

de aceituna

F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, M.A. Martín-Lara y G. Tenorio.
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Biosorption kinetic of Cr(VI) by olive stone

Cinètica de la biosorció de Cr(VI) amb pinyol d'oliva

Recibido: 5 de mayo de 2008; revisado: 25 de julio de 2008; aceptado: 28 de julio de 2008

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la cinética de biosorción de cromo(VI) usando hueso de aceituna como sólido sorbente. Los resultados muestran que el Cr(VI) es en parte retirado por el hueso y en parte reducido a Cr(III) y que, a partir de un tiempo de contacto próximo a 300 minutos, el porcentaje retirado de Cr(VI) y Cr total se mantiene constante, lo que indica que no se produce ninguno de los dos procesos. Así mismo, la capacidad de eliminación de Cr(VI) que tiene el hueso de aceituna disminuye con el aumento del pH, siendo este descenso mucho más acusado a $\text{pH} > 2$. Para el Cr total los valores de la capacidad de eliminación resultan inferiores a los obtenidos para Cr(VI), lo que pone de manifiesto el efecto de la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Los resultados experimentales se han ajustado a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor reproduce la cinética del proceso en todas las condiciones experimentales utilizadas. Finalmente, el efecto de la temperatura en la cinética del proceso muestra que, para Cr(VI), la capacidad de biosorción y la constante cinética aumentan cuando la temperatura se eleva de 25 a 60 °C, permaneciendo ambos parámetros prácticamente constantes cuando la temperatura aumenta hasta 80 °C.

Palabras clave: Biosorción. Metales pesados. Residuos agrícolas. Aguas residuales.

SUMMARY

In this work, the kinetic of biosorption of chromium(VI) has been studied using olive stone as sorbent solid. The results show that Cr(VI) is partly removed by olive stone and partly reduced to Cr(III) and from a contact time next to 300 minutes the percentages of total Cr and Cr(VI) removed remain constant, indicating that neither of the two processes is produced. Likewise, the capacity of removal of Cr(VI) by olive stone decreases as pH increases, being more pronounced at $\text{pH} > 2$. For the total Cr, the

values of the sorption capacity are lower than the ones obtained for Cr(VI), which shows the effect of the reduction of Cr(VI) to Cr(III). The experimental results have been adjusted to the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion models, being the pseudo-second-order model that best reproduced the kinetics of the process in all experimental conditions. Finally, for Cr(VI), the biosorption capacity and the kinetic constant increase as the temperature rises from 25 to 60 °C and both parameters remain almost constant as the temperature rises to 80 °C.

Keywords: Biosorption. Heavy metals. Agricultural waste. Wastewater.

RESUM

En aquest treball, s'estudia la cinètica de biosorció de crom(VI) emprant pinyol d'oliva com a sòlid sorbent. Els resultats mostren que el Cr(VI) és en part retirat pel pinyol i en part reduït a Cr(III) i que, a partir d'un temps de contacte pròxim a 300 minuts, el percentatge retirat de Cr(VI) i Cr total es manté constant, el que indica que no es produeix cap d'ambdós processos. Així mateix, la capacitat d'eliminació de Cr(VI) que té el pinyol d'oliva disminueix amb l'augment del pH, essent aquest descens molt més acusat a $\text{pH} > 2$. Per al Cr total, els valors de la capacitat d'eliminació resulten inferiors als obtinguts per al Cr(VI), el que posa de manifest l'efecte de la reducció de Cr(VI) a Cr(III). Els resultats experimentals s'han ajustat als models de pseudo-primer ordre, pseudo-segond ordre, Elovich i difusió intraparticular, essent el model de pseudo-segond ordre el que millor reproduceix la cinètica del procés en totes les condicions experimentals utilitzades. Finalment, l'efecte de la temperatura en la cinètica del procés mostra que, per al Cr(VI), la capacitat de biosorció i la constant cinètica augmenten quan la temperatura s'eleva de 25 a 60 °C, mantenint-se ambdós paràmetres pràcticament constants quan la temperatura augmenta fins a 80 °C.

Mots clau: Biosorció. Metales pesants. Residus agrícoles. Aigües residuales.

INTRODUCCIÓN

Aunque los metales pesados son necesarios para los seres vivos porque intervienen en un gran número de reacciones metabólicas, sin embargo, pueden llegar a ser tóxicos cuando no son metabolizados por el cuerpo y se acumulan en los tejidos. Pueden incorporarse en el cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire o por absorción a través de la piel cuando entran en contacto con los seres humanos en actividades agrícolas y en procesos de fabricación, farmacéuticos e industriales.

Entre los metales más tóxicos se encuentran el cadmio, mercurio, estaño, plomo, talio, cinc, cobre, cromo y níquel. En este sentido, los compuestos de Cr (VI) son tóxicos para los seres vivos porque son muy oxidantes, siendo potencialmente carcinógenos y mutagénicos, y pudiendo ser mortales si se ingieren dosis de unos pocos gramos⁽¹⁻³⁾.

Teniendo en cuenta los efectos tóxicos que produce el cromo (VI), resulta evidente que se hace necesaria su eliminación de los diversos efluentes. Para eliminar metales pesados de efluentes líquidos se han empleado diferentes tecnologías como la coagulación-floculación, precipitación química, adsorción, electrodiálisis, intercambio iónico, ósmosis inversa, etc.⁽⁴⁻⁶⁾ En general, estas tecnologías son inadecuadas para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales al no conseguir reducir su concentración por debajo de los límites permitidos por la legislación y al no alcanzar una diferenciación clara en su composición, dificultando su reciclaje o reutilización de los subproductos, creando además problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar y costes prohibitivos⁽⁷⁻⁹⁾.

Actualmente se están desarrollando técnicas alternativas para la eliminación de los metales pesados, entre ellas: la precipitación extracelular, la biosorción y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas derivadas de células microbianas, las dos últimas basadas en la capacidad de los metales para unirse por distintos mecanismos a materiales biológicos⁽¹⁰⁾.

En biosorción son conocidos una gran cantidad de biosorbentes que resultan efectivos para la separación de los metales pesados. Entre ellos, diversos residuos agrícolas como raíces de plantas de té⁽¹¹⁾, residuos de manzana⁽¹²⁾, residuos del olivar⁽¹³⁾, cáscaras de arroz⁽¹⁴⁾, pulpa de azúcar de remolacha⁽¹⁵⁾, fibra de enebro⁽⁶⁾, residuos de los tallos de las uvas⁽¹⁶⁾, además de numerosas especies de bacterias, hongos y algas⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

En este trabajo, se ha utilizado hueso de aceituna como biosorbente para la eliminación de cromo (VI) presente en medios acuosos. Puesto que la velocidad del proceso de biosorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes para el diseño, el control de la operación y su aplicación práctica a la depuración de efluentes industriales, el objetivo de esta investigación es estudiar la cinética del proceso de biosorción de cromo (VI) mediante un sistema discontinuo usando hueso de aceituna como sólido sorbente.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

Sólido sorbente

En todos los experimentos se ha utilizado hueso de aceituna procedente de la Cooperativa Nuestra Señora del Castillo, situada en Vilches, provincia de Jaén.

El proceso productivo utilizado en esta almazara para separar el aceite de oliva del resto de componentes de la aceituna tras la molienda es el denominado sistema continuo de dos fases, del que se obtiene una fase oleosa (aceite con restos de agua y partículas sólidas finas) y una fase sólida con bastante humedad (orujo muy húmedo).

El hueso se obtiene del proceso de separación de esta masa de orujo mediante deshuesadora industrial equipada con criba-separadora de 4 mm de diámetro de orificio.

Sal de cromo: para la preparación de las disoluciones de cromo se ha utilizado dicromato potásico $[K_2Cr_2O_7]$ r.a., suministrado por Merck.

Modificadores de pH: para el ajuste de pH se han empleado disoluciones 0,1 N de hidróxido sódico y de ácido clorhídrico.

Método experimental y condiciones

Para la realización de los experimentos en discontinuo se ha utilizado una instalación consistente en un baño termostático, un agitador magnético, un reactor encamisado de 150 mL de capacidad y un medidor de pH.

Se introduce en el reactor la disolución de cromo (VI) con la concentración deseada, 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. En los casos en que la temperatura de trabajo es elevada, el reactor se ha tapado para evitar que las pérdidas de volumen por evaporación pudieran influir en los resultados del experimento.

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 hueso. Finalmente se analiza la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución de metal original, para determinar la concentración de metal y por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el hueso de aceituna. El análisis de cromo total (Cr (VI) + Cr (III)) en disolución se efectúa mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 3100; así mismo, la concentración de Cr (VI) en disolución se ha determinado mediante espectrofotometría de UV usando el método de la 1,5-difenilcarbocida⁽¹⁹⁾ usando un espectrofotómetro Termo modelo Genesys 6.

En la Tabla 1 se resumen las series de experimentos realizadas y las condiciones de operación utilizadas en cada una de ellas.

TABLA I

Series de experimentos realizadas en este trabajo.

| Serie | pH | Tamaño de partícula, mm | [Cr (VI)], mg/L | [Biosorbente], mg/L | Tiempo de contacto, min | T, °C |
|-------|-------|-------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------|-------------|
| 1 | 2 | <1 | 10 | 14 | 1 a 660 | 25 |
| 2 | 1 a 4 | <1 | 10 | 14 | 300 | 25 |
| 3 | 2 | <1 | 10 | 14 | 300 | 25, 60 y 80 |

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estado de oxidación del cromo y el pH son dos de los factores que más afectan al proceso de biosorción. Se ha comprobado que el Cr (VI) puede ser fácilmente reducido a Cr (III) en presencia de determinados sólidos sorbentes y en medios ácidos. Aunque son numerosos los estudios realizados sobre la eliminación de cromo de soluciones acuosas mediante biosorción, pocos de ellos han analizado el efecto conjunto en el proceso de la retención de Cr (VI) por el sólido sorbente y su reducción a Cr (III). Por tanto, se puede decir que el mecanismo para la retención de cromo realmente implicaría dos procesos simultáneos⁽²⁰⁻²²⁾: la reducción de Cr (VI) a Cr (III) en presencia del biosorbente y en medio ácido, y la retención por el biosorbente del Cr (VI) presente inicialmente, así como del Cr (III) formado en el proceso de reducción.

La mayor parte de los investigadores encuentran que la biosorción de Cr (III) ocurre a valores de pH comprendidos entre 4 y 6, siendo en algunos casos despreciable a valores de pH inferiores a 4. Sin embargo, la retención de Cr (VI) tiende a disminuir a valores altos de pH, obteniéndose los mejores resultados a pH inferior a 3. Por tanto, una disminución en el pH podría aumentar la retención de Cr (VI) y favorecer su reducción a Cr (III), pero disminuiría la posibilidad de retención del Cr (III) formado, aunque, atendiendo sólo al pH, es difícil decidir cual es el mecanismo predominante.

Influencia del tiempo de contacto

La evaluación del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental para determinar la eficiencia en la recuperación del metal y puede contribuir a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso⁽²³⁻²⁴⁾.

En este trabajo se ha estudiado el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna. Para ello, se realizó una primera serie de experimentos (serie 1, Tabla 1) con una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, pH = 2 y una temperatura de 25 °C. En la Figura 1 se ha representado el porcentaje retenido de Cr total y de Cr (VI) en función del tiempo de contacto.

Se observa que el porcentaje de Cr (VI) retirado va aumentando con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo, aproximadamente del 80 %, para un tiempo de 300 minutos, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. El Cr total, tiene un comportamiento similar aunque el máximo porcentaje retirado está próximo al 40 %. Si se comparan

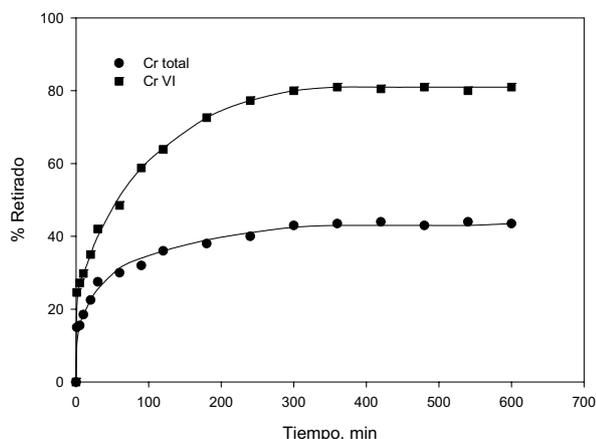


Figura 1. Representación del porcentaje retenido de Cr total y de Cr (VI) en función del tiempo de contacto.

ambos resultados se desprende que el Cr (VI) es en parte retirado por el hueso y en parte reducido a Cr (III) y que, a partir de un determinado tiempo de contacto (300 min), los resultados se mantienen constantes, lo que indica que no se producen ninguno de los dos procesos.

Estos resultados son similares a los encontrados por otros autores; así Babel y Kurniawan⁽²⁵⁾ indican que el porcentaje de Cr (VI) retirado, usando cáscara de coco como sorbente, aumenta del 60 % al 87 % cuando el tiempo de contacto se eleva de 30 a 180 minutos; Nomanbhay y Palanisamy⁽²⁶⁾ encuentran que, en la biosorción de Cr (VI) con "quitosa", el porcentaje máximo retirado (90 %) se alcanza a los 180 minutos de contacto y Das y col.⁽²⁷⁾ indican que el equilibrio en la biosorción de Cr (VI) con carbón obtenido a partir de estiércol de vaca, se alcanza a los 300 minutos de contacto.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se considera que un tiempo de contacto de 300 minutos es suficiente para asegurar que se alcanza el equilibrio en estas condiciones experimentales.

Estudio cinético

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso. En este sentido, han sido propuestos numerosos modelos cinéticos capaces de describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de biosorción, que, en la mayor parte de los casos, es complejo y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del sorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos. Así mismo, hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia tales como el transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los macroporos o microporos⁽²⁸⁾.

Para estudiar la cinética de biosorción de Cr (VI) con hueso de aceituna, se han seleccionado cuatro de los modelos propuestos en bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales obtenidos y la determinación de los parámetros cinéticos:

1. Modelo de pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden⁽²⁹⁾, puede ser representada de la siguiente forma

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, mg/g, y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min^{-1} .

Integrando esta expresión entre las condiciones límite $t = 0$, $q_t = 0$ y $t = t$, $q_t = q_t$, se obtiene

$$\log \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Representando los valores de $\log ((q_e - q_t)/q_e)$ frente a t , a partir de la pendiente se obtiene el valor de la constante de velocidad k_1 .

2. Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden puede ser representada mediante la siguiente ecuación⁽³⁰⁾

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

donde 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.

3. Modelo de Elovich

La ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas, así como para simular la cinética de sorción en fase líquida. El modelo puede ser representado mediante la siguiente expresión⁽³¹⁾

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-b q_t) \quad (5)$$

donde a y b son los parámetros del modelo. El parámetro «a» representa la velocidad de sorción inicial, mg/g·min, y el parámetro «b» está relacionado con la extensión de la superficie ocupada, g/mg.

Para simplificar la ecuación de Elovich, Chien y Clayton⁽³²⁾ asumieron que $a \cdot b \cdot t \gg 1$, por lo que integrando esta expresión entre las condiciones límite $t = 0$, $q_t = 0$ y $t = t$, $q_t = q_t$, y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(a b) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (6)$$

Representando q_t frente a $\ln(t)$ se pueden obtener los parámetros de este modelo.

4. Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular se expresa mediante la siguiente ecuación⁽³³⁾

$$R = K_{id} t^a \quad (7)$$

donde R es el porcentaje de Cr (VI) adsorbido, t es el tiempo de contacto, min, a es la constante adimensional del modelo y K_{id} es la constante de velocidad de difusión intraparticular, min^{-a} .

Esta expresión puede convertirse en otra equivalente que determine el valor de la capacidad de sorción a cualquier tiempo t , q_t , ya que el porcentaje de metal retirado, R , y q_t pueden relacionarse a partir de las correspondientes expresiones de q_t y R . Así, los valores de q_t se obtienen mediante el siguiente balance de materia

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (8)$$

y el porcentaje de metal retirado, R , puede calcularse mediante la siguiente ecuación,

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (9)$$

siendo C_i y C_f las concentraciones inicial y final de cromo (VI) en disolución, respectivamente, mg/L; V es el volumen de disolución, L y m es el peso de biosorbente empleado, g.

De este modo, se puede expresar el porcentaje de cromo (VI) retirado, R , en función de la capacidad de sorción a cualquier tiempo t , q_t , mediante la siguiente expresión,

$$R = \frac{q_t m 100}{C_i V} \quad (10)$$

Considerando esta relación, el modelo de difusión intraparticular también puede expresarse mediante la siguiente ecuación

$$q_t = \frac{C_i V}{m 100} = K_{id} t^a = K'_{id} t^a \quad (11)$$

donde q_t es la capacidad de sorción de cromo (VI) a cualquier tiempo t , t es el tiempo de contacto, min, a es la constante adimensional del modelo y K'_{id} es la constante de velocidad de difusión intraparticular, $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-a}$. Representando $\ln(q_t)$ frente a $\ln(t)$, se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de a y K'_{id} , respectivamente.

En primer lugar se ha analizado el efecto del pH en la cinética del proceso. Para ello, se ha realizado una serie de experimentos (serie 2, Tabla 1) con una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L y un tiempo total de contacto de 300 min. Así mismo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en un trabajo anterior⁽³⁴⁾, se han seleccionado los valores de pH: 1, 1,5, 2, 3 y 4.

En la Figura 2 se representan los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) para el Cr (VI) en función del tiempo, y en la Figura 3 se muestran los valores de q_t para el Cr total, con objeto de poner de manifiesto el efecto del proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III).

Se observa que la capacidad de eliminación de Cr (VI) que tiene el hueso de aceituna disminuye con el aumento del pH, siendo este descenso mucho más acusado a $\text{pH} > 2$. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el Cr (VI) es fácilmente hidrolizado en agua. Las especies de Cr (VI) predominantes para concentraciones inferiores a 500 mg/L, son los aniones HCrO_4^- y CrO_4^{2-} . La reacción de equilibrio entre las dos especies es altamente dependiente del pH.



A bajos valores de pH, HCrO_4^- es la especie predominante, mientras CrO_4^{2-} está presente mayoritariamente a valores de pH superiores. Así mismo, otras especies de cromo coexisten en medio ácido ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$), por lo que se puede concluir que una disminución en el pH daría lugar a la formación de diferentes especies oxidadas de cromo^(20, 35).

También, una disminución en el pH origina que la superficie del sorbente se cargue positivamente debido a la protonación de los grupos activos, produciendo una fuerte atracción por los iones de Cr (VI) que están cargados negativamente. Sin embargo, a medida que se incrementa el pH, la concentración de H^+ disminuye y la carga superficial del sorbente se hace negativa, lo que impediría la retención de las especies de cromo. Este hecho justificaría que se produzca una disminución de la biosorción de Cr (VI) a medida que se eleva el pH del medio^(35, 36).

Con respecto al Cr total, el comportamiento es similar aunque con valores de q_t sensiblemente inferiores, lo que pone de nuevo de manifiesto el efecto de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) a valores de pH inferiores a 2. A continuación se han ajustado estos resultados a los cuatro modelos cinéticos considerados. En la Tabla 2 se recogen los parámetros de ajuste para los cuatro modelos propuestos.

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales en

TABLA II

Influencia del pH en la cinética del proceso. Parámetros de ajuste para los cuatro modelos cinéticos propuestos.

| | pH | Cr (VI) | | | Cr total | | |
|--------------------------|---|---------|--------|--------|----------|--------|--------|
| | | 1 | 1,5 | 2 | 1 | 1,5 | 2 |
| Pseudo-primer orden | k_1, min^{-1} | 0,059 | 0,009 | 0,012 | 0,010 | 0,022 | 0,009 |
| | r^2 | 0,933 | 0,977 | 0,989 | 0,931 | 0,954 | 0,975 |
| Pseudo-segundo orden | $k_{s2}, \text{g/mg}\cdot\text{min}$ | 0,416 | 0,093 | 0,070 | 0,347 | 0,304 | 0,189 |
| | $q_e, \text{mg/g}$ | 0,741 | 0,704 | 0,596 | 0,385 | 0,371 | 0,301 |
| | $h, \text{mg/g}\cdot\text{min}$ | 0,228 | 0,046 | 0,025 | 0,051 | 0,042 | 0,018 |
| | r^2 | 0,999 | 0,989 | 0,985 | 0,997 | 0,998 | 0,991 |
| Elovich | $a, \text{mg/g}\cdot\text{min}$ | 5,851 | 1,118 | 0,219 | 19,730 | 0,917 | 0,221 |
| | $b, \text{g/mg}$ | 11,689 | 12,844 | 12,877 | 32,452 | 21,660 | 26,139 |
| | r^2 | 0,978 | 0,952 | 0,882 | 0,945 | 0,936 | 0,926 |
| Difusión intraparticular | $K_{id}^1, \text{mg/g}\cdot\text{min}^{-a}$ | 0,376 | 0,248 | 0,142 | 0,210 | 0,154 | 0,091 |
| | a | 0,167 | 0,176 | 0,236 | 0,104 | 0,176 | 0,207 |
| | r^2 | 0,950 | 0,987 | 0,942 | 0,961 | 0,926 | 0,953 |

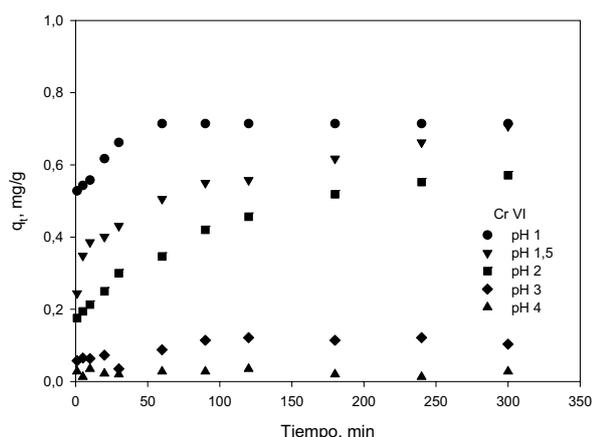


Figura 2. Representación de los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) para el Cr (VI) en función del tiempo.

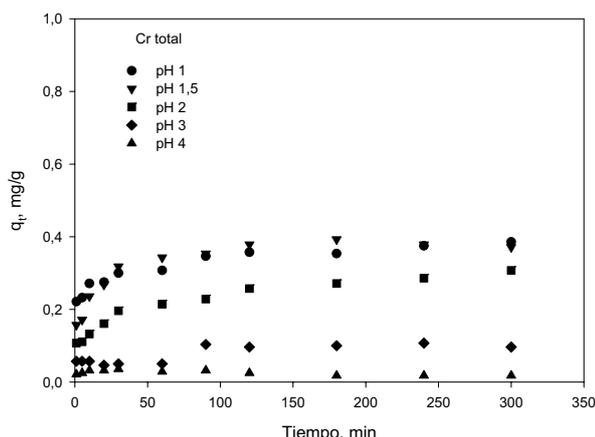


Figura 3. Representación de los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) para el Cr total en función del tiempo.

todas las condiciones experimentales utilizadas. En este sentido, no se han considerado los resultados obtenidos a pH 3 y 4 ya que la capacidad de sorción es práctica-

mente despreciable, como se observa en las Figuras 2 y 3 para Cr (VI) y Cr total, respectivamente.

Los resultados obtenidos con el modelo de pseudo-segundo orden muestran que a pH = 1 se obtiene la máxima capacidad de retención de Cr (VI), $q_e = 0,741 \text{ mg/g}$ y la máxima velocidad de sorción inicial, $h = 0,228 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$, disminuyendo ambas al elevar el pH del medio. Para Cr total, el comportamiento es similar, la velocidad de proceso y la capacidad de biosorción son máximas a pH = 1 ($0,051 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$ y $0,385 \text{ mg/g}$, respectivamente), disminuyendo a medida que aumenta el pH. Así mismo, la capacidad de biosorción de cromo total resulta ser aproximadamente la mitad de la obtenida para el Cr (VI), lo que indica que, en la eliminación de este elemento, se sigue produciendo el efecto combinado de biosorción-reducción, contribuyendo ambos de una manera similar.

La disminución en la capacidad de sorción y en la velocidad del proceso cuando aumenta el pH del medio es indicada por la mayor parte de los investigadores. En algunos casos, los valores de q_e son superiores a los encontrados en este trabajo, especialmente cuando el biosorbente utilizado es carbón activo preparado a partir de diferentes tipos de biomasa residual, aunque hay que tener en cuenta que dichos valores vienen determinados por las condiciones experimentales en las que se realiza el estudio cinético. Así, Hamadi y col.⁽²⁾ encuentran que la capacidad de sorción de carbón activo obtenido a partir de residuos de neumáticos disminuye desde 24,60 hasta 20,08 mg/g cuando el pH del medio aumenta de 2 a 5, para una concentración inicial de Cr (VI) de 60 mg/L; Demirbas y col.⁽³⁾ obtienen una disminución en la capacidad de sorción de 20,98 a 4,21 mg/g cuando el pH aumenta de 1 a 4, usando carbón activo preparado a partir de residuos agrícolas para una concentración inicial de Cr (VI) de 105 mg/L.

A continuación se comprobó el efecto de la temperatura en la cinética del proceso. Para ello, se ha realizado una serie de experimentos (serie 3, Tabla 1) a 25 °C, 60 °C y 80 °C, manteniendo constante la concentración inicial de Cr (VI) en 10 mg/L y un pH igual a 2. En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados encontrados para Cr (VI) y Cr total, respectivamente. Igualmente, en la Tabla 3 se recogen los valores obtenidos para los parámetros de los distintos modelos.

Puede observarse que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales, tanto para Cr (VI) como para Cr total. Para Cr (VI), se produce un importante aumento en la capacidad de retención

y en la constante cinética cuando la temperatura se eleva de 25 a 60 °C; sin embargo, al aumentar la temperatura a 80 °C el cambio que se produce en ambos parámetros es poco significativo.

El comportamiento observado para el cromo total es similar aunque, de nuevo, con valores de q_e inferiores a los encontrados para el Cr (VI) lo que indica que, en las condiciones ensayadas, se produce, tanto la biosorción del cromo por el hueso de aceituna como la reducción de Cr (VI) a Cr (III).

Estos resultados muestran que un incremento en la temperatura favorece la biosorción de cromo hasta un determinado valor, a partir del cual el efecto es de escasa importancia. Algunos investigadores encuentran un comportamiento similar estudiando la biosorción de Cr (VI) con otros sólidos sorbentes. Hasan y col.⁽³⁷⁾, estudiando la biosorción de Cr (VI) con cáscara de maíz y para una concentración inicial de cromo de 200 mg/L, obtienen un ligero aumento de la capacidad de sorción de 11,79 a 12,72 mg/g cuando la temperatura se eleva de 20 a 40 °C; Mohan y col.⁽³⁸⁾ indican que la capacidad de sorción varía desde 7,44 hasta 11,32 mg/g cuando la temperatura aumenta de 10 a 40 °C para una concentración inicial de Cr (VI) de 50 mg/L y utilizando carbón activo obtenido a partir de residuos agrícolas como sólido sorbente; Singh y col.⁽³⁹⁾

encuentran que la capacidad de sorción se mantiene prácticamente constante en un margen de temperaturas de 20 a 40 °C y para una concentración inicial de Cr (VI) de 200 mg/L, utilizando como sólido sorbente cáscara de arroz. Finalmente, el incremento en la constante de velocidad de pseudo-segundo orden con el aumento de la temperatura puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius, cuya forma linealizada se representa mediante la siguiente expresión,

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

donde A_0 es la constante de Arrhenius, independiente de la temperatura, E_a es la energía de activación, kJ/mol, R es la constante universal de los gases, $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol·K y T es la temperatura, K.

Por tanto, representando $\ln k_{s2}$ frente a $1/T$, a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la energía de activación, E_a . Los resultados se muestran en la Figura 6, encontrándose un valor de la energía de activación $E_a = 39,05$ kJ/mol, lo que básicamente está de acuerdo con lo hallado por otros autores: así Lee y col.⁽⁴⁰⁾, estudiando la sorción de Cr (III) con musgo obtienen un valor de E_a de 27,28 kJ/mol; Lyubchik y col.⁽⁴¹⁾ encuentran un valor de E_a

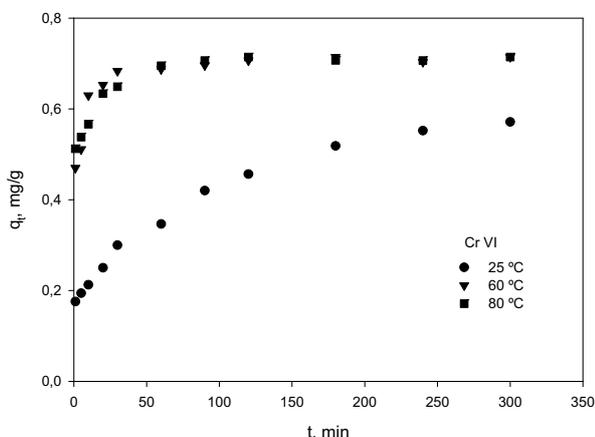


Figura 4. Representación de los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) para el Cr (VI) en función de la temperatura.

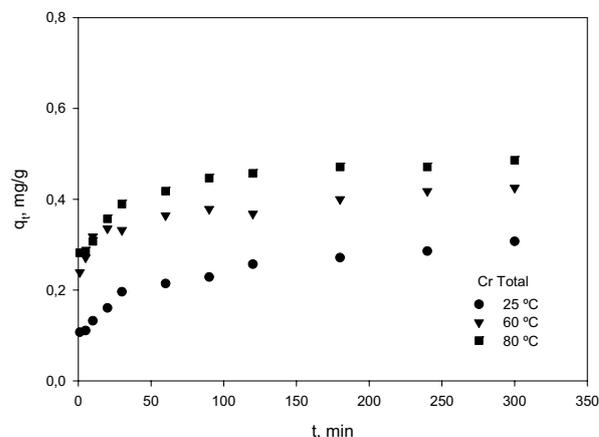


Figura 5. Representación de los valores de q_t (mg retenidos/g de sorbente) para el Cr total en función de la temperatura.

TABLA III

Influencia de la temperatura en la cinética del proceso. Parámetros de ajuste para los cuatro modelos cinéticos propuestos.

| | T, °C | Cr (VI) | | | Cr total | | |
|--------------------------|---|---------|--------|--------|----------|--------|--------|
| | | 25 | 60 | 80 | 25 | 60 | 80 |
| Pseudo-primero orden | k_1, min^{-1} | 0,012 | 0,025 | 0,037 | 0,009 | 0,011 | 0,012 |
| | r^2 | 0,989 | 0,859 | 0,993 | 0,975 | 0,928 | 0,928 |
| Pseudo-segundo orden | $k_{s2}, \text{g/mg} \cdot \text{min}$ | 0,070 | 0,501 | 0,471 | 0,276 | 0,341 | 0,366 |
| | $q_e, \text{mg/g}$ | 0,596 | 0,730 | 0,717 | 0,288 | 0,425 | 0,489 |
| | $h, \text{mg/g} \cdot \text{min}$ | 0,025 | 0,272 | 0,381 | 0,023 | 0,062 | 0,087 |
| | r^2 | 0,985 | 0,999 | 0,999 | 0,995 | 0,997 | 0,999 |
| Elovich | $a, \text{mg/g} \cdot \text{min}$ | 0,219 | 3108,4 | 7363,1 | 0,221 | 44,766 | 13,567 |
| | $b, \text{g/mg}$ | 12,887 | 22,720 | 24,227 | 26,139 | 31,088 | 23,698 |
| | r^2 | 0,882 | 0,872 | 0,928 | 0,926 | 0,971 | 0,937 |
| Difusión intraparticular | $K_{id}, \text{mg/g} \cdot \text{min}^{-a}$ | 0,142 | 0,494 | 0,505 | 0,091 | 0,242 | 0,258 |
| | a | 0,236 | 0,0739 | 0,0670 | 0,207 | 0,099 | 0,113 |
| | r^2 | 0,942 | 0,852 | 0,927 | 0,953 | 0,974 | 0,940 |

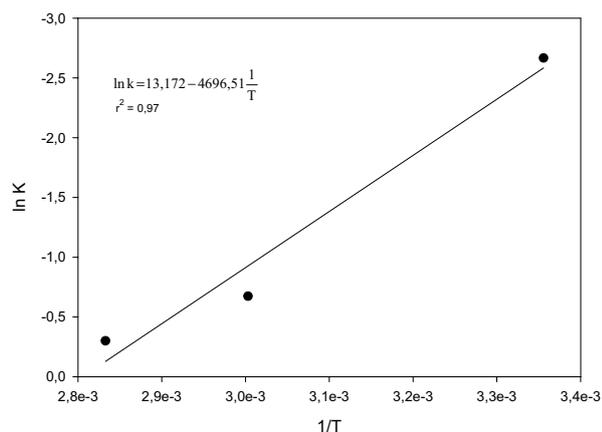


Figura 6. Cálculo de la energía libre de activación mediante ajuste a la ecuación de Arrhenius.

de 60,77 kJ/mol en la eliminación de Cr (III) con carbón activo; Krishnan y Anirudhan⁽⁴²⁾, estudiando la sorción de cadmio en carbón activo producido a partir de bagazo de la caña de azúcar, obtienen un valor de E_a de 18,28 kJ/mol y Ho y col.⁽²⁸⁾ encuentran un valor de E_a de 37,7 kJ/mol para la biosorción de plomo utilizando turba como material biosorbente.

CONCLUSIONES

El porcentaje de Cr (VI) retirado aumenta con el tiempo de contacto hasta alcanzar un valor máximo, aproximadamente del 80 %, para un tiempo de 300 minutos, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Para el Cr total el comportamiento es similar, aunque el porcentaje retirado es menor, próximo al 40 %, lo que indica que el cromo (VI) es en parte retirado por el hueso de aceituna y en parte reducido a Cr (III).

La capacidad de eliminación de Cr (VI) que tiene el hueso de aceituna disminuye con el aumento del pH, siendo este descenso mucho más acusado a pH>2; así mismo, a pH<2 el efecto de la reducción de Cr (VI) a Cr (III) es mayor.

El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce la cinética del proceso en todas las condiciones experimentales ensayadas. La capacidad máxima de retención de Cr (VI) y la velocidad de sorción inicial disminuyen al elevar el pH del medio, pasando de 0,741 a 0,596 mg/g y de 0,228 a 0,025 mg/g·min, respectivamente en el margen de pH utilizado. Así mismo, la capacidad de retención y la constante cinética aumentan cuando la temperatura se eleva de 25 a 60 °C, para mantenerse prácticamente constante cuando la temperatura aumenta hasta 80 °C. El comportamiento observado para el Cr total es similar pero con valores de la capacidad de biosorción inferiores a las obtenidas para el Cr (VI), lo que indica que en la eliminación de este metal se produce un efecto combinado de biosorción-reducción, contribuyendo ambos de una manera similar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2005-0397/TECNO.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Singh, V.K. y Tiwari, P.N.: Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69 (3), 376-382, 1997.
- (2). Hamadi, N.K.; Chen, X.D.; Farid, M.M. y Lu, M.G.Q.: Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84 (2), 95-105, 2001.
- (3). Demirbas, E.; Kobya, M.; Senturk, E. y Ozkan, T.: Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30 (4), 533-539, 2004.
- (4). Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Vegliò, F.: Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.*: biomass characterization and biosorption modeling. *Environmental Science and Technology*, 34 (13), 2773-2778, 2000.
- (5). Chang, J.S.; Law, R. y Chang, C.C.: Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. *Water Research*, 31 (7), 1651-1658, 1997.
- (6). Zhang, Y. y Banks, C.: The interaction between Cu, Pb, Zn and Ni in their biosorption onto polyurethane-immobilised *Sphagnum moss*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (11), 1297-1305, 2005.
- (7). Gavrilescu, M.: Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4 (3), 219-232, 2004.
- (8). Min, S.H.; Han, J.S.; Shin, E.W. y Park, J.K.: Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research*, 38 (5), 1289-1295, 2004.
- (9). Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R. y Sastre de Vicente, M.E.: The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, 142 (2), 264-273, 2006.
- (10). Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Angelis, S.D. y Toro, L.: Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: modelling of competition effects. *Water Research*, 39 (8), 1639-1651, 2005.
- (11). Chen, J.P.; Chen, W.R. y Hsu, R.C.: Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 81 (5), 458-463, 1996.
- (12). Chong, S.H.; Jung, H.; Chung, H.; Lee, M.Y. y Yang, J.: Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochemistry*, 33 (2), 205-211, 1998.
- (13). Vegliò, F.; Beolchini, F. y Prisciandaro, M.: Sorption of copper by olive mill residues. *Water Research*, 37 (20), 4895-4903, 2003.
- (14). Montanher, S.F.; Oliveira, E.A. y Rollemberg, M.C.: Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, 117 (2-3), 207-211, 2005.
- (15). Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.: Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49 (1), 23-31, 2002.
- (16). Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J.: Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38 (4), 992-1002, 2004.
- (17). Zouboulis, A.I.; Tousou, E.G.; Matis, K.A. y Hancock, I.C.: Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74 (5), 429-436, 1999.
- (18). Suh, J.H. y Kim, D.S.: Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75 (4), 279-284, 2000.
- (19). APHA; AWWA y WPCJ: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Díaz de Santos, Madrid, España, 1992.

- ⁽²⁰⁾. Selomulya, C.; Meeyoo, V. y Amal, R.: Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74 (2), 111-122, 1999.
- ⁽²¹⁾. Park, D.; Yun, Y.S. y Park, J.M.: Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* *Chemosphere*, 60 (10), 1356-1364, 2005.
- ⁽²²⁾. Romero-González, J.; Cano-Rodríguez, I.; Walton, J.C.; Peralta-Videa, J.R.; Rodríguez, E. y Gardea-Torresdey, J.L.: A model to describe the adsorption and reduction of Cr (VI) from an aqueous solution by *Agave lechuguilla* biomass. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4 (3), 261-272, 2005.
- ⁽²³⁾. Nasruddin, A.: Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, University of Sains Malaysia, Malaysia, 2002.
- ⁽²⁴⁾. Lee, M.Y.; Hong, K.J.; Kajiuchi, T. y Yang, J.W.: Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (12), 1388-1394, 2004.
- ⁽²⁵⁾. Babel, S. y Kurniawan, T.A.: Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54 (7), 951-967, 2004.
- ⁽²⁶⁾. Nomanbhay, S.M. y Palanisamy, K.: Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8 (1), 43-53, 2005.
- ⁽²⁷⁾. Das, D.D.; Mahapatra, R.; Pradhan, J.; Das, S.N. y Thakur, R.S.: Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232 (2), 235-240, 2000.
- ⁽²⁸⁾. Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y McKay, G.: Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36 (2), 241-261, 2001.
- ⁽²⁹⁾. Lagergren, S.: Bil. K. *Sven. Vatenkapasad. Handl.*, p. 24, 1898.
- ⁽³⁰⁾. Ho, Y.S. y McKay, G.: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat. *Water Research*, 34 (3), 735-742, 2000.
- ⁽³¹⁾. Günay, A.; Arslankaya, E. y Tosun, I.: Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1-2), 362-371, 2007.
- ⁽³²⁾. Chien, S.H. y Clayton, W.R.: Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268, 1980.
- ⁽³³⁾. Weber, W.J. y Morris, J.C.: Kinetic of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division: Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60, 1963.
- ⁽³⁴⁾. Tenorio, G.: Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España, 2006.
- ⁽³⁵⁾. Tewari, N.; Vasuevan, P. y Guha, B.K.: Study on biosorption of Cr (VI). *Biochemical Engineering Journal*, 23 (2), 185-192, 2005.
- ⁽³⁶⁾. Boddu, V.M.; Abburi, K.; Talbott, J.L. y Smith, E.D.: Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science & Technology*, 37 (19), 4449-4456, 2003.
- ⁽³⁷⁾. Hasan, S.H.; Singh, K.K.; Prakash, O.; Talat, M. y Ho, Y.S.: Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste «maize bran». *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1), 356-365, 2008.
- ⁽³⁸⁾. Mohan, D.; Singh, K.P. y Singh, V.K.: Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (4), 1027-1042, 2005.
- ⁽³⁹⁾. Singh, K.K.; Rastogi, R. y Hasan S.H.: Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290 (1), 61-68, 2005.
- ⁽⁴⁰⁾. Lee, C.K.; Low, K.S. y Kek, K.L.: Removal of chromium from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 54 (2), 183-189, 1995.
- ⁽⁴¹⁾. Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.: Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242 (1-3), 151-158, 2004.
- ⁽⁴²⁾. Krishnan, K.A. y Anirudhan, T.S.: Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29 (2), 147-156, 2003.