

# Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios

## Utilization of Biosorbents for Nickel and Lead Removal in Binary Systems

C. Tejada<sup>a,\*</sup>

A. Herrera<sup>a</sup>

E. Ruiz<sup>a</sup>

Recepción: 9-jun-2015

Aceptación: 20-ene-2016

### Resumen

La adsorción de Pb(II) y Ni(II) sobre cáscaras de ñame y bagazo de palma fue sistemáticamente estudiada en sistema individual y binario. Los estudios fueron realizados en sistemas batch, fijando los valores de pH y tamaño de partícula. Todas las mediciones de los metales en solución fueron hechas por absorción atómica. Se encontró que, en sistema individual, el equilibrio de adsorción siguió el modelo de Langmuir y Freundlich para ambos metales, alcanzando para las cáscaras de ñame una capacidad máxima de adsorción de 362,45 para el níquel y 68,14 mg/g para el plomo. En el caso del bagazo de palma, se estimó una capacidad de adsorción de 162,64 mg/g para el níquel y 90,28 mg/g para el plomo. En sistema binario, se observó un efecto antagónico para la acción combinada de los metales, aunque la remoción de plomo se vio significativamente incrementada en las cáscaras de ñame cuando se encontraba en solución acusa con el níquel.

**Palabras clave:** adsorción competitiva, bioabsorbentes, biomasa lignocelulósica, metales pesados.

### Abstract

The competitive adsorption of Pb(II) and Ni(II) onto yam peel and palm bagasse was systematically investigated in single and binary metallic systems. The studies were carried out in batch systems, by taking the pH and particle size as fixed values. All measures of metals in aqueous solution were carried out by atomic absorption. In single system, it was observed for both metals the adsorption equilibrium following the Langmuir and Freundlich models reached a maximum adsorption capacities of about 362.45 mg/g for nickel and 68.14 mg/g for lead, by using the yam peel. Moreover, a maximum adsorption capacity of about 162.64 mg/g was determined for nickel and 90.28 mg/g, obtained for lead by using palm bagasse. In the binary system, the combined action of the metals was found to be antagonistic, even if, the lead sorption was significantly increased onto yam peel in aqueous nickel solution.

**Key words:** Biosorbents, Competitive Adsorption, Heavy Metals, Lignocelulosic Biomass.

---

<sup>a</sup>Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia.

\*Autor de correspondencia: ctejadatt@gmail.com

## 1. Introducción

La descarga de agua residuales altamente contaminadas con metales pesados, como Pb (II) y Ni (II), a ambientes naturales genera efectos tóxicos en humanos, animales, plantas y ecosistemas urbanos [1]. Así mismo, la presencia de metales pesados puede inhibir el crecimiento de ciertos organismos acuáticos, afectando el beneficio de estos en cuerpos de agua; además, los iones metálicos y los complejos formados por estos podrían acumularse en el cuerpo de peces y otros organismos acuáticos, y finalmente podrían llegar al cuerpo humano por bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación [2].

La remoción de metales pesados de las aguas residuales toma gran importancia tanto para las industrias como para las agencias de protección ambiental. Es así como numerosas técnicas han sido desarrolladas para la remoción de contaminantes en aguas, tales como: separación por membranas, coagulación química, extracción, intercambio iónico, precipitación y técnicas electroquímicas. Aunque cada método tiene ventajas y desventajas, en general se puede destacar que aun cuando muchos de estos procesos son eficientes, son costosos a bajas concentraciones del metal, por cuanto usan gran cantidad de agentes químicos, y, en el caso de la precipitación química, generan grandes cantidades de lodos químicos [3-4].

Por tal razón, han sido estudiados materiales de origen lignocelulósico que puedan ser usados para el tratamiento de aguas mediante el proceso de adsorción, en particular, materiales que actualmente son considerados desechos, con lo cual se tendría un proceso de recuperación metálica amigable con el ambiente. Estos sorbentes se pueden definir como materiales abundantes de origen natural y que se obtienen como producto o desecho de la agro-industria, y que generalmente no necesitan de procesos elaborados para su preparación como bioadsorbentes; se caracterizan por su estructura química y los grupos funcionales presentes en estos, tales como amino, amido, sulfhidrilo, sulfato y carboxil, entre otros, los cuales podrían atrapar iones metálicos [5].

Los mecanismos de sorción incluyen interacciones iónicas, intercambio y formación de complejos entre cationes metálicos y ligandos contenidos en la estructura de la pared celular de los polímeros [5]. Cabe destacar como asunto importante el hecho de que usualmente los metales pesados no se encuen-

tran solos en el agua, que están acompañados por otros contaminantes, por lo cual se hace necesario evaluar el comportamiento simultáneo de la adsorción de contaminantes y la interacción que pudiera darse entre estos.

En la presente investigación se estudió la capacidad de adsorción competitiva de Pb (II) y Ni (II) usando biomasa residual a partir de cáscaras de ñame y bagazo de palma, las cuales provienen de desechos agroindustriales y son, por consiguiente, atractivas por su bajo costo y alta disponibilidad. Los estudios fueron llevados a cabo en sistema batch, a pH 6 y tamaño de partícula de 1 mm.

## 2. Metodología

Las cáscaras de ñame y el bagazo de palma fueron obtenidos como desecho de empresas agroindustriales del departamento de Bolívar. Las biomásas fueron lavadas con agua destilada para retirar impurezas presentes, y luego, fueron secadas al sol durante 24 horas. Posterior al proceso de secado, los materiales fueron molidos y tamizados, seleccionando el tamaño de partícula de 1 mm, determinado como óptimo en experimentaciones previas.

La preparación de las soluciones de Ni (II) y Pb (II) se realizó tomando la cantidad necesaria de sulfato de níquel y nitrato de plomo a 1000 ppm, diluyendo hasta llevar a la concentración necesaria. El análisis de las soluciones de Ni (II) y Pb (II) se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica de la solución al final del proceso en un equipo iCE3000 a una longitud de onda de 217 nm para el plomo y 232 nm para el níquel. Las condiciones de adsorción trabajadas fueron: temperatura, 25 °C; 150 rpm y pH 6; esta última condición teniendo en cuenta que se ha reportado que por debajo de este pH las especies del plomo y níquel que predominan son  $Pb^{+2}$  y  $Ni^{+2}$  [6]. De igual forma, se tiene en cuenta que una carga negativa favorece la adsorción del metal, ya sea por intercambio iónico o por interacción electrostática, determinada por el comportamiento de los grupos funcionales en la superficie del material sorbente [6].

Luego de fijar las condiciones de trabajo, se estudió la cinética de cada metal para determinar el tiempo óptimo de contacto, y posteriormente se determinó la capacidad de adsorción de cada biomasa para los metales en estudio; luego se realizó el estudio

en sistema binario a varias concentraciones de los metales: 25-50-75-100 ppm. El ajuste de los datos se realizó haciendo uso de las isotermas de Langmuir (ecuación (1)) y Freundlich (ecuación (2)):

$$q_e = q_{\text{máx}} \frac{KC_f}{1 + KC_f} \quad (1)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_f \quad (2)$$

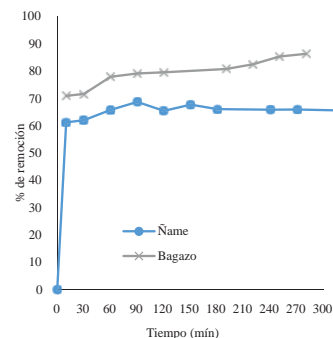
Donde  $q_e$  es la concentración del metal adsorbido en el bioadsorbente,  $C_f$  es la concentración residual del metal en solución,  $q_{\text{máx}}$  es la adsorción máxima correspondiente a los sitios de saturación,  $K$  es la relación entre las tasas de adsorción/desorción,  $K_f$  es la constante de Freundlich y  $n$  representa la intensidad de adsorción [7-8].

### 3. Resultados

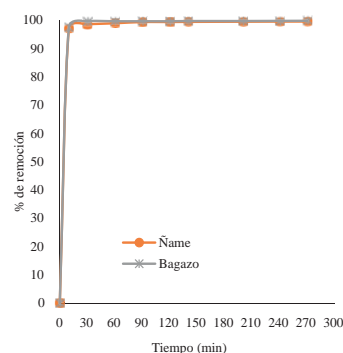
Al estudiar la cinética de la remoción de Ni (II) y Pb (II) sobre el bagazo de palma y las cáscaras de ñame, tal como se muestra en la figura 1, se establece una rápida adsorción de los metales, pues en los primeros 30 minutos se alcanzan altos porcentajes, y en el caso del plomo se remueve cerca del 100 % sobre ambos biomateriales.

Se explica la adsorción de estos metales en ambas biomásas debido a la naturaleza lignocelulósica de estas, pues es bien conocido que la lignina, la celulosa y la hemicelulosa están asociadas a la presencia de los grupos funcionales hidroxil, carboxil y fenol, los cuales son responsables de proveer los sitios para la sorción metálica. El primer paso para el proceso de adsorción es la desprotonación del grupo hidroxil en el carboxil y el fenol para formar sitios cargados negativamente: hidroxilato y carboxilato. El paso siguiente fue la liberación de agua de los iones metálicos hidratados, dejando especies catiónicas no solvatadas en solución. El último paso es la toma de las especies no solvatadas a través de fuerzas electrostáticas entre estas especies y los grupos carboxil o fenol cargados negativamente.

El mecanismo de sorción binario sigue el mismo comportamiento anterior, a excepción de que ocurre la competencia metálica entre las especies metálicas por los sitios activos [9]. Todo esto teniendo en cuenta los grupos funcionales característicos de las biomásas, determinadas anteriormente en estudios previos realizados por los autores del presente trabajo.



(a)



(b)

**Figura 1.** Cinética de adsorción de Ni (II) (a) y Pb (II) (b). Condiciones: pH 6; 5g/L biomasa-solución; 1mm.

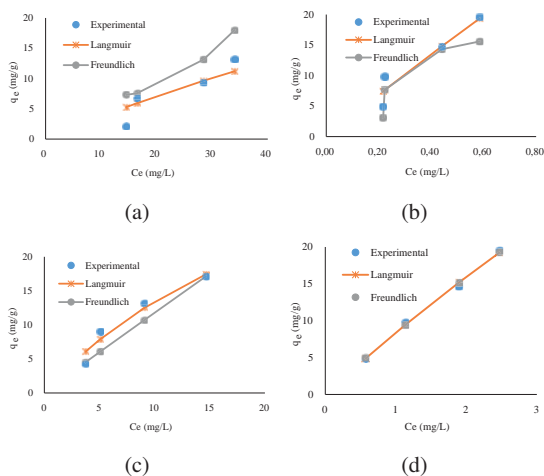
En el bagazo de palma se determinó un pico alrededor de  $3367 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al vibramiento de los grupos hidroxilo. Los picos entre  $1600$  y  $1716 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a la señal intensa característica del grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , y debido a la presencia  $\text{C}=\text{H}$  de anillos aromáticos o benceno en la lignina. La vibración alrededor de  $1450$  a  $1540 \text{ cm}^{-1}$  debido a los grupos alifáticos y aromáticos, y a la deformación de los grupos metil, metileno y metoxi. La banda en el rango entre  $1050$  y  $1450 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración de los ácidos carboxílicos y alcoholes. En el análisis FTIR de las cáscaras de ñame se determinó la banda característica del grupo  $\text{O}-\text{H}$  de  $3668$  a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  del ácido carboxílico. Además, se mostró el pico de  $2920 \text{ cm}^{-1}$  que pudo ser atribuido al estiramiento del grupo  $\text{C}-\text{H}$  de los alcanos, mientras que la frecuencia de  $2300 \text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al grupo de los ácidos carboxílicos, como resultado del estiramiento del  $\text{O}-\text{H}$ . El pico a  $1732 \text{ cm}^{-1}$  se relacionó con el grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ . Finalmente, la frecuencia entre  $1050$  y  $1450 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración de los ácidos carboxílicos y alcoholes [10].

**Tabla 1.** Parámetros calculados para la remoción de plomo y níquel sobre cáscaras de ñame.

Modelo	Isoterma	Parámetros	Cáscaras de ñame				Bagazo de palma			
			Plomo	Níquel	Plomo	Níquel	Plomo	Níquel	Plomo	Níquel
			competitiva		competitiva		competitiva		competitiva	
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$		362,45	68,14	550,22	35,71	162,64	90,28	26,30	35,01
	$b$		0,01	0,01	0,01	0,03	0,054	0,02	1,18	0,03
	suma		10,63	7,74	1,18	0,81	0,44	0,793	3,77	0,80
Freundlich	$K_f$		33,57	0,088	4,53	1,64	8,38	1,69	13,34	1,41
	$1/n$		1,01	1,02	1,09	0,71	0,921	0,86	0,53	0,72
	suma		11,50	8,02	1,16	1,90	0,46	0,42	3,08	0,80

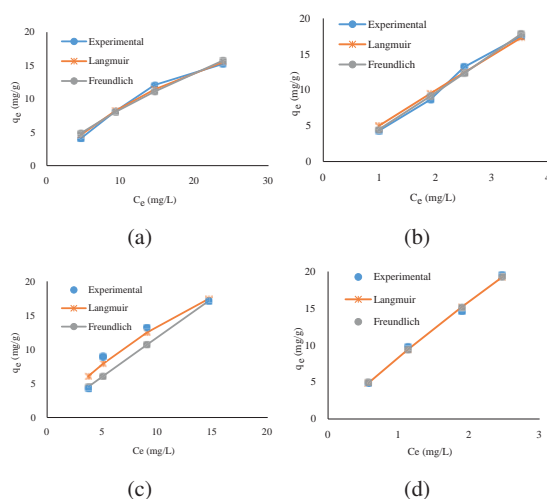
La información de la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase líquida y la adsorbida en el material usado es un paso importante en el estudio de adsorción, no solo para propósitos de diseño, sino además para entender el equilibrio y la cinética de los sistemas unitarios o multicomponentes, según sea el caso. Así, se evaluó el equilibrio de adsorción siguiendo los modelos de Langmuir y Freundlich; el primero asume que la adsorción se da en una monocapa sobre el adsorbente sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, mientras que el segundo propone la adsorción en un sistema heterogéneo [8].

Como se observa en las figuras 2 y 3, el modelo cinético es bien ajustado por las isotermas de Langmuir y Freundlich, lo que significa que no se da el proceso de adsorción cuando el equilibrio es establecido.

**Figura 2.** Isotermas de adsorción de Ni (II) (a) y Pb (II) (b) sobre cáscaras de ñame y (c) y (d) sobre bagazo de palma.

Además, se muestra que la concentración residual en solución es menor para el plomo que para el

níquel sobre ambos biomateriales, tanto en sistemas individuales como binario, lo cual permite prever el efecto antagonónico sobre el níquel en la remoción en sistemas binarios.

**Figura 3.** Isotermas de adsorción en sistema binario de Ni (II) (a) y Pb (b) sobre cáscaras de ñame y (c) y (d) sobre bagazo de palma.

Al calcular los parámetros anotados en la tabla 1, se muestra una buena correlación de los datos experimentales tanto con Langmuir como con Freundlich, lo cual sugiere que el enlace se da principalmente por fuerzas físicas, la adsorción está limitada a la formación de una monocapa, el número de especies adsorbidas no excede el total de sitios disponibles, inicialmente todos los sitios están disponibles, y no se considera ninguna reacción de desorción que pueda tener lugar durante el proceso de remoción [11].

Se determinó, además, que el máximo valor de adsorción, 550,22 mg/g, se dio para el plomo en solución con níquel sobre las cáscaras de ñame, siendo el  $q_{m\acute{a}x}$  mayor para el plomo que para el níquel sobre ambos biomateriales en sistemas individuales; además, en sistemas binarios la capacidad de

remoción de níquel se vio disminuida, mientras que para el plomo se vio aumentada sobre las cáscaras de ñame.

Si se compara con las capacidades máximas de adsorción (mg/g) obtenidas en otros estudios usando materiales como bagazo de caña modificado con trietilentetramina (2), bagazo de caña con nanotubos de carbono (56, 60), rosa bourbonia (120,48), pulpa de papel modificada con ácido cítrico (34,6) y carbón activado de pino (27,53), todos estos para la remoción de plomo, y con corteza de bagazo de caña (73,56), corteza de anacardo (18,87) y bagazo de caña (0,06), para el níquel [12], se establecen buenos resultados en el presente estudio, por cuanto se recomienda seguir investigando el uso de estas biomasas para su posible aplicación a nivel industrial.

#### 4. Conclusiones

Se establece el potencial de uso que las cáscaras de ñame y el bagazo de palma, ambos residuos agroindustriales, tienen en la remoción de contaminantes, en este caso, metales pesados. Sin embargo, se sugiere la modificación química de estos residuos para aumentar su capacidad de adsorción. Se concluye, además, que el proceso de adsorción de plomo y níquel sobre los biomateriales estudiados es bien descrito, tanto por el modelo de Langmuir, como el de Freundlich, con lo cual se establece que el enlace de los metales se da por fuerzas físicas, estando inicialmente todos los sitios disponibles.

Del estudio en sistema binario se observó un efecto antagónico para la acción combinada de los metales, aunque la remoción de plomo se vio significativamente incrementada en las cáscaras de ñame cuando se encontraba en solución acusa con el níquel.

#### Agradecimientos

A Colciencias y a la Universidad de Cartagena, por su apoyo a la realización del presente estudio, en el marco del programa de jóvenes investigadores, convenio no. 0722-2013.

#### Referencias

- [1] A. Ahmad, R. Ghufuran, and W. M. Faizal, "Cd (II), Pb (II) and Zn (II) removal from contaminated water by biosorption using activated

sludge biomass", *CLEAN-Soil. Air. Water.*, vol. 38, no. 2, pp. 153-158, 2010.

- [2] Z. Hu, X. Yang, A. Gao, and X. Wei, "Remediation of mycorrhiza on Cd contaminated soil", *CUMT*, vol. 36, no. 2, p. 237, 2007.
- [3] Y. Zhu, J. Hu and J. Wang, "Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 221-222, pp. 155-161, 2012.
- [4] Y. Wu, H. Luo, H. Wang, C. Wang, J. Zhang, and Z. Zhang, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by grapheme modified with cetyltrimethylammonium bromide", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 394, pp. 183-191, 2013.
- [5] M. A. Hossain, H. H. Ngo, W. S. Guo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, S. Vigneswaran, and T. V. Nguyen, "Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions". *Bioresource Technology*, vol. 160, pp. 79-88, 2014.
- [6] K. Anoop, K. G. Sreejalekshmi, and R. S. Baiju, "Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith", *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 10239-10247, 2011.
- [7] H. Trevino-Cordero, L. G. Juárez-Aguilar, D. I. Mendoza-Castillo, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, and M. A. Montes-Morán, "Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water", *Industrial Crops and Products*, vol. 42, pp. 315-323, 2013.
- [8] F. Ning-chuan and G. Xue-yi, "Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel", *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp. 1224-1231, 2012.
- [9] F. Soetaredjo, A. Kurniawan, O. Lu, and S. Ismadji. "Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system", *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 137-148, 2013.

- [10] Ruiz, E., "Informe técnico entregado a Colciencias como parte del programa Jóvenes investigadores e innovadores 2013. Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia, 2014.
- [11] L. V. Alves, and L. F. Gil, "Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine", *Water Research*, vol. 43, pp. 4479-4488, 2009.
- [12] C. Tejada, A. Villabona, and E. Ruiz, "Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente", *Prospectiva*, vol. 12, no. 2, pp. 7-17, 2014.