



Efecto del pH en la biosorción de mezclas azul de metileno-cromo(iii) con hueso de aceituna

Autor: Gabriel Blázquez

Institución: Universidad de Granada

Otros autores: Mónica Calero de Hoces (Universidad de Granada); M^a Ángeles Martín-Lara (Universidad de Granada); M^a Carmen Trujillo (Universidad de Granada); Alicia Ronda (Universidad de Granada)

Resumen

En este trabajo se analiza el efecto de pH en la biosorción en discontinuo de mezclas de dos contaminantes, un colorante (azul de metileno) y un metal pesado (Cr(III)), ambos muy usados en diferentes procesos industriales y que se encuentran presentes en los efluentes líquidos de dichos procesos. La técnica utilizada es la biosorción, que ha sido investigada en los últimos años y se contempla como una alternativa de gran interés frente a las tecnologías convencionales, especialmente en el caso de utilizar como materiales biosorbente sólidos residuales. Por otra parte, el pH es uno de los parámetros más importantes que controlan el proceso de biosorción. En el caso particular de los contaminantes analizados, ambos están presentes en medios acuosos en forma de iones cargados positivamente. La influencia del pH es debida principalmente a que el pH puede modificar el estado químico de los grupos funcionales presentes en la superficie del biosorbente y que son responsables de la biosorción y al hecho de que los iones H⁺ son fuertes competidores de los iones del sorbato. En primer lugar, se realizaron experimentos sin biosorbente para comprobar el comportamiento de la mezcla en disolución en función del pH del medio, utilizando una mezcla MB-Cr (III) de concentración 100 mg/L MB + 100 mg/L Cr (III) y variando el pH de 3 a 12. Se observa que a medida que aumenta el pH del medio, la concentración que permanece en disolución de ambos contaminantes disminuye, siendo especialmente significativo el descenso en el caso del Cr (III), lo que puede estar relacionado con la precipitación de éste en forma de Cr (OH)₃ en medio básico. A continuación se analizó el efecto del pH en la biosorción de mezclas MB-Cr (III) (100 mg/L-100 mg/L) y variando el pH de 3 a 7. Se observa que a medida que aumenta el pH del medio, se eleva el porcentaje retirado en el caso del MB y hay un ascenso brusco en el caso del Cr (III), a pH 6 y 7. Esto parece indicar que el pH óptimo para la retirada de ambos contaminantes podría ser 7, aunque podría producirse un efecto combinado biosorción-precipitación en el caso del Cr (III). Para comprobar este hecho, se realizaron dos experimentos a pH 6 y 7, de forma que en una primera etapa se lleva a cabo la biosorción y posteriormente se disminuye el pH del medio hasta un valor inferior a 4, analizando de nuevo la disolución para comprobar si se ha producido una resolubilización del cromo precipitado y, posteriormente, se somete a un segundo ensayo de biosorción. Se comprueba que, efectivamente, se produce una precipitación del Cr (III) a ambos valores de pH y que el porcentaje de contaminante retirado en ambos casos es inferior en la segunda etapa.

Palabras clave: Biosorción; aguas residuales; cromo; azul de metileno; hueso de aceituna.

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales producen vertidos que, en muchos casos, contienen una alta concentración de sustancias tóxicas que son perjudiciales para los sistemas naturales. Por ello, es importante separar estos contaminantes de los efluentes mediante métodos que no produzcan productos secundarios, de bajo coste, fáciles de manejar y que no provoquen alteraciones ecológicas. Entre los muchos contaminantes que contienen los efluentes industriales, se pueden encontrar compuestos orgánicos como son los colorantes y metales pesados como cromo, cadmio, níquel, plomo, platino, etc., (Landford, 2001; Ranade and Bhandari, 2014).

Los colorantes son utilizados en industrias textiles, farmacéuticas y de alimentos, entre otras, para dar color a sus productos finales. La industria textil es un de las más contaminantes y, aunque una gran proporción de los colorantes que vierte no es tóxica para los organismos vivos, trae grandes consecuencias al medio ambiente debido a la fuerte coloración presente en los cuerpos de descarga, lo que puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos. En la actualidad, la mayoría de las moléculas de colorantes son de origen sintético, con estructuras muy variadas y complejas. Algunas de las propiedades que presentan estas moléculas son: alta solubilidad en agua, alta resistencia a la acción de agentes químicos y son poco biodegradables (Han et al., 2007).

Por su parte, los metales pesados son altamente tóxicos y uno de los principales problemas que presentan es que no existen demasiadas rutas de metabolización por parte de los seres vivos o de degradación por parte del medio, y que las que hay, tienen una capacidad limitada, por lo que esta recalcitrancia unida a un aporte excesivo al medio, generalmente de origen antropogénico, genera serios problemas ambientales (Adriano, 2001).

En este trabajo se han seleccionado dos contaminantes, un colorante (azul de metileno) y un metal pesado (Cr (III)), ambos usados conjuntamente en diferentes procesos industriales como textiles, curtido y acabado de pieles, papel y cartón, pinturas, etc., y que se encuentran presentes en los efluentes líquidos de dichos procesos.

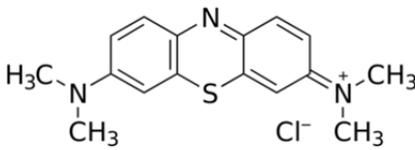
La técnica utilizada para la eliminación de estos contaminantes es la biosorción, que ha sido investigada en los últimos años y se contempla como una alternativa de gran interés frente a las tecnologías convencionales, especialmente en el caso de utilizar como materiales biosorbentes sólidos residuales. Por otra parte, el pH es uno de los parámetros más importantes que controlan el proceso de biosorción. En el caso particular de los contaminantes analizados, ambos están presentes en medios acuosos en forma de iones cargados positivamente. La influencia del pH es debida principalmente a que el pH puede modificar el estado químico de los grupos funcionales presentes en la superficie del biosorbente y que son responsables de la biosorción y al hecho de que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato (Blázquez et al., 2011). Por ello, en este trabajo se ha analizado el efecto del pH en la biosorción mediante un sistema discontinuo de mezclas de los dos contaminantes, azul de metileno (MB) y Cr (III), utilizando hueso de aceituna como sólido biosorbente.

METODOLOGÍA

Biosorbente: el hueso de aceituna utilizado procede de la almazara “Cooperativa Nuestra Señora del Castillo” situada en Vilches, Jaén. El hueso se obtuvo del proceso de separación de la masa de orujo mediante una deshuesadora industrial equipada con criba-separadora de 4 mm de diámetro de orificio. El hueso se obtiene exento de aceite y con un contenido en humedad inferior al 10 %. El sólido original se muele y se clasifica por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados. Para este trabajo se ha seleccionado un tamaño <1,0 mm.

Disoluciones de MB y Cr (III): para la realización de los experimentos de biosorción de MB y Cr (III) se han utilizado disoluciones de reactivo azul de metileno y de nitrato de cromo 9-hidrato en agua desionizada, con la concentración deseada en cada caso. En la Tabla 1, se muestran las principales características de ambos reactivos.

Tabla 1: Algunas propiedades de la molécula de azul de metileno y de los iones de Cr (III)

MB		Cr (III)	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI	Fórmula	Cr(NO ₃) ₃
Estructura en solución acuosa		Especie presente en solución acuosa (pH<4)	Cr ³⁺
Peso molecular	284	Peso atómico	52
Tamaño molecular	13.82x5.91 Å	Radio iónico	0.69 Å
Carga	+1	Carga	+3

Técnica experimental: los ensayos se han llevado a cabo en discontinuo, utilizando un reactor encamisado de 150mL de capacidad conectado a un baño termostatzado el cual se mantuvo a una temperatura de 25°C en todos los experimentos. El reactor estaba situado sobre un agitador magnético ajustado a 300 rpm y el pH de la disolución se controló mediante un pH-metro.

Para la realización de los experimentos se introduce en el reactor una disolución de contaminante (MB, Cr (III) o mezclas en cada caso) de concentración determinada. A dicha disolución, se le ajusta el pH al valor deseado y se añade el hueso de aceituna previamente triturado y tamizado, con una concentración de 10 g/L. Se mantiene en agitación durante un tiempo de contacto de 120 min. Las condiciones de operación se han seleccionado de acuerdo con estudios previos realizados (Hernández et al., 2008; Blázquez et al., 2011).

Una vez transcurrido el tiempo de operación se toman las muestras necesarias para su posterior análisis y la determinación de la concentración de contaminante, lo que permite calcular el porcentaje del mismo retenido por el hueso.

El análisis del contenido de azul de metileno en las muestras acuosas, se ha realizado mediante colorimetría, utilizando un espectrofotómetro UV marca Genesys a una longitud de onda de 664 nm.

El análisis del contenido de Cr (III) en las muestras acuosas, se ha realizado mediante espectroscopia de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro AAnalyst 200 de Perkin-Elmer.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Antes de analizar el efecto del pH en la biosorción de mezclas MB-Cr (III) con hueso de aceituna, se realizaron experimentos sin biosorbente para comprobar el comportamiento de la mezcla en disolución en función del pH del medio, utilizando una mezcla MB-Cr (III) de concentración 100 mg/L MB + 100 mg/L Cr (III) y variando el pH de 3 a 12. En la Figura 1 se muestra la concentración final de ambos contaminantes en disolución a cada valor de pH.

Se observa que a medida que aumenta el pH del medio, la concentración que permanece en disolución de ambos contaminantes disminuye, siendo especialmente significativo el descenso en el caso del Cr (III). En este caso, hay que tener en cuenta que el Cr (III) precipita en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en medio básico, por lo que estos resultados resultan coherentes.

Este efecto no fue encontrado cuando se realizó el ensayo sin biosorbente con el MB sólo, manteniéndose prácticamente la concentración igual a la inicial en todo el rango de pH ensayado. Sin embargo, para el Cr (III) sólo, los resultados fueron similares, apareciendo la precipitación a valores de pH superiores a 6.

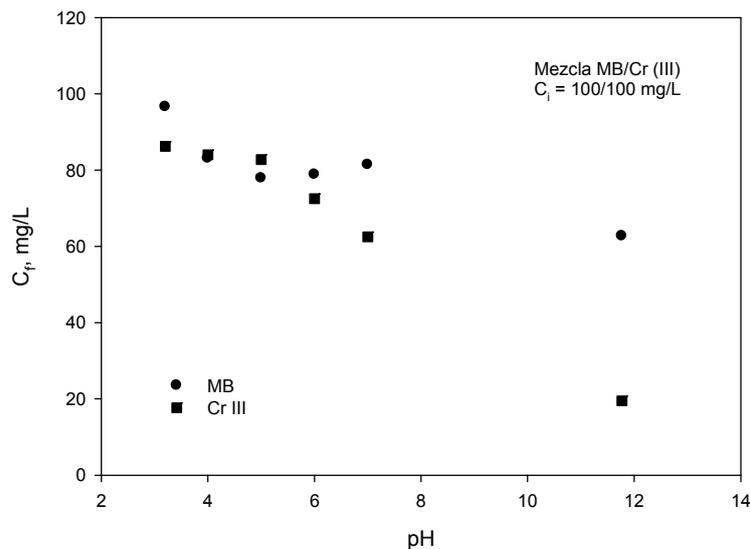


Figura 1. Efecto del pH del medio en disoluciones conteniendo MB y Cr (III)

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de mezclas MB-Cr (III) con hueso de aceituna, se realizaron experimentos con mezclas 100 mg/L MB+100 mg/L Cr (III), variando el pH de 3 a 7. No se ha trabajado a valores de pH superiores a 7 para evitar en la medida de lo posible la precipitación del Cr (III), pero acercarse al valor óptimo de pH para el MB. El tiempo de contacto se mantuvo en 120 minutos, la concentración de biosorbente fue de 10 g/L (valor óptimo para el Cr (III), aunque superior al del MB), el tamaño de partícula <1,00 mm y la temperatura se mantuvo constante en 25 °C. El porcentaje retirado de cada contaminante en función del pH de medio se muestra en la Figura 2.

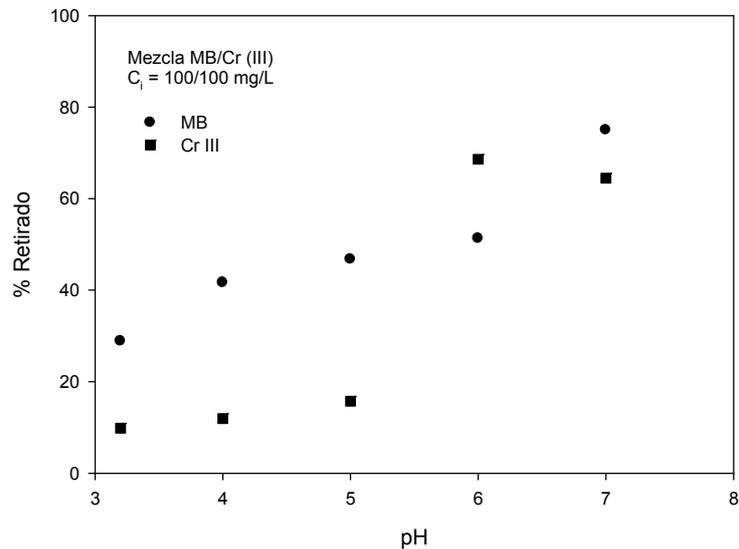


Figura 2. Porcentaje retirado de MB y Cr (III) por el hueso de aceituna en función del pH del medio.

Se observa que a medida que aumenta el pH del medio se eleva el porcentaje retirado en el caso del MB y hay un ascenso brusco en el caso del Cr (III), a pH 6 y 7. Esto parece indicar que el pH óptimo para la retirada de ambos contaminantes podría ser 7, sin embargo, hay que tener en cuenta que en el caso del Cr (III), puede estar produciéndose la precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, por lo que no sería estrictamente biosorción, sino un efecto combinado biosorción-precipitación.

Para comprobar este hecho, se realizaron dos experimentos a pH 6 y 7, de forma que en una primera etapa se lleva a cabo la biosorción a cada uno de estos valores de pH, posteriormente se disminuye el pH del medio hasta un valor inferior a 4, analizando de nuevo la disolución para comprobar si se ha producido una resolubilización del cromo precipitado y, posteriormente, se somete a un segundo ensayo de biosorción en las mismas condiciones utilizadas en el primer ensayo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Estudio del efecto del pH en la biosorción-precipitación de Cr (III) mediante un proceso de dos etapas

		MB	Cr (III)	% MB Retirado	% Cr (III) Retirado
pH 6 1ª Etapa	C_i , mg/L	103,9	92,7	41,8	68,6
	C_f , mg/L	60,4	29,1		
pH 3,5 2ª Etapa	C_i , mg/L	60,4	69,9	24,2	12,0
	C_f , mg/L	45,7	61,5		
pH 7 1ª Etapa	C_i , mg/L	104,7	32,1	70,0	64,5
	C_f , mg/L	31,9	11,4		
pH 3,5 2ª Etapa	C_i , mg/L	31,0	65,7	47,0	5,5
	C_f , mg/L	16,4	62,1		

Se comprueba que, efectivamente, se produce una precipitación del Cr (III) a ambos valores de pH, por lo que el porcentaje retirado es un efecto combinado de precipitación y biosorción. Asimismo, se observa cómo, a pH 7, la disolución que se utiliza en la primera etapa, ya ha sufrido una precipitación del Cr (III) como consecuencia del ajuste del pH del medio. En ambos casos, al disminuir el pH a 3,5, se solubiliza el cromo, aumentando la concentración en disolución, siendo incluso superior a la inicial en el caso de pH 7. También se observa que el porcentaje de contaminante retirado en ambos casos es inferior en la segunda etapa, en el caso del MB es debido como se ha comprobado en los ensayos previos a que la biosorción de este contaminante se ve favorecida en medios básicos y disminuye en medios ácidos. En el caso del Cr (III), en medio ácido no se produce precipitación del mismo.

CONCLUSIONES

El pH en uno de los parámetros que más afecta a un proceso de biosorción y, en este caso particular, a la biosorción de mezclas azul de metileno-cromo (III) con hueso de aceituna. Se ha encontrado que un aumento del pH del medio favorece la biosorción de azul de metileno por el hueso de aceituna. Sin embargo, en el caso del Cr (III), a valores de pH superiores a 5 se produce la precipitación del cromo, por lo que su retirada del medio no sería exclusivamente debido a la biosorción, sino a un efecto combinado biosorción-precipitación. Este hecho se ha podido comprobar mediante ensayos de biosorción en dos etapas, con modificación del pH del medio. Por tanto, en el caso del estudio de la biosorción de mezclas azul de metileno-cromo (III), habría que trabajar a valores de pH inferiores a 6.

Referencias

- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A., 2011. Batch and Continuous Packed Column Studies of Chromium (III) Biosorption by Olive Stone. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 30(4), 576–585.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., & Liu, H., 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 713–8.
- Hernáinz, F.; Calero, M.; Blázquez, G.; Martín-Lara, M. A., 2008. Comparative Study of the Biosorption of Cadmium (II), Chromium (III), and Lead (II) by Olive Stone. *Environmental Progress*, 27(4), 469–478.
- Landford, P., 2001. Minería y Medio Ambiente en perspectiva histórica. Pérez Cebada Ed., Huelva, España.
- Ranade, V.V.; Bhandari, V.M., 2014. Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. Butterworth-Heinemann publications, UK.