, p. 98-104.
35. VINOD, V. T. P., *et al.* "Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A carbohydrate biopolymer". *Journal of Hazardous Materials.* 2010, 178, p. 851-860.
36. PAHLAVANZADEHA, H., *et al.* "Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies". *J. Hazard. Mater.* 2010, 175, p. 304-310.
37. GHAZYA, S. E., *et al.* "Batch Removal of Nickel by Eggshell as a Low Cost Sorbent". *Int. J. Ind. Chem.* 2011, 2, p. 242-252.
38. BANSAL, M., *et al.* "Use of Agricultural Waste for the Removal of Nickel Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics Studies". *Int. J. Civil Environ. Eng.* 2009, 1, 2, p. 108-114.
39. LIU, C., *et al.* "Removal of Nickel from Aqueous Solution Using Wine Processing". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, p. 1438-1445.
40. RAMANA, D. K. V., *et al.* "Removal of nickel from aqueous solutions by citric acid modified *Ceiba Pentandra* Hulls: equilibrium and kinetic studies". *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90, p. 111-119.