

## REMOCIÓN DE NÍQUEL PRESENTE EN AGUAS EFLUENTES INDUSTRIALES MEDIANTE UTILIZACIÓN DE SUSTRATOS DE ASERRÍN DE PINO

## REMOVAL OF NICKEL FROM INDUSTRIAL WASTE WATER USING PINE SAWDUST

## ELIMINAÇÃO DE NÍQUEL DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS USANDO SERRAGEM DO PINHEIRO

Paola Rúa<sup>1</sup>, Álvaro Orjuela<sup>1,2</sup>

Recibido: 21/06/07 – Aceptado: 30/08/07

### RESUMEN

Se evaluaron dos variedades de aserrín de pino (*Pinus cupresus*, *Pinus caribaeae*) para la remoción de Ni<sup>2+</sup> presente en efluentes industriales. Un estudio comparativo a través de operaciones *batch* permitió establecer la influencia de la concentración inicial del metal, la relación adsorbente a efluente y la velocidad de agitación en el proceso de remoción. La variedad *Pinus cupresus* arrojó la mayor adsorción, 0,53 mgNi/g, y esto, sumado a su fácil adquisición y bajo costo, lo hacen un adsorbente con gran potencial. Se ajustó un modelo cinético para la adsorción del metal y de modo paralelo se demostró que el fenómeno se da principalmente por intercambio iónico con Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> presentes en el aserrín. La torta húmeda residual puede disponerse por inci-

neración ya que aproximadamente el 44% del níquel queda depositado en las cenizas. Finalmente se implementó una columna de adsorción piloto y se alcanzó una eficiencia de remoción del 57%.

**Palabras clave:** adsorción, aserrín, intercambio iónico, níquel.

### ABSTRACT

Sawdust of two varieties of pine (*Pinus cupresus*, *Pinus caribaeae*) have been studied for the removal Ni<sup>2+</sup> from industrial wastes. A comparative study using batch operations allowed establishing the influence of initial metal concentration, amount of adsorbent and stirring rate in the removal process. *Pinus cupresus* variety shows the biggest adsorption, 0,53 mgNi/g; and considering its availability and low cost, it be-

1 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia. pcruag@unal.edu.co

2 aorjuelal@unal.edu.co

comes a potential commercial adsorbent. A kinetic model was fitted for the metal adsorption. The experimental results provided evidence for ionic exchange with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  as the major adsorption mechanism. The residual wet cake can be disposed by incineration, because about 44% of nickel is deposited in the ashes. Finally an adsorption column was developed achieving an efficiency of 57% in the removing process.

**Key words:** adsorption, sawdust, ionic exchange, nickel.

## RESUMO

Duas variedades da serragem de pinheiro (*Pinus cupresus*, *Pinus caribae*) foram investigadas para a remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  de resíduos industriais. Um estudo comparativo usando operações de lote permitiu estabelecer a influência da concentração metálica inicial, a quantidade de adsorvente e a velocidade de agitação no processo de eliminação. A variedade *Pinus cupresus* mostra a adsorção maior, 0,53 mgNi/g. Considerando a sua disponibilidade e baixo preço, ele vira um adsorvente comercial potencial. Um modelo cinético foi ajustado para a adsorção metálica. Os resultados experimentais forneceram evidência da troca iônica com principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  como o mecanismo de adsorção principal. O bolo úmido residual pode ser disposto pela incineração, porque aproximadamente 44% de níquel é depositado nas cinzas. Finalmente, uma coluna de adsorção foi desenvolvida logrando uma eficiência de 57% no processo de remoção.

**Palavras-chave:** adsorção, serragem, troca iônica, níquel.

## INTRODUCCIÓN

El tratamiento de los residuos industriales provenientes de procesos de galvanoplastia presenta algunas dificultades asociadas con el alto contenido de metales pesados, principalmente  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Debido a la heterogeneidad en la naturaleza de los residuos industriales, los procedimientos para su remediación generalmente implican costos elevados y un manejo de procesos complejos. Este hecho ha impulsado la investigación de nuevas formas de tratamiento con la premisa de alta efectividad en la remoción de metales y bajo costo. Para responder a esta problemática, en los últimos años se han adelantado varios estudios dirigidos a la utilización de materiales inertes de origen biológico para la adsorción de dichos iones, entre los que se cuentan el aserrín de madera (1, 3, 7), la turba de musgo (2), las cortezas coníferas (4), los residuos de manzana (5) y la cascarilla de arroz (6). Algunos de estos han demostrado alta eficiencia en la remoción de metales presentes en soluciones acuosas. Particularmente el aserrín de madera ha mostrado una remoción hasta del 85% de la concentración inicial de níquel presente en soluciones acuosas preparadas a partir de nitratos o sulfatos del metal (1, 8, 9, 10), lo cual valida sus propiedades como adsorbente. En un estudio reciente (10) se evaluó el uso de aserrín de pino para la adsorción de níquel y se estableció que la utilización directa del material en bruto permitía remociones altas del metal, sin requerir tratamientos de activación química y/o física.

Con esta perspectiva, el presente estudio se centró en la utilización de aserrín de pino como adsorbente para la remo-

ción de Ni(II) presente en efluentes industriales. Se utilizaron dos materiales preparados a partir de aserrín de dos variedades de pino: *Pinus caribae* y *Pinus cupresus*. A fin de establecer la factibilidad de implementar el proceso en una escala piloto, se realizaron ensayos para determinar el efecto de las condiciones de operación (tipo de adsorbente, tiempo de contacto, relación adsorbente/efluente y velocidad de agitación) sobre la eficiencia de remoción del metal. Una vez seleccionadas las condiciones de operación más adecuadas, se realizó un estudio detallado con el fin de dilucidar el modelo cinético del proceso e identificar el mecanismo por el cual se da la remoción del metal, adsorción o intercambio iónico. Paralelamente se realizó la caracterización de los efluentes resultantes del proceso de remoción por determinación de demanda química de oxígeno (DQO) y pH, para verificar el cumplimiento de las normas legales en estos aspectos (11). Por último se evaluó una alternativa de disposición final del sólido saturado con el metal a través de incineración y se estableció su desempeño en un arreglo en escala de banco.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos

Debido a que en la industria de recubrimiento los baños de níquelado son soluciones de sulfato de níquel, y con el fin de mantener las condiciones del medio, el ajuste del pH del efluente se realizó con adiciones de  $H_2SO_4$  al 98% grado analítico y NaOH 99% de pureza (Merck). Siguiendo las normas de almacenamiento de muestras de níquel para caracterización por espectroscopia de absorción atómica

(AAS) (13), se utilizó  $HNO_3$  al 60% grado analítico (Panreac). Para la valoración de las muestras por método complejométrico se utilizó EDTA al 99,5% (Panreac), purpurato ácido de amonio (Murexida - Merck) y solución amortiguadora de amonio pH 10 (Riedel de Haen). Los reactivos adicionales utilizados para la medición de DQO,  $K_2Cr_2O_7$  0,016 M y sulfato ferroso amónico (FAS) 0,1 M, se prepararon a partir de soluciones en grado analítico. Se utilizó azul de metileno dihidratado (peso molecular de 355,89 g/mol, Merck) para la evaluación de isotermas de adsorción del material sólido.

### Equipos

Para la caracterización del contenido de metales en los ensayos de adsorción se utilizó espectroscopia de absorción atómica (AAS) con un equipo Thermo Electron S series para cuantificación de níquel en los ensayos preliminares, y un Perkin Elmer 3110 para las mediciones de calcio y magnesio. Los dos equipos cuentan con lámpara de deuterio y una longitud de onda de 232,0 nm para níquel, 422,7 nm para calcio y 285,2 nm para magnesio. En las mediciones de níquel y magnesio se utilizó como combustible acetileno - aire y para calcio una mezcla de óxido nitroso - acetileno - aire con un flujo de 0,9 L/min, 1,0 L/min y 4,2 L/min, respectivamente. En los ensayos cinéticos la cuantificación de níquel se realizó con un espectrómetro de emisión atómica Perkin Elmer ICP-AES Optima 3000 con plasma acoplado inductivamente (plasma óptico).

Para la evaluación de las isotermas de adsorción con azul de metileno se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción

UV-Visible Spectronic Genesys 5 (Milton Roy) con lámpara de tungsteno y de deuterio con un rango de longitud de onda de 200 a 1100 nm y celdas para muestra en vidrio borosilicatado. La máxima absorbancia para azul de metileno (AM) se encontró a 658 nm, longitud a la que se realizaron las lecturas. La cuantificación de área superficial del material se realizó con un sortómetro marca Quantachrome Autosorb 1, por adsorción de nitrógeno. El seguimiento del pH se realizó con un potenciómetro Mettler Toledo MPC 227. En el montaje para adelantar los ensayos de adsorción se utilizó un motor de agitación Heidolph RZR 2021 con capacidad máxima de 2000 rpm. Los agitadores de paletas utilizados según volumen de efluente a tratar tenían un ancho de 5,02 cm y 7,41 cm, respectivamente, con recubrimiento en teflón para descartar un error en los ensayos debido a la transferencia de metales a la solución. Se utilizaron recipientes de 250 mL y 1000 mL, según volumen de efluente. Para los ensayos en la escala de banco se utilizó una columna de 10,8 cm de diámetro y 1,17 m de longitud (estructura, accesorios y tuberías en PVC), rellena con el material adsorbente. El efluente industrial se cargaba continuamente por la parte superior de la columna con una bomba centrífuga.

### **Preparación de materiales adsorbentes y adsorbatos**

#### ***Adsorbente***

Los adsorbentes utilizados en este estudio se prepararon a partir de aserrín de dos variedades de pino: *Pinus caribae* (nombre común: pino caribe) y *Pinus cupresus* (nombre común: ciprés), en adelante re-

feridos como APC y AC, respectivamente. El primero proviene de árboles cultivados para extracción de resina y el segundo como residuo de aserradero (La Casa del Pino, Bogotá). Los materiales se sometieron a reducción de tamaño, tamizado, lavado con agua destilada y secado durante 8 horas a 80 °C hasta peso constante. Los dos materiales se caracterizaron a través de medición de tamaño de partícula, contenido de humedad, contenido de cenizas, densidad de empaque, área BET, diámetro de poro, isotermas de adsorción con azul de metileno y con efluente industrial. Con el fin de eliminar la influencia del tamaño de partícula en la adsorción del metal y validar la comparación entre adsorbentes para los dos materiales, se garantizó un tamaño granulométrico entre 150 y 500  $\mu\text{m}$  (7), con un 80% o más por encima de los 425  $\mu\text{m}$ . La humedad se determinó mediante el procedimiento expuesto en la norma NTC 206. El contenido de cenizas se estableció como el porcentaje de peso recogido de una muestra inicial de aserrín luego de ser precalcina y quemada a 600 °C durante cuatro horas para garantizar la descomposición de la materia orgánica. La densidad de empaque se midió como la cantidad de sólido dispuesto libremente en un volumen determinado. Las características obtenidas en los materiales se presentan en la Tabla 1.

La construcción de las isotermas de adsorción con azul de metileno (AM) se realizó a partir de los datos obtenidos al poner distintas soluciones de concentración inicial conocida de AM, con una cantidad fija de aserrín con base en las mejores condiciones de pH, relación peso de aserrín a volumen de efluente y agitación reportadas en la literatura (1, 8, 10). En forma si-

**Tabla 1.** Características de los adsorbentes.

Adsorbentes	Humedad (% p/p)	Contenido de cenizas (%)	Densidad de empaque (g/mL)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
APC	2,59	0,18	0,13	3,7 - 5,9	10,88
AC	1,64	1,42	0,18	6,2 - 13,3	12,89

milarse hicieron los ensayos para la adsorción de níquel presente en efluente industrial colocando este en lugar del AM, y fijando un valor inicial de pH.

#### Adsorbatos

Para los ensayos se contó con dos efluentes de empresas dedicadas al recubrimiento electroquímico. El primero lo suministró la empresa Electroquímica C. B. directamente de las aguas de lavado de la última etapa de niquelado. Por AAS se encontró una concentración de 558,93 mg/L de Ni<sup>2+</sup>, y por titulación con EDTA 0,004698 M se obtuvieron 587,5 mg/L, lo que indica la presencia en baja concentración de otras especies metálicas que pueden competir por los sitios activos del material (7). El pH fue de 6,97.

El segundo efluente lo suministró la empresa Alfacrom Ltda. (se utilizó únicamente en los ensayos de la escala de banco) y presentaba una concentración de níquel (determinada por AAS) de 3 a 22 mg/L y un pH de 8,02. No fue posible la valoración del efluente mediante un método complejométrico ya que alguna sustancia presente en la solución impidió la visualización del viraje en la titulación con EDTA. Adicionalmente se determinó (AAS) una concentración de 23,4 mg/L de Ca<sup>2+</sup> y 2,4 mg/L de Mg<sup>2+</sup> y por método volumétrico con reflujo abierto (12) una DQO de 320 mg/dm<sup>3</sup>.

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para determinar la máxima concentración de níquel a la cual se mantiene la actividad adsorptiva del aserrín (concentración máxima de níquel en la que se puede aplicar el aserrín como adsorbente con buen desempeño) se realizaron ensayos preliminares poniendo en contacto el material con soluciones de níquel de diferente concentración. 100 mL de cada solución de concentración conocida de níquel (preparada a partir de dilución del efluente de Electroquímica C. B.) se mezclaron con 5 g de aserrín (APC) en un vaso de precipitados, a temperatura ambiente, manteniendo la agitación a 300 rpm durante 30 min. Estas condiciones se establecieron con base en estudios anteriores (1, 10). Las características iniciales de las soluciones utilizadas se reportan en la Tabla 2.

Para determinar el material adsorbente que presenta el mejor desempeño, así como la relación de adsorbente respecto

**Tabla 2.** Condiciones de ensayo preliminares.

Ensayo	[Ni] <sub>inicial</sub> (mg/L)	pH <sub>inicial</sub>
1	588,93	6,60
2	131,52	6,60
3	83,74	6,60
4	36,78	6,60
5	6,41	6,60

de la solución, y las condiciones que garanticen la ausencia de efectos de difusión extrapartícula, cada uno de los aserrines disponibles se puso en contacto durante 30 minutos con el efluente industrial a pH 6,60. Se añadieron 3, 5 y 10 g de AC y APC, según el ensayo, en 100 mL de efluente. La mezcla se agitó a 300 y 500 rpm. Se tomaron alícuotas de 10 mL a 2, 15 y 30 min. Las muestras retiradas se pasaron por un papel de filtro No. 41 (banda azul) y se almacenaron a 4 °C a un pH alrededor de 2,0 logrado mediante adición de HNO<sub>3</sub>, para someterlas a análisis por AAS.

Dadas las diferencias económicas entre los fluidos de lavado, fue necesario establecer la influencia de estos en la remoción de impurezas y en la capacidad adsorbente. Se realizaron dos ensayos adicionales con cada uno de los aserrines, APC y AC, lavados con agua potable, a las condiciones seleccionadas con base en los procedimientos precedentes.

Con las condiciones de operación establecidas en los ensayos anteriores se realizó un ensayo a mayor escala. Se trataron 700 mL de efluente industrial a un pH inicial de 6,91. Con el mismo procedimiento de las pruebas descritas se recogieron alícuotas de 40 mL a 2, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 min, se midió el pH y se almacenó fraccionalmente según el tipo de análisis a realizar. Para tratar de dilucidar el mecanismo del proceso, se realizó un ensayo reemplazando el efluente por agua destilada para el seguimiento de la variación en el pH, y las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. El almacenamiento de muestras para DQO se realizó a 4 °C adicionando 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40% por cada 10 mL de muestra.

Para evaluar la disposición final del aserrín saturado con níquel se realizó un ensayo de adsorción de 30 min en las condiciones seleccionadas en los ensayos anteriores. El aserrín recogido de la filtración de la solución final se precalcinó a 200 °C y posteriormente se llevó a mufla a 1000 °C por 1 h. A las cenizas resultantes se les realizó extracción ácida con agua regia, se llevó a volumen con HNO<sub>3</sub> al 5% y finalmente se midió por AAS la concentración de Ni<sup>2+</sup>.

Para el análisis en la torre de adsorción en la escala banco se utilizó el efluente suministrado por Alfacrom Ltda. Se tomaron lecturas de concentración de níquel y pH a los 10, 20, 30, 40 y 50 L del efluente de la torre y se registró el tiempo cada 2 L hasta 50 L, para seguimiento del caudal. La solución a tratar que se utilizó tenía una concentración inicial de níquel de 2,98 mg/L y pH = 8,10. Se cargaron 1816 g de aserrín AC (altura de empaque 117 cm). La presión durante la operación se mantuvo constante.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas con AM medidas a temperatura ambiente se analizaron con los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Reordenando los términos del modelo de Langmuir se obtiene un modelo lineal (ecuación 1), donde la pendiente es  $1/K_c C_m$  y el intercepto  $1/C_m$  ( $K_c$  constante de equilibrio de adsorción,  $C_m$  concentración en la monocapa,  $C_g$  concentración de la solución).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_c C_m C_m} + \frac{1}{C_m} \quad [1]$$

Al graficar los resultados de adsorción de AM en las condiciones de los ensayos

y realizando la regresión lineal (Figura 1), se obtienen los valores de  $K_c$  correspondientes a 571653 (AC) y 35485 (APC) y los de  $C_m$   $2,86 \times 10^{-5}$  mol/g (AC) y  $3,35 \times 10^{-5}$  mol/g (APC). Los valores obtenidos de las constantes de equilibrio indican una disposición mayor al proceso de adsorción para el AC. Con la concentración de monocapa es posible calcular el área superficial  $A$  de los materiales mediante la ecuación 2.

$$A = C_m \times N \times a \quad [2]$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol y  $a$  el área proyectada por la molécula de AM sobre la superficie ( $1,62 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup>) (14). Así, las áreas superficiales para AC y APC son  $27,89$  m<sup>2</sup>/g y  $32,67$  m<sup>2</sup>/g. Los valores obtenidos de área superficial para cada uno de los materiales es bajo frente a los reportados para adsorbentes comerciales; esto indica que en el proceso de remoción de partículas por medio de aserrín el mecanismo dominante no es la adsorción superficial.

Los valores obtenidos por el método BET (Tabla 1) son menores que los obtenidos con la isoterma de AM. La diferencia entre los valores puede deberse a que por el modelo de Langmuir el análisis se hace a partir de datos obtenidos por ensayos realizados en medio líquido lo que ocasiona un hinchamiento del sólido, mientras que en BET este se encuentra completamente seco y contraída la estructura.

Según la experiencia reportada por autores anteriores (1), los datos de adsorción de níquel son mejor representados por el modelo de Freundlich (ecuación 3), que tiene en cuenta la distribución exponencial del calor de adsorción del proceso.

Donde  $K_f$  es una medida de la capacidad de adsorción,  $n$  la intensidad de adsorción. La forma lineal de dicho modelo se utiliza para representar los datos de los ensayos de adsorción de níquel de la forma  $\log C$  vs.  $\log C_g$  donde la pendiente y el intercepto son  $n$  y  $K_f$ , respectivamente (Figura 2):

$$C = K_f * C_g^n \quad [3]$$

Donde  $K_f$  es una medida de la capacidad de adsorción,  $n$  la intensidad de adsorción. La forma lineal de dicho modelo se utiliza para representar los datos de los ensayos de adsorción de níquel de la forma  $\log C$  vs.  $\log C_g$  donde la pendiente y el intercepto son  $n$  y  $K_f$ , respectivamente (Figura 2):

$$\log C = \log K_f + n \log C_g \quad [4]$$

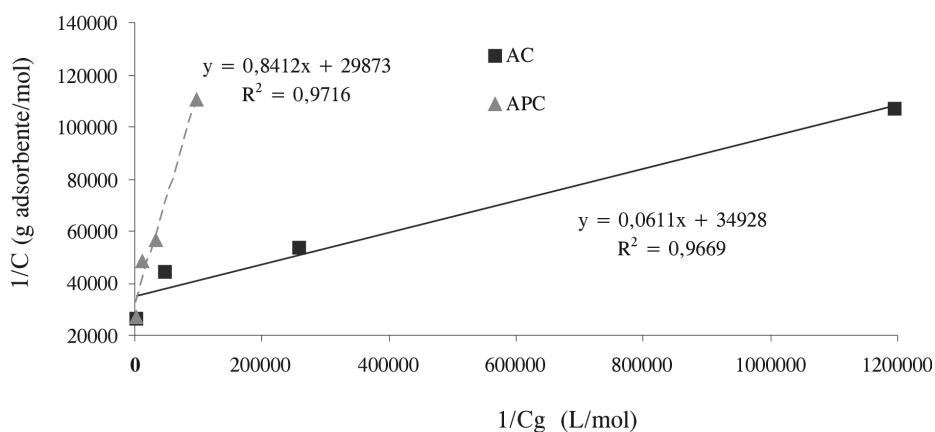


Figura 1. Isotermas de adsorción de Langmuir AM en aserrín AC y APC.

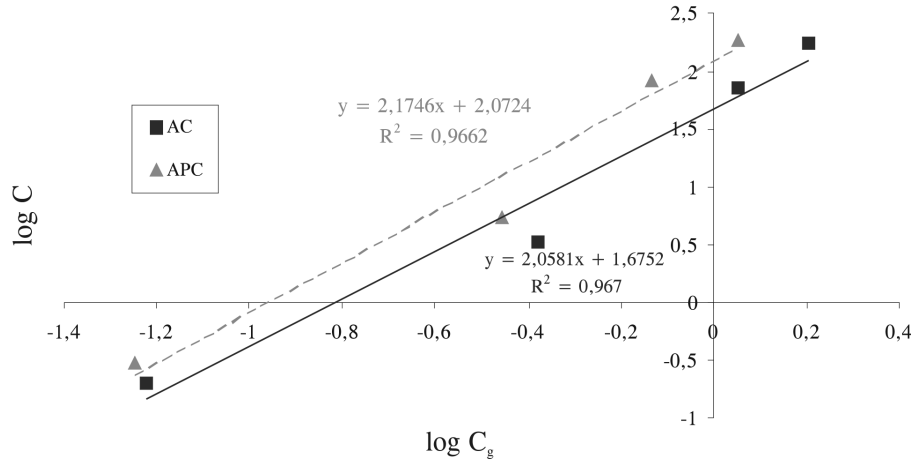


Figura 2. Isotermas de adsorción de Freundlich níquel en aserrín AC y APC.

Para AC y APC se obtuvo respectivamente:

$$C = 47,337C_g^{2,0581} \quad [5]$$

$$C = 118,141C_g^{2,1746} \quad [6]$$

Para AC y APC los valores de  $n$  son 2,06 y 2,17 (con un coeficiente de correlación lineal mayor de 0,96). Se dice que los materiales con valores de  $n$  entre 2 y 10 tienen buena capacidad de adsorción (15),

y por los valores obtenidos se deduce que los dos tipos de aserrín pueden utilizarse en el proceso de remoción de níquel, aunque es de esperar que muestren un desempeño inferior comparado con los adsorbentes comerciales de mayor capacidad (y de mayor costo también).

En las pruebas preliminares se encontró un mayor porcentaje de remoción de níquel para concentraciones iniciales bajas en la solución (Figura 3). Sin embar-

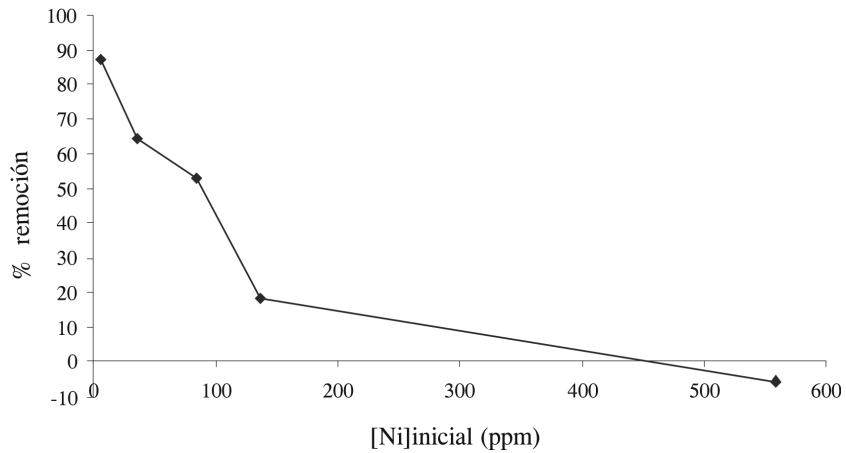


Figura 3. Porcentaje de remoción de níquel para diferentes concentraciones iniciales en la solución.



go, se observa que, a medida que se incrementa la concentración inicial del metal, disminuye el porcentaje de remoción mientras que la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbido aumenta. Esto indica una saturación mayor de los sitios activos del material en presencia de altas concentraciones de iones en la solución. Con altas concentraciones del metal en solución se observan valores negativos en la remoción, lo cual se podría explicar si se considera que en soluciones de alta concentración los sitios activos del material se saturan rápidamente y el aserrín sigue absorbiendo sol-

vente en los poros internos, concentrando la solución libre. Esto advierte que el aserrín puede adquirir mayor significado en un tratamiento secundario, para efluentes que hayan sido sometidos a un tratamiento previo para la reducción del metal, por ejemplo precipitación.

Los resultados de adsorción de  $\text{Ni}^{2+}$  para diferentes relaciones aserrín/efluente y velocidades de agitación se presentan en la Figura 4. En todos los casos se logró una reducción del metal presente en la solución, entre 15% y 58% del inicial, lo que de-

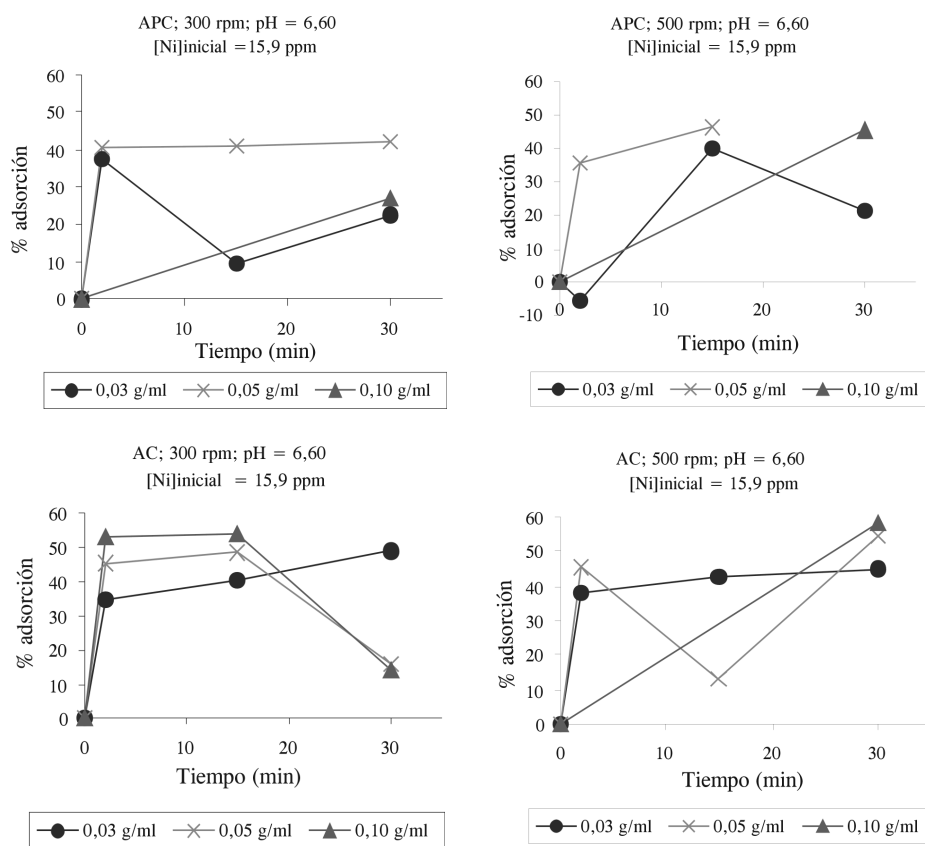


Figura 4. Remoción de níquel por AC y APC en distintas condiciones de agitación y relación adsorbente/efluente.

muestra la capacidad de adsorción de los materiales evaluados. En general se observa mayor remoción utilizando AC. Considerando que los valores obtenidos de área superficial y tamaño de poro para los dos sólidos son del mismo orden, la diferencia en la capacidad de remoción de níquel puede indicar que el mecanismo de adsorción se relaciona con interacciones químicas propias de cada material (posiblemente intercambio iónico si se considera el alto contenido de cenizas en AC). La capacidad de adsorción del AC sumada con su fácil adquisición y bajo costo sitúan este sólido como una alternativa viable para el tratamiento de efluentes.

Al comparar los porcentajes de remoción para cada uno de los aserrines en el intervalo de velocidades de agitación estudiado se observa que esta variable no es determinante y se reportan las mejores condiciones obtenidas en términos del número de Reynolds  $N_{Re}$ , el cual es un parámetro escalable y extrapolable a condiciones de operación continua.

$$N_{Re} = \frac{D_a^2 n \rho}{\eta} \quad [7]$$

Donde  $D_a$  es la longitud de las paletas del agitador,  $n$  la velocidad de agitación,  $\rho$  la densidad y  $\eta$  la viscosidad del fluido. Para el cálculo se tomaron las propiedades de la solución como las del agua a 20 °C (densidad 998,230 kg/m<sup>3</sup> y viscosidad 1,005 cp) y se reporta en la Tabla 3.

Considerando el efecto de la relación aserrín/efluente, se observa que el proceso presenta un comportamiento cíclico de adsorción y desorción característico de operaciones de intercambio iónico con adsorbentes débiles (1, 10). Para valores superiores a 0,05 g/mL se logran altos niveles de adsorción en tiempos cortos, pero se presenta desorción rápida. Utilizando relaciones moderadas, el proceso de adsorción es más lento (25-30 min) y se logran porcentajes de remoción entre el 49% y el 58%. Estos corresponden a una capacidad de adsorción del material de 0,26 mgNi/gAC.

300 rpm; pH = 6,6; 0,03 g AC/mL efluente

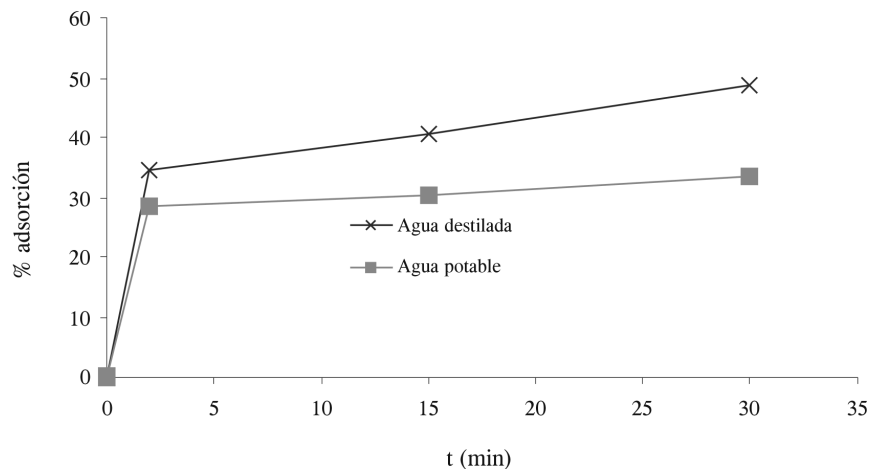


Figura 5. Porcentaje de adsorción en el tiempo para distintos tipos de lavado.

Al analizar el efecto del lavado sobre la capacidad de adsorción (Figura 5) se observa que utilizar agua destilada permite mayor capacidad de remoción. Este comportamiento es previsible debido al contenido de metales (hierro, aluminio, calcio, magnesio, silicio, etc.) presente en el agua potable. Sin embargo, los costos industriales por la utilización de agua destilada son prohibitivos en gran escala. Se recomienda utilizar el material directamente o aun sin un lavado previo para disminuir los costos de implementación en la escala industrial.

Las condiciones recomendadas para hacer un estudio del fenómeno de adsorción de níquel con miras a la implementación del método en la industria se resumen en la Tabla 3.

Con los datos obtenidos del seguimiento del proceso de adsorción se ajustó un modelo cinético donde la velocidad de remoción de níquel  $r$  es proporcional a la concentración de la solución  $C$  en un instante  $t$  de la forma:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad [8]$$

**Tabla 3.** Condiciones recomendadas para el análisis del proceso de adsorción de níquel mediante aserrín.

Parámetro	Descripción
Aserrín	<i>Pinus cupresus</i> (ciprés)
$N_{Re}$	12515
Relación adsorbente/efluente	≈0,03 g/mL
Tipo de lavado	Sin lavado

$k$  es una constante proporcional a la temperatura y  $n$  el orden de la reacción. Utilizando un análisis por el método integral, se obtuvo la ecuación general:

$$C = \exp \left[ \frac{\ln \left[ (n-1)kt + C_i^{(1-n)} \right]}{1-n} \right] \quad [9]$$

Se iteró sobre los parámetros  $k$  y  $n$ , con la restricción  $n > 0$ , con el criterio de mínimos cuadrados. La mejor correlación se obtuvo con los parámetros  $n = 4,42$  y  $k = 8,33 \times 10^{-7}$  (Figura 6).

Para intentar explicar el mecanismo de remoción del metal se puso el AC en contacto con agua destilada y se realizó seguimiento de las concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , las cuales no cambiaron durante el ensayo, contrario a lo sucedido al ponerlo con el efluente (Figura 7); esto puede indicar que el proceso de remoción de níquel por el aserrín ocurre en forma de intercambio iónico, lo cual se posibilita debido a que el radio iónico del níquel es similar a los radios del Ca y el Mg ( $Ni^{2+}$  0,78 Å;  $Ca^{2+}$  0,99 Å;  $Mg^{2+}$  0,65 Å). Sin embargo, al comparar los equivalentes de iones adsorbidos y desorbidos se encuentra alrededor de un 38% de exceso de iones calcio y magnesio, lo que puede ser producto de un equilibrio de estos metales entre la solución y el sólido en las condiciones del ensayo.

El comportamiento del pH y la DQO de la solución durante el tratamiento con AC se muestran en la Figura 8. El pH se mantiene en el intervalo recomendado por otros autores para el proceso de adsorción (1, 8, 10), sin embargo se observa una variación durante los primeros minutos que parece estar asociada con la remoción del metal en la solución. Se po-

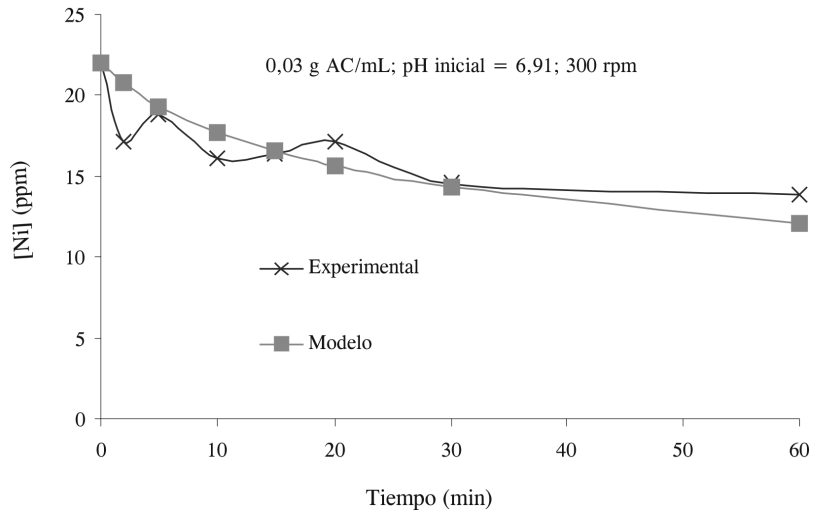


Figura 6. Modelo cinético ajustado.

dría intentar evaluar un incremento en el pH inicial de la solución para obtener mayor eficiencia en el proceso de remoción.

El límite de DQO permitido en vertimientos industriales es 2000 mg/mL. Inicialmente se pensaba que el aserrín podía aumentar la DQO del efluente y convertirse así en un factor controlante para la utilización del método; sin embargo, se obser-

va que para tiempos cortos, inferiores a 30 min, el material actúa removiendo material orgánico de la solución.

Para evaluar la incineración del material utilizado como método técnico para la disposición del residuo peligroso se realizó el tratamiento de 300 mL de efluente industrial (concentración inicial 17,0 mg/L de níquel) con 9009 mg de AC du-

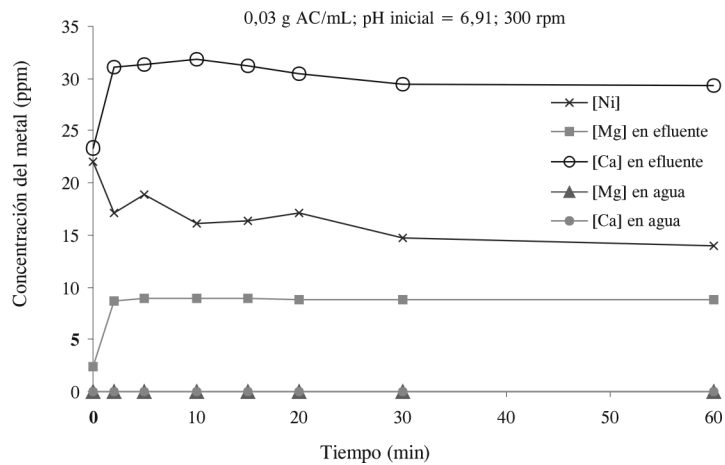


Figura 7. Perfil de concentración en el tiempo para [Ca], [Mg] y [Ni] en efluente y en agua destilada.

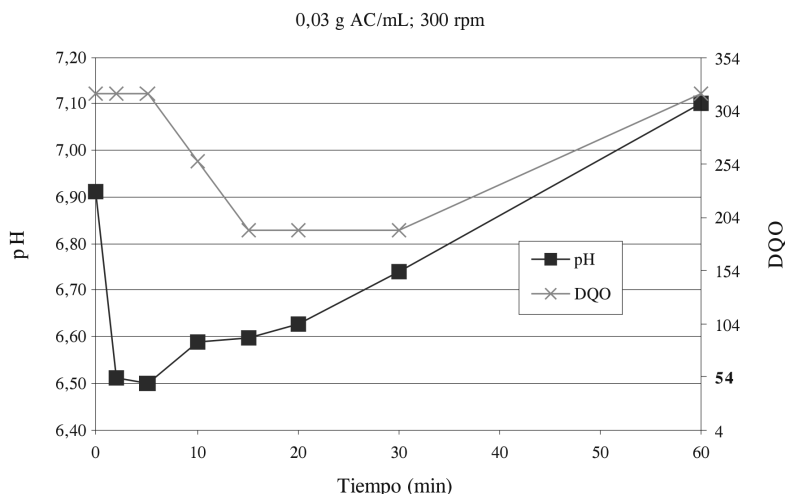


FIGURA 8. Seguimiento en el tiempo de las condiciones de pH y DQO durante el proceso de adsorción.

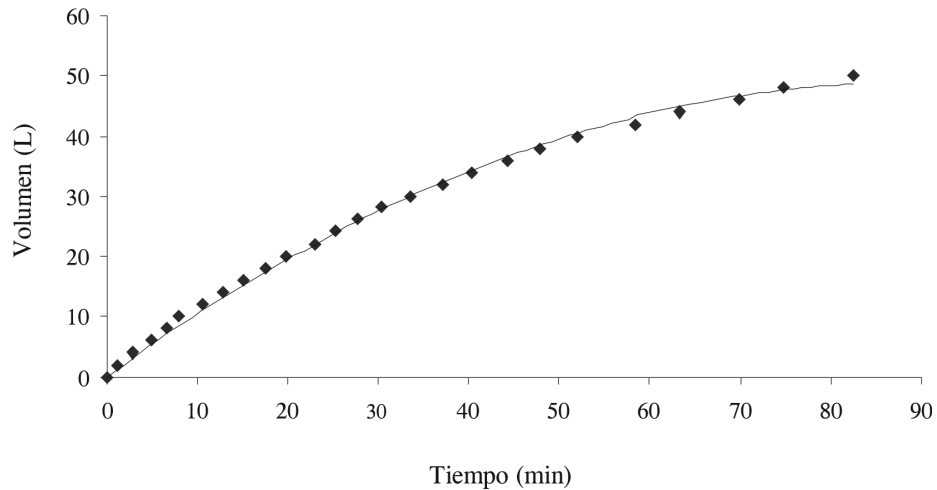
rante 30 min en las condiciones seleccionadas en los ensayos previos. La solución tratada contenía 13,2 mg/L de níquel al final del proceso. Utilizando la ecuación 10 se realizó el cálculo para determinar el níquel  $N$  (mg) adsorbido por el aserrín.

$$N = (C_i - C_f) * V_s * 0,001 \quad [10]$$

Donde  $C_i$  es la concentración inicial de la solución en mg/L,  $C_f$  la final y  $V_s$  el volumen de la solución. Se obtuvieron 1,140 mg Ni adsorbidos. Luego de la incineración, las cenizas totales (194,9 mg) se analizaron y se determinó un contenido de níquel de 0,502 mg. Al comparar este último valor con la cantidad de metal adsorbido en el aserrín se encuentra una pérdida de 0,638 mg. Esto podría indicar que buena parte del níquel reaccionó a altas temperaturas formando compuestos volátiles (p. ej., carbonilos) o se perdió adsorbido sobre cenizas volantes como ocurre en la incineración de residuos municipales (16). Debido a que muchos compuestos gaseosos del níquel son altamente tóxicos es necesario, al plantear la incineración como

una alternativa de disposición, pensar en la utilización de tratamientos de final de tubo, como precipitadores electrostáticos y filtros de mangas.

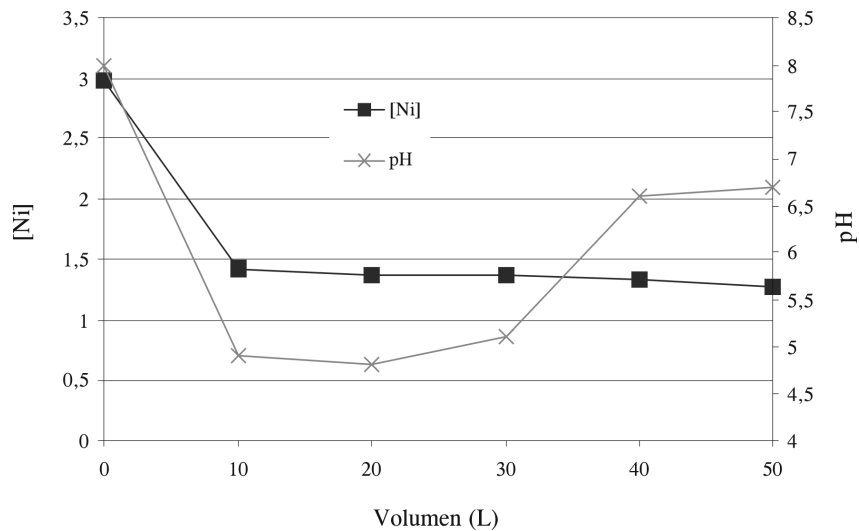
Para analizar el desempeño del montaje en la escala de banco se realizó el seguimiento del caudal de salida de la columna de adsorción (Figura 9) y se observó una disminución en el flujo del efluente. Este comportamiento indica que durante el tiempo de operación el lecho de AC se compactó por efecto de la presión del sistema y el hinchamiento del sólido. Las propiedades medidas para el efluente total recolectado luego del tratamiento en la torre fueron 1,32 mg/L níquel y pH = 6,20. Los resultados de la curva de avance del proceso (Figura 10) indican que la remoción fue mayor del 50% para todas las mediciones, con un 57% de eficiencia de la torre. Al calcular la concentración total del efluente recolectado por medio de un balance de materia con las medidas puntuales se obtiene 1,37 mg/L Ni, valor que no difiere significativamente del real;



**Figura 9.** Volumen de recolección en el tiempo del efluente a la alida de la columna de adsorción.

esto valida los resultados de las mediciones. Al operar la columna de adsorción se observó que se logra una remoción del 70% del contenido inicial de níquel durante la primera etapa y posteriormente disminuye la eficiencia hasta un 30%. Este comportamiento puede indicar que se acanala el flujo por las paredes de la

columna y se disminuye el contacto con el adsorbente acompañado de la saturación del lecho empacado de AC. Con la concentración inicial del efluente y el volumen total tratado en la torre se obtienen 149 mg de níquel totales alimentados a la torre; este valor, junto con la cantidad de AC cargado a la columna y la eficiencia



**Figura 10.** Seguimiento del efluente en la columna de adsorción.

de esta, arroja una adsorción de 0,047 mgNi/gAC, mucho menor que la reportada anteriormente para el AC 0,26 mgNi/gAC. De esta forma durante el tiempo operado no se alcanzó la saturación del material y se podría seguir operando la torre si se mejora el patrón de flujo dentro de la misma. El pH muestra un comportamiento similar al obtenido en los ensayos anteriores. Adicionalmente actúa como un indicativo del grado de saturación del material: cuanto más bajo sea su valor respecto al del alimento, más alejado de la saturación, y se podrá continuar la operación exitosamente.

### CONCLUSIONES

El aserrín de *Pinus cupresus* demuestra ser un adsorbente efectivo para la remoción de níquel en solución, aunque tiene características de adsorbente débil y baja área superficial en comparación con productos comerciales. El uso de este material se recomienda en el tratamiento de efluentes con contenido de metales pesados que ya hayan sido sometidos a un tratamiento primario. La capacidad de adsorción fue de 0,26 mgNi/gAC. Se estableció que la remoción del metal se da por intercambio iónico con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y depende en gran medida del pH inicial de la solución y la relación masa de adsorbente a volumen de efluente. No se recomienda utilizar relaciones mayores de 0,03 g AC/mL debido a que se presenta una desorción del metal removido. En los ensayos de laboratorio se observó que la velocidad de agitación no afecta el proceso de adsorción en el intervalo estudiado y las condiciones utilizadas correspondieron a operación en régimen de flujo turbulento ( $N_{\text{Re}} > 10000$ ).

Aunque se logran porcentajes de remoción altos con la utilización de una columna de adsorción, aproximadamente 56%, las concentraciones finales exceden el límite permitido por el Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente (DAMA). Teniendo en cuenta el factor económico, el método es recomendable como proceso previo antes de la utilización de una resina de intercambio, con el fin de aumentar el tiempo de vida de esta.

### RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al personal del Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y al del Laboratorio de Química de Ingeominas.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shukla, S. S.; Yu, L. J.; Dorris, K. L.; Shukla, A. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. *J. Haz. Mat.* 2005. B **121**: 243.
2. Ho, Y. S.; Wase, D. A. J.; Foster, C. F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum peat. *Water Res.* 1995. **29**: 1327.
3. Ajmal, M.; Khan, A.H.; Ahmad, S.; Ahmad, A. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. *Water Res.* 1998. **32**: 3085.
4. Seki, K.; Saito, M.; Aoyama, M. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. *Wood Sci. Technol.* 1996. **18**: 359.

5. Lee, S.; Yang, J. Removal of copper in aqueous solution by apple wastes. *Sep. Sci. Technol.* 1997. **32**: 1371.
6. Munaf, E.; Zein, R. The use of rice husk for removal of toxic metals from waste water. *Environ. Technol.* 1996. **18**: 359.
7. Marin, J.; Ayele, J. Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust. I. Study of the binding mechanism through batch experiments. *Environ. Technol.* 2002. **23**: 1157.
8. Shukla, A.; Zhang, Y.; Dubey, P.; Margrave, J. L.; Shukla, S. S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Haz. Mat. B* 2002. **95**: 137.
9. Rodríguez, F. Programa CYTED: Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Madrid: Ediciones CYTED. 2004.
10. Araque, D.; Díaz, J. Estudio de adsorción de níquel en sustratos de aserrín de pino. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. 2005.
11. Tchobanoglous, G.; Theisen, H.; Vigil, S. Gestión integral de residuos sólidos. México: McGraw-Hill. 1997.
12. Ramírez, J. Comparación de tres métodos para determinar DQO en aguas residuales. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia. 2004.
13. ASTM. Standard test methods for Nickel In Water. 1986.
14. Pinzón, J. Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Rev. Colomb. de Quím.* 1997. **26** (2): 1-4.
15. Treybal, R. Adsorción. En: Operaciones de transferencia de masa. México: McGraw-Hill. 1998. pp. 629-713.
16. Department of the Environment and Water Resources. Australian Government. Air toxics and indoor air quality in Australia [online]. Available: <http://www.environment.gov.au/atmosphere/airquality/publications/sok/nickel.html> [2007, agosto 22]