

EMPLEO DE UN BIOSORBENTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA

M.C. Basso, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía - PINMATE - Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina. Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se analizó la posibilidad de emplear un residuo agroindustrial, cáscaras de Castaña de Pará, con el fin de remover iones cadmio y níquel a partir de soluciones acuosas diluidas utilizadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de metales. Se estudió el efecto de la dosis de muestra sobre la capacidad de sorción del residuo, en condiciones de equilibrio preestablecidas. Este alcanzó una alta efectividad en la remoción de los iones metálicos (> 90%) para dosis mayores que 0.4 g/100 ml, superando la performance de un carbón activado comercial utilizado como referencia. Las isotermas de sorción de Cd (II) y Ni (II) se representaron satisfactoriamente mediante el modelo de Langmuir. Se encontró que el Cd (II) se remueve más eficientemente que el Ni (II). Además, se determinó que la sorción de Cd (II) se halla favorecida a altos valores de pH. Los resultados indican que las cáscaras constituyen un biosorbente viable para el tratamiento de aguas contaminadas.

Palabras clave: biosorción; residuo agroindustrial ; metales pesados.

INTRODUCCION

El desarrollo tecnológico desmedido, acompañado de la tendencia mundial a la urbanización, inciden perniciosamente sobre el medio ambiente. Entre las principales causas de su deterioro se encuentra la descarga de efluentes industriales, contaminados con metales pesados, tales como cadmio, mercurio, plomo, cromo y níquel, en los cursos de agua. Con el propósito de asegurar la integridad de los ecosistemas acuáticos y proteger los recursos hídricos, las restricciones referidas al vuelco de efluentes resultan cada vez más estrictas (Basso et al., 2002).

Los métodos convencionalmente aplicados con el fin de eliminar los metales pesados, presentes en bajas concentraciones en aguas residuales, comprenden, fundamentalmente, el intercambio iónico, la separación a través de membranas y la adsorción empleando carbones activados. En los últimos años, la búsqueda de sorbentes alternativos, de bajo costo y carácter renovable ha suscitado la evaluación de la capacidad exhibida por diversos materiales biomásicos para el tratamiento de aguas contaminadas. En la literatura se reporta extensamente el estudio de la potencialidad como biosorbentes de diferentes especies de bacterias, hongos y algas (Holan y Volesky, 1994; Leusch et al., 1995; Zouboulis et al., 1999; Suh y Kim, 2000; Özer et al., 2000) y, en menor medida, de materiales lignocelulósicos pretratados (Gravitis et al., 1999).

La Castaña o Nuez de Pará (*Bertholletia excelsa*), perteneciente a la familia *Lecythidaceae*, es el fruto de un árbol perenne que crece en los climas cálidos o subcálidos húmedos sudamericanos, principalmente en la región de Pará, Brasil. Cada año se exportan miles de toneladas de este fruto, con o sin cáscara; en el último caso, puesto que el mismo está constituido por un 51 - 57% de cáscara, se genera una gran cantidad de residuos cuyo potencial aprovechamiento ha sido poco investigado (Bonelli et al., 2001).

En este contexto, el presente trabajo explora la posibilidad de usar cáscaras de Castaña de Pará, en virtud de su fácil disponibilidad a bajo costo, con el fin de remover iones Cd (II) y Ni (II) a partir de soluciones acuosas diluidas modelo. Su performance se compara con la de una muestra de carbón activado comercial seleccionado como referencia. Por otra parte, se determinan las isotermas de sorción de las especies metálicas sobre el residuo agroindustrial y se analiza la influencia del pH de la solución sobre la remoción de los iones cadmio.

PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon cáscaras de Castaña de Pará (CP) suministradas por un importador de dicho fruto. Estas se cortaron, molieron y tamizaron, seleccionándose las fracciones con diámetro de partícula promedio de 175 μm ; finalmente se secaron

en una estufa a 50°C, hasta peso constante, con el objeto de eliminar su contenido de humedad y se utilizaron en los ensayos de caracterización y de biosorción.

La caracterización química del material se llevó a cabo mediante análisis próximo y elemental. El primero consiste en la determinación de su contenido de volátiles, carbono fijo y cenizas, y se realizó según normas ASTM (American Society for Testing and Materials). Para el último, se empleó un instrumento Carlo Erba EA 1108. En éste tiene lugar la combustión de la muestra y la subsiguiente reducción y separación de la mezcla gaseosa resultante, en una columna cromatográfica, cuya composición se determina mediante un detector de conductividad térmica. A partir de la misma, se obtiene el contenido porcentual de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno del material, mientras que el contenido de oxígeno se estima por diferencia. Además, se determinó el contenido de los principales constituyentes biopoliméricos de la muestra, es decir, holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) y lignina, de acuerdo con los métodos estándar TAPPI (T 204 om - 88 y T 222 om - 88). Los resultados obtenidos se consignan en la Tabla 1.

<u>Análisis próximo</u>	(% en peso, base seca)
Material volátil	76.1
Cenizas	1.7
Carbono fijo *	22.2
<u>Análisis elemental</u>	(% en peso, base seca y libre de cenizas)
C	50.0
H	5.8
N	0.7
O *	43.5
<u>Composición macromolecular</u>	(% en peso, base seca y libre de extractivos)
Lignina	57
Holocelulosa	43

Tabla 1. *Caracterización química de la muestra de cáscaras de Castaña de Pará*
* Estimado por diferencia.

En primer término, se evaluó la influencia de la dosis de muestra sobre la capacidad de sorción de los iones Cd (II) y Ni (II). Se emplearon soluciones de nitrato de cadmio, de concentración inicial 0.18 mM, y de nitrato de níquel, de concentración inicial 0.34 mM. Estas se contactaron con diferentes masas de la muestra CP y se agitaron, a temperatura constante, durante un período prolongado (7 h); para el mismo se constató, previamente, condiciones de equilibrio en todos los sistemas en estudio, es decir, que la sorción de los cationes metálicos no variaba al extender el tiempo de contacto sorbato-sorbente. Las experiencias se realizaron a 28°C y pH 5.8. Luego, las muestras se filtraron y se analizó la concentración de los iones remanentes en solución: en el caso de Cd (II), se utilizó un electrodo de ión selectivo Cole Parmer 27502-07, en tanto que la determinación de Ni (II) se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-visible, según una técnica estándar (Basso et al., 2002).

Con fines comparativos, se realizaron también ensayos de sorción de los iones metálicos usando una muestra de carbón activado, puesto que éste constituye un adsorbente masivamente empleado en la potabilización de aguas y tratamiento de aguas residuales. Se seleccionó un carbón activado comercial (CC) de bajo costo, entre los recomendados para la remoción de especies metálicas del agua. Se evaluó el área específica del CC a partir de la determinación de la isoterma de adsorción de N₂ a (-196°C) y la aplicación del modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (Patrick, 1995). Asimismo, se estimó el volumen total de poros del CC a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa. Los valores de área BET y de volumen total de poros de la muestra de carbón empleada, son 1043 m²/g y 0.9 cm³/g, respectivamente.

Se determinaron las isotermas de sorción de los iones Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CP. Con este propósito, se contactó una dosis fija de muestra (0.3 g/100 ml) con soluciones de dichas especies metálicas, de concentración inicial variable en el rango de 4.5 x 10⁻² a 0.9 mM. Se trabajó a 28°C y pH 5.8; como en el ensayo anterior, los sistemas se sometieron a agitación durante 7 h, período para el que se verificó condiciones de equilibrio a partir de ensayos preliminares, en los que se evaluó el comportamiento de los sistemas investigados para diferentes tiempos de contacto prolongado.

Por otra parte, se estudió el efecto del pH de la solución, con respecto a la sorción de Cd (II), sobre la muestra CP, en condiciones de equilibrio. Se utilizaron soluciones de Cd (II) de concentración inicial 0.18 mM, manteniendo constantes el resto de las condiciones experimentales. El pH de las soluciones se ajustó añadiendo alícuotas de soluciones acuosas de ácido nítrico e hidróxido de sodio.

Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado, como mínimo. Asimismo, en todas ellas se emplearon blancos libres de metal y sorbente como control.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figuras 1 y 2 ilustran el efecto de las dosis de sorbente sobre la remoción de los iones Cd (II) y Ni(II), respectivamente. Las curvas representan el porcentaje de las especies metálicas sorbidas, en el equilibrio, en función de la dosis de muestra (CP o CC) empleada.

A partir de estas figuras se observa que, dada una concentración inicial constante de ión metálico, el incremento de la dosis de sorbente utilizada proporciona mayor superficie y/o sitios específicos para la captura de los iones (Ho et al., 1995); de esta manera, tiene lugar el aumento de la capacidad de sorción de las especies metálicas. La performance de la muestra CP en la eliminación de los iones cadmio y níquel parece más estrechamente dependiente de la variación de la dosis de sorbente, que aquella propia de la muestra CC. Esto podría deberse a una mayor influencia de la superficie expuesta por el material lignocelulósico en el proceso de sorción de los metales.

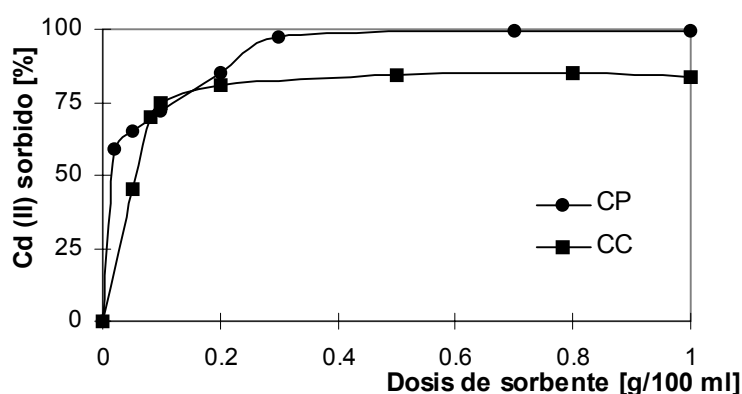


Figura 1. Efecto de la dosis de muestra CP y CC sobre la sorción de iones Cd (II) en el equilibrio. Condiciones: concentración inicial = 0.18 mM; pH = 5.8; temperatura = 28°C; tiempo de contacto = 7 h.

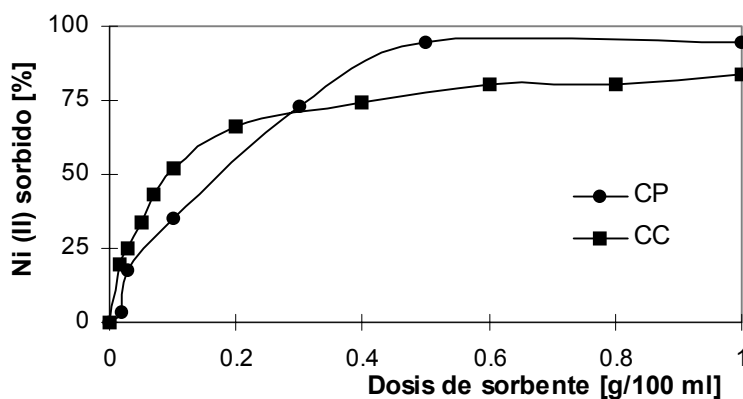


Figura 2. Efecto de la dosis de muestra CP y CC sobre la sorción de iones Ni (II) en el equilibrio. Condiciones: concentración inicial = 0.34 mM; pH = 5.8; temperatura = 28°C; tiempo de contacto = 7 h.

En la Figura 1 puede notarse que los dos sorbentes examinados alcanzan una apreciable eliminación de Cd (II) a partir de la solución. La muestra CP presenta porcentajes de biosorción de cadmio superiores al 90% para dosis de muestra mayores que 0.2 g/100 ml, en tanto que la remoción del contaminante resulta total cuando se exceden los 0.3 g de muestra cada 100 ml de solución. La muestra CC no supera el 80% de sorción, incluso para la máxima dosis de sorbente empleada (1.0 g/100 ml).

De acuerdo con la Figura 2, el comportamiento referido a la sorción de Ni (II) de las muestras estudiadas sigue una tendencia similar a la determinada para la remoción de Cd (II). En este caso, la muestra CP resulta más eficiente que la CC, cuando se usan dosis de muestra mayores que 0.3 g /100 ml. Sin embargo, se precisan dosis por encima de 0.4 g/100 ml con el fin de

alcanzar una remoción de Ni (II) superior al 90%.

La eficiente performance de la muestra CP en la remoción de las dos especies metálicas puede atribuirse a su elevado contenido de lignina (Tabla 1). Este biopolímero amorfo, de alto peso molecular y constituido, principalmente, por tres unidades monoméricas de tipo fenólico (alcoholes coniferílico, sinapílico y cumarílico) provee las funcionalidades superficiales esenciales para la captación de los iones metálicos (Gravitis et al., 1999).

Se determinaron las isotermas de sorción de los iones Cd (II) y Ni (II), individualmente, sobre la muestra CP. Cabe destacar el empleo de un mismo rango de concentraciones iniciales molares para ambos iones metálicos. Con el propósito de describir los datos experimentales, se aplicó la isoterma modelo de Langmuir; la misma está dada por la siguiente ecuación (Cooney et al., 1999):

$$C_e/q_e = 1/(X_m K) + (C_e/X_m) \quad (1)$$

donde q_e representa la cantidad de ión metálico sorbida por unidad de masa de sorbente y C_e es la concentración del ión en solución, en condiciones de equilibrio. X_m y K son los parámetros característicos del modelo de Langmuir, vinculados con la máxima capacidad de sorción y la intensidad de la sorción, respectivamente.

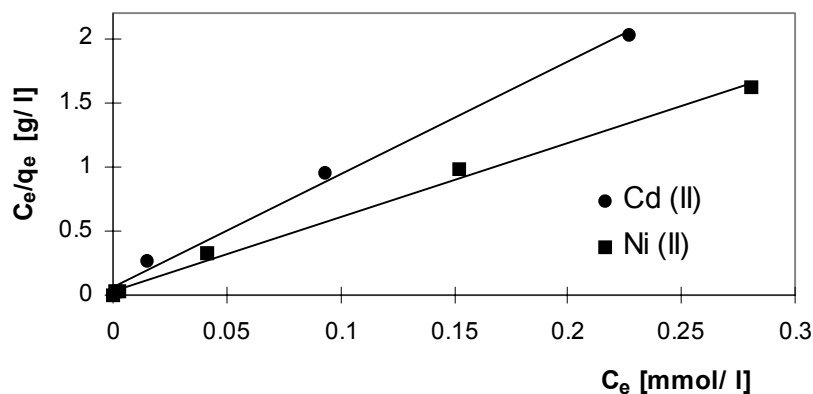


Figura 3. Isotermas de Langmuir para la sorción de iones Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CP. Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones del modelo (líneas). Condiciones: concentración inicial = 4.5×10^{-2} -0.9 mM; dosis de muestra = 0.3 g/100 ml; pH = 5.8; temperatura = 28°C; tiempo de contacto = 7 h.

Como puede apreciarse en la Figura 3, el modelo de Langmuir describe satisfactoriamente ($r^2 > 0.999$) la sorción de los dos iones metálicos sobre la muestra CP en todo el rango de concentraciones iniciales usadas. Los parámetros estimados, X_m y K , se detallan en la Tabla 2.

Sorbato	X_m (mmol/g)	K (l/mmol)
Cd (II)	0.17	147.8
Ni (II)	0.13	59.6

Tabla 2. Parámetros característicos del modelo de Langmuir estimados para la sorción de Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CP.

Los valores de X_m y K sugieren que la muestra CP resulta más eficiente en la remoción de Cd (II) que de Ni (II). Esta tendencia concuerda con la informada en la literatura para la biosorción de dichos iones (Cd (II) > Ni (II)) (Leusch et al., 1995; Zouboulis et al., 1999). Este comportamiento sería consecuencia de las interacciones electrostáticas de repulsión entre la superficie del sorbente, cargada positivamente debido a la presencia de los iones Cd (II) o Ni (II) en la misma, y los

correspondientes iones metálicos en solución. Puesto que el potencial iónico del Ni (II) es superior al del Cd (II), el primero exhibe una mayor densidad de carga; de este modo, el sistema Ni (II) - CP se encuentra sometido a fuerzas repulsivas más intensas, dificultándose el acceso y retención del Ni (II) en la superficie del sólido.

En la Figura 4, se muestra el efecto del pH inicial de la solución sobre la sorción de iones Cd (II), en el equilibrio, usando la muestra CP como biosorbente.

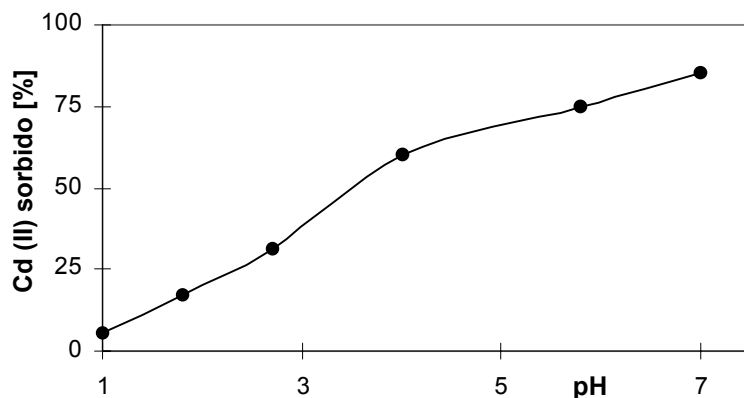


Figura 4. Influencia del pH de la solución en la sorción de iones Cd (II) sobre la muestra CP, en el equilibrio. Condiciones: concentración inicial=0.18 mM; dosis de muestra=0.3 g/100 ml; pH= 5.8; temperatura =28°C; tiempo de contacto = 7 h.

A partir de la Figura 4 puede apreciarse que la biosorción de los iones Cd (II) resulta significativamente dependiente del pH de la solución: la remoción del ión aumenta progresivamente conforme se incrementa el pH de la solución. Esta tendencia coincide con la informada en la literatura con respecto a la sorción de iones metálicos empleando diversas biomazas y carbones activados (Periasamy et al., 1995; Klimmek et al., 2001). A bajos pH priman dos efectos que limitarían la sorción del Cd (II): por un lado, existen interacciones de repulsión entre la superficie de la muestra, positivamente cargada y los cationes metálicos; además, estos últimos compiten con los protones, presentes en alta concentración en la solución, por la superficie del sorbente. A medida que el pH aumenta, estos efectos tienden a reducirse, alcanzándose mayores porcentajes de remoción del contaminante (Seco et al., 1997).

CONCLUSIONES

Las cáscaras de Castaña de Pará exhiben una considerable capacidad de eliminación de iones metálicos pesados a partir de soluciones acuosas diluidas. Este material alcanza porcentajes de biosorción de cadmio y níquel mayores que el 90% , para dosis de muestra por encima de 0.2 g/100 ml y 0.4 g/100 ml, respectivamente. Además, presenta porcentajes máximos de remoción de las especies metálicas superiores a las de una muestra de carbón activado comercial evaluada como referencia.

Las isotermas de biosorción de Cd (II) y Ni (II) sobre las cáscaras de castaña se representan satisfactoriamente a través del modelo de Langmuir, para todo el rango de concentraciones examinado. Los parámetros característicos estimados, vinculados con la máxima capacidad de sorción y la intensidad de la sorción, revelan que este material resulta más efectivo en la remoción de Cd (II), con respecto a la de Ni (II). Esto podría atribuirse a las mayores interacciones de repulsión que se establecen entre los iones níquel presentes en la solución y aquellos unidos a la superficie del biosorbente.

Se encontró una marcada dependencia entre el pH de la solución y la capacidad de sorción de iones Cd (II) del biosorbente. La misma se acrecienta al aumentar el pH de la solución.

Los resultados obtenidos sugieren que las cáscaras de Castaña de Pará, un material disponible en abundancia, económico y de carácter renovable, resulta apto para ser empleado como un biosorbente altamente efectivo para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, del FONCYT (ANPCYT) y de la Universidad de Buenos Aires.

REFERENCIAS

- Basso M.C., Cerrella E.G. y Cukierman A.L. (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 15, 3580-3585.
- Bonelli P.R., Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2001). Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brasil Nut shells. *Bioresour. Technol.* 76, 15-21.
- Cooney D. O. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, CRC Press LLC: Boca Raton.
- Gravitis J., Suzuki O., Bikovens A., Kokorevics G., Zakis E., Chirkova E. (1999). Wood, biologically decayed wood and modified lignins as heavy metal ions sorbents. <http://www.ias.unu.edu/research-prog/unuzeri/Heavy-metals.pdf>
- Ho Y. S., Wase J. D. A., Forster C. F. (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, 29, 1327-1332.
- Holan Z.R., Volesky B. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 43, 11, 1001-1009.
- Klimmek S., Stan H.J., Wilke A., Bunke G. y Buchholz R. (2001). Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* 35, 21, 4283-4288.
- Leusch A., Holan Z.R. y Volesky B. (1995). Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 279-288.
- Özer D., Özer A.I., Dursun G. (2000). Investigation of Zinc(II) adsorption on *Cladophora Crispata* in a two-staged Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 410-416.
- Patrick J. (1995). *Porosity in Carbons*. John Wiley en Sons, Inc. London.
- Periasamy K., Namasivayam C. (1995) Removal of nickel (II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls. *Waste Management.* 15, 63-68.
- Seco A., Marzal P., Gabaldón C., Ferrer J. (1997) Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68, 23-26.
- Suh J.H. y Kim D.S. (2000). Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 279-284.
- Zouboulis A.I., Rousou E.G., Matis K.A. y Hancock I.C. (1999). Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 429-436.

ABSTRACT: The feasibility of using an agricultural waste, shells from Castaña of Pará, to remove cadmium and nickel ions from dilute aqueous solutions, as model of water polluted with low concentrations of heavy metals, was examined. The effect of the sample's dose on the sorption capability of the waste was studied under pre-established equilibrium conditions. A high effectiveness in metal ions removal was attained (> 90%) for doses larger than 0.4 g/100 ml. It was even superior to that determined for a commercial activated carbon used as a reference. The Langmuir model satisfactorily described sorption isotherms of Cd (II) and Ni (II) ions. Cd (II) was removed more efficiently than Ni (II). Furthermore, it was found that high pH values favored Cd (II) sorption. The results point to the shells as a viable biosorbent for the treatment of polluted water.

Keywords: biosorption; agricultural waste; heavy metals.