
Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras

Vera Luisa^{2*}, Uguña María F.¹, García Nancy², Flores Maritza¹, Vázquez Veronica², Aloma Inés³

¹Facultad de Química Universidad de Cuenca, ²Centro de Estudios Ambientales, Universidad de Cuenca, Campus Quinta Balzay, Av. Victor Manuel Albornoz, Cuenca, Ecuador.

³Facultad de Química Farmacia, Universidad Marta Abreu de Las Villas, Cuba

Development of sorbent materials for removing heavy metals from mining wastewater

Desenvolupament de materials sorbents per a l'eliminació de metalls pesants de les aigües residuals mineres

Recibido: 20 de octubre de 2014; revisado: 5 de marzo de 2015; revisado: 6 de marzo de 2015

RESUMEN

La contaminación por metales pesados es seguramente uno de los problemas ambientales más serios. Industria como la minería, producen residuos que contienen metales pesados y éstos terminan transfiriéndose al medio ambiente debido a un incorrecto tratamiento o disposición final.

La biosorción resulta ser una de las tecnologías más prometedoras en la eliminación de metales pesados, no solamente por su bajo costo, sino porque se trata de un proceso rápido que permite tratar grandes volúmenes de agua con bajas concentraciones de metal en forma eficaz. Para el estudio del mecanismo de adsorción es necesario tener información sobre la estructura física y química de la pared celular de la biomasa, grupos funcionales que se encuentran presentes, tipo y tamaño de poros, cadenas de polisacáridos, etc. En este trabajo se realiza la caracterización del bagazo de la caña de azúcar, la mazorca de maíz y el mesocarpo del coco, ya que los mismos constituyen residuales aprovechándose para la biosorción de metales. Se aplicaron diferentes técnicas para la determinación de las propiedades físico químicas de los biosorbentes. Los resultados dieron que el punto de carga cero para el bagazo fue de 6,11, para la mazorca 3,87 y para el coco 4,79. Se corroboró por el método de titulación el punto de carga cero. El método de BOEHM evidenció que predomina la concentración de los sitios ácidos sobre su superficie en todos los casos. La determinación de grupos funcionales en el biosorbente objeto de estudio, se realizó mediante el espectrofotómetro Infrarrojo, en el cual se evidenció que los grupos funcionales predominante son celulosa y lignina.

Palabras claves: Biosorción; metales pesados; bagazo de caña de azúcar; mosocarpo de coco; mazorca de maíz.

SUMMARY

Contamination by heavy metals is surely one of the most serious environmental problems. Industries such as mining produce waste containing heavy metals and these end up being transferred to the environment due to improper handling or disposal.

Biosorption is one of the most promising technologies in the removal of heavy metals, not only for its low cost, but because it is a quick process that can treat large volumes of water with low concentrations of metal effectively. To study the adsorption mechanism is necessary to have information about the physical and chemical structure of the cell wall of biomass, functional groups present, the type and size of pores, polysaccharide chains, etc. In this paper the characterization of bagazo from sugar cane, corn cob and coconut mesocarp is done, since they are residual advantage for metal biosorption. Different techniques for determining the physical and chemical properties of the biosorbents were applied. The Results gave that the point of zero charge for the bagazo was 6.11 to 3.87 and cob 4.79 coconut. It was verified by the titration method the point of zero charge. BOEHM evidenced method predominant concentration of the acid sites on the surface in all cases. Determination of functional groups in the biosorbent under study was performed by IR spectrophotometer, which was demonstrated that the predominant functional groups include cellulose and lignin.

Keywords: Biosorption; heavy metals; sugar cane bagazo; mosocarpo coconut; corn cob.

RESUM

La contaminació per metalls pesants és segurament un dels problemes ambientals més seriosos. Indústria com la mineria, produeixen residus que contenen metalls pesants i aquests acaben transferint al medi ambient a causa d'un incorrecte tractament o disposició final.

La biosorció resulta ser una de les tecnologies més prometedores en l'eliminació de metalls pesats, no solament pel seu baix cost, sinó perquè es tracta d'un procés ràpid que permet tractar grans volums d'aigua amb baixes concentracions de metall en forma eficaz. Per a l'estudi del mecanisme d'adsorció cal tenir informació sobre l'estructura física i química de la paret cel·lular de la biomassa, grups

*Autor para correspondencia: mayrav81@yahoo.es

funcionals que es troben presents, tipus i mida de porus, cadenes de polisacàrids, etc. En aquest treball es realitza la caracterització del bagàs de la canya de sucre, la panotxa de blat de moro i el mesocarp del coco, ja que els mateixos constitueixen residuals aprofitant-se per la biosorció de metalls. Es van aplicar diferents tècniques per a la determinació de les propietats fisicoquímiques dels biosorbents. Els Resultats van donar que el punt de càrrega zero per al bagàs va ser de 6,11, per a la panotxa 3,87 i per al coco 4,79. Es va corroborar pel mètode de titulació del punt de càrrega zero. El mètode de BOEHM va evidenciar que predomina la concentració dels llocs àcids sobre la seva superfície en tots els casos. La determinació de grups funcionals en el biosorbente objecte d'estudi, es va realitzar mitjançant l'espectrofotòmetre Infraroig, en el qual es va evidenciar que els grups funcionals predominant són cel·lulosa i lignina.

Paraules claus: biosorció; metalls pesants; bagàs de canya de sucre; mesocarp de coco; panotxa de blat de moro.

INTRODUCCION

Los metales pesados son sustancias tóxicas y no biodegradables que presentan una alta persistencia y tienden a acumularse en los organismos vivos, provocando trastornos y en ocasiones la muerte. La industria minera provoca contaminación por metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, cobre, arsénico, cromo entre otros. La toxicidad de los metales pesados y su efecto en el ecosistema han generado en los últimos años un incremento considerable de estudios relacionados con la eliminación de estos elementos desde soluciones acuosas. (Zhang, Y., Banks, C., 2006, Baytak, S., Turker, A.R., 2005).

Según (Tsui, T.K., et al., 2006), entre las ventajas de los biosorbentes se destacan su selectividad ante metales pesados, baratos, capacidad de regenerarse, no se generan lodos durante su utilización y la posibilidad de recuperar el metal; además, no necesita nutrientes ni productos metabólicos y los procesos no se rigen por limitaciones biológicas. Entre las principales desventajas se encuentra: la rápida saturación cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, entonces es necesario regenerar el biosorbente antes de utilizarse nuevamente. Es un proceso sensible al pH, las especies organometálicas no son susceptibles a la degradación.

La implantación de estas técnicas de remediación de residuales con metales pesados, trae aparejada una reducción significativa de los costos y un incremento de los niveles de remoción, comparada con los métodos tradicionales. (Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., 2003). Considerando lo anterior, se torna relevante investigar y desarrollar materiales sorbentes simples y de bajo costo.

MATERIALES Y METODOS

Las biomásas utilizadas en este estudio se prepararon a partir del bagazo de la canya de azúcar, el mesocarp del coco y la mazorca de maíz.

Determinación de las propiedades físicas químicas de los biosorbentes.

- **Clasificación del material.** Se realiza la clasificación de los biosorbentes, eliminando las partes no adecuadas para el proceso.



Bagazo de caña Mazorca de maíz Mesocarp del coco

Fig. 1 Clasificación de los biosorbentes.

- **Lavado.** Se procede al lavado de los biosorbentes, Este proceso se realiza cinco veces para asegurarse de que el material quede totalmente limpio.

- **Secado.** Se realiza en una estufa a 80°C para el caso del bagazo de caña de azúcar y el mesocarp del coco y de 60°C para la mazorca de maíz.

Tabla 1 Humedad de los Biosorbentes

Material	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% Humedad
Bagazo	4,3967	0,5618	87,22
Mazorca	49,7217	11,5735	76,72
Mesocarp de coco	27,7600	1,9370	93,02

- **Molienda y tamizado**

Se procede a la molienda de los biosorbentes. El tamizado se realizó en un tamiz de apertura de malla de 0,0234 pulgadas (28 mesh, serie Talyer).

- **Densidad aparente de los Biosorbentes.**

Para la obtención del valor de la densidad aparente se utilizó el método de la Probeta los resultados se indica a continuación.

Tabla 2 Densidad aparente de los biosorbentes

Biosorbente	Peso (g)	Volumen ocupado (ml)	Densidad Aparente II (g/ml)	Densidad Aparente II (Kg/m3)
Bagazo	1,5015	10	0,1502	150,15
Mazorca	2,0018	6	0,3336	333,63
Mesocarp de coco	2,0046	5	0,4009	400,92

- **Densidad Real de los Biosorbentes.**

Se realizó la prueba con un picnómetro.

Tabla 3 Densidad real de los biosorbentes.

DENSIDAD REAL PROMEDIO Bagazo (Kg/m3)	1078,1
DENSIDAD REAL PROMEDIO Mazorca (Kg/m3)	815,5
DENSIDAD REAL PROMEDIO Mesocarp(Kg/m3)	947,1

- **Determinación de la porosidad.**

Tabla 4 Porosidad de los materiales biosorbentes.

Material	Densidad Real (g/ml)	Densidad Aparente II (g/ml)	Porosidad
Bagazo	1,0781	0,1502	0,8607
Mazorca	0,8155	0,3336	0,5909
Mesocarp de Coco	0,9471	0,4009	0,5767

- **Determinación del pH en el punto de carga cero.**

Esta prueba permite calcular el punto de carga cero, es decir, el pH en el cual la concentración de grupos funcionales

disociados con carga positiva y la concentración de grupos funcionales disociados con carga negativa se igualan.

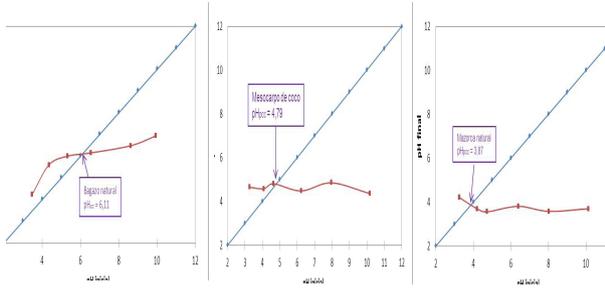


Fig. 2 Determinación del pH en el punto de carga cero de los diferentes biosorbentes.

• METODO DE BOEHM.

El método de Boehm se aplica para la determinación de los sitios ácidos y básicos de los biosorbentes.

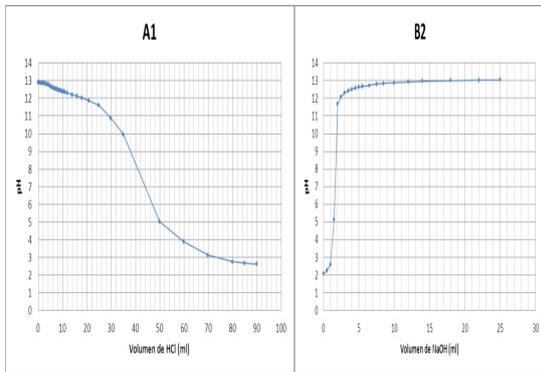


Fig. 7 Resultados para el Bagazo

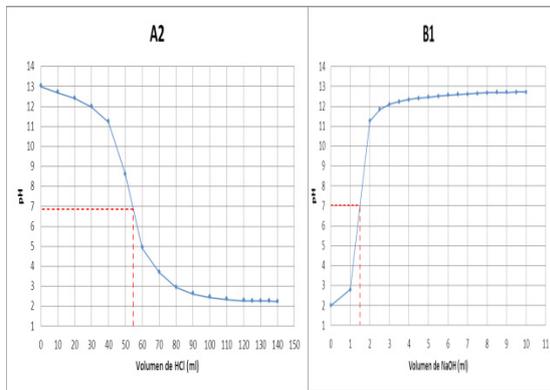


Fig. 8 Resultados para la Mazorca.

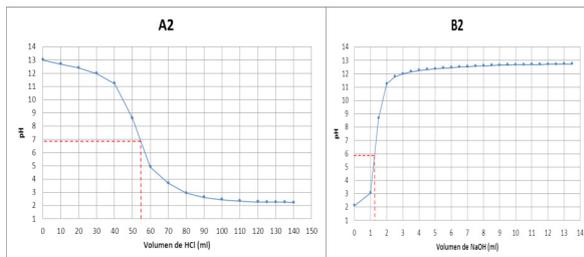


Fig. 9 Resultados para el Mesocarpio del coco

En todos los biosorbentes se evidencia que los sitios ácidos son mayores que los básicos.

• Método de titulación de Masa

Se procedió a preparar las muestras para la determinación del pH en el punto de carga cero por el método de titulación de masa, para confirmar el valor obtenido mediante el método del pH.

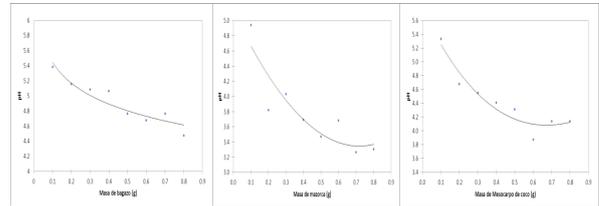


Fig. 11 Método de titulación para los biosorbentes

• ESPECTRO FT-IR SIMPLE

La técnica FT-IR es una herramienta útil que puede ser aplicada para identificar algunos grupos funcionales característicos de distintos tipos de materiales, lo que permite conocer la estructura química del adsorbente y que resulta de especial importancia para comprender el proceso de adsorción de los iones metálicos. La determinación de grupos funcionales en el biosorbente objeto de estudio, se realizó mediante el espectrofotómetro Infrarrojo. Se obtuvieron los espectros utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada HATR, con un cristal de ZnSe y una resolución de 4cm-1y100 barridos en el rango de 4000 a 650 cm-1.

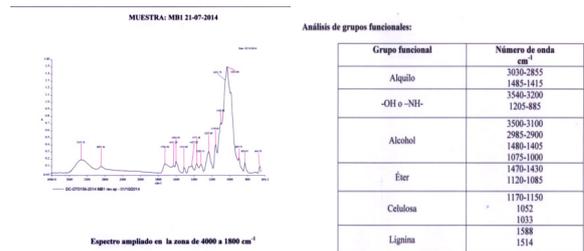


Fig. 12 Análisis de los grupos funcionales bagazo

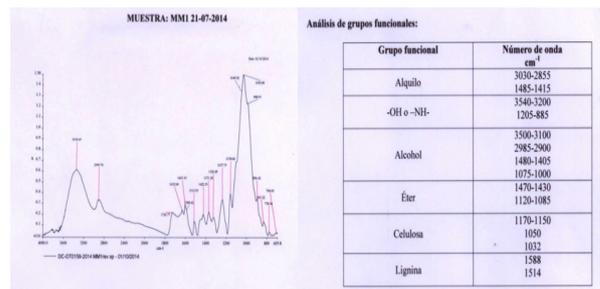


Fig. 13 Análisis de los grupos funcionales mazorca

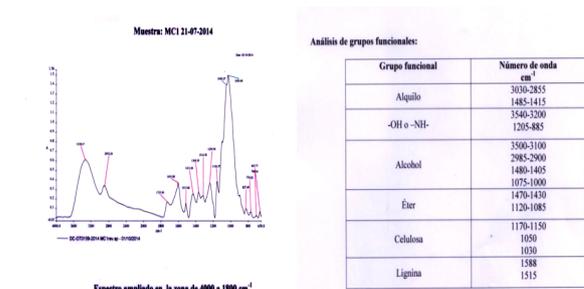


Fig. 14 Análisis de los grupos funcionales coco

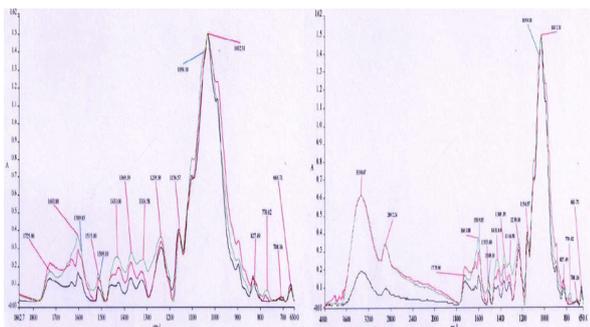


Fig. 15 a Comparación de los grupos funcionales de los tres biosorbentes
Bagazo Coco Mazorca

En las figuras 12 a la 15 se muestran los IR obtenidos para cada se distingue la banda ancha entre 1050 y 1032 cm^{-1} cuyo grupo funcional pertenece a la celulosa.

Los picos de absorción en la región de 3540 a 3200 cm^{-1} se deben normalmente a varias variaciones por extensión de los grupos OH-NH. Las primeras tienden a aparecer en números de ondas más altos, siendo a menudo más ancha que la banda de N-H. El enlace de hidrogeno tiende a ampliar los picos y desplazarlos hacia número de ondas más bajos. Por lo tanto, la forma ancha de gran intensidad 3500 a 3100 cm^{-1} es típica y corresponde al enlace O-H con posible traslapo del grupo N-H la forma ancha y de gran intensidad del pico de 3338 cm^{-1} es típica y corresponde al enlace O-H.

Los picos de absorción en la región de 1750 a 1150 cm^{-1} pertenecen a la celulosa, en esta región hay un solapamiento de los picos de los tres biosorbentes.

El análisis por espectrofotometria infrarroja ofrece información cualitativa acerca de la gran complejidad y heterogeneidad química que presentan los biosorbentes estudiados, por lo que se requiere la aplicación de métodos potenciométricos capaces de cuantificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los biosorbentes objetos de estudio.

• MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Las muestras, fueron analizadas empleando la microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a un sistema de energía dispersiva (EDS) (microanálisis elemental), lo cual permite determina una composición cualitativa y semicuantitativa de muestras a partir de la emisión de rayos X característicos

La caracterización morfológica del bagazo de caña, se efectuó mediante el microscopio electrónico de barrido, Modelo JEOL JSM – 5900 LV. Las muestras de bagazo natural se fijaron en soportes de aluminio puro y se les aplicó una fina capa de carbón, posteriormente de oro, a vacío, que le proporcionó conductividad y rigidez a las muestras.

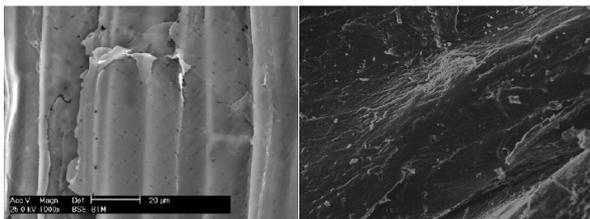


Fig 15 MEB Bagazo

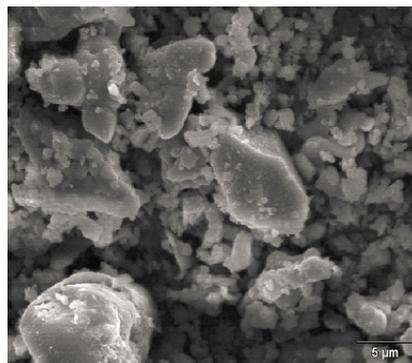


Fig 16 MEB Mazorca de Maíz

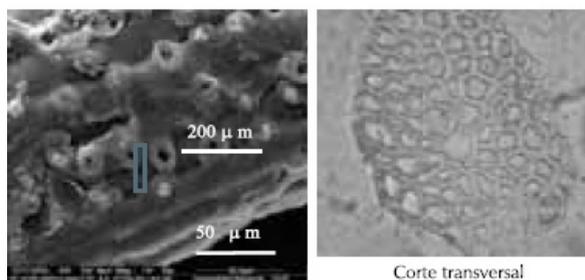


Fig 17 MEB Mesocarpo de coco

CONCLUSIONES

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos.

En este caso el valor del pH en el punto de ruptura o carga cero para el bagazo fue de 6,11, para la mazorca 4,79 y para el mesocarpo del coco 3,87, lo que indica un carácter ácido de los biosorbentes. Con estos valores de pH conocemos en el rango que debemos de trabajar que sería a pH mayores o menores que los reportados en los experimentos para cada biosorbente, ya que en este valor las cargas positivas y negativas se igualan.

Esta consideración es importante ya que el pH puede variar la naturaleza química del biosorbente. La disposición de sitios libres depende del pH cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos. Los grupos ácidos tienen tendencia a ceder protones en medio básico, mientras los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido, por lo que aparecen cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. Generalmente si el pH del medio supera el del punto de carga cero del biosorbente (pH en el cual la concentración de grupos funcionales disociados con carga positiva y la concentración de grupos funcionales disociados con carga negativa se igualan), predominarán las cargas negativas en la superficie del biosorbente. Si el pH del medio fuera menor que el del punto de carga cero del biosorbente, la superficie tendría carga positiva, preferente para adsorber cationes, y cuando presente una carga neta positiva será propicia para adsorber aniones. Valores extremos de pH podrían dañar la estructura del material. Con el método de Boehm se determinó que en los tres biosorbentes predominan los sitios ácidos.

La determinación de grupos funcionales en el biosorbente objeto de estudio, se realizó mediante el espectrofotómetro Infrarrojo, lo cual será de gran importancia una vez

realizada la adsorción del metal para poder conocer los grupos funcionales que intervinieron en el mecanismo de adsorción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto Prometeo y al Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca que ha brindado la posibilidad de llevar a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGUILAR R, RAMIREZ JA, GARROTE G., (2002) Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *J. Food Engineering*, **55**, 309. [http://www.mycobiology.or.kr/Upload/files/.../37\(2\)%20133-140.pdf](http://www.mycobiology.or.kr/Upload/files/.../37(2)%20133-140.pdf) (Acceso: septiembre 2011)
2. AHMET S., MUSTAFA T., (2008). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by *Turkish Vermiculite*: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. *Separation Science and Technology*, **43:13**, 3563-3581 <http://dx.doi.org/10.1080/01496390802222657> (Acceso: Septiembre 2011)
3. AKSU, Z. & ISOGLU, A., (2005) Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochem. Journal*, **40**, 3031-3044.
4. ALOMÁ, INÉS DE LA C., (2006) Evaluación de la operación de adsorción de metales pesados empleando columnas rellenas con bagazo de caña químicamente modificado y propuesta de escalado a nivel de planta piloto. Tesis en opción al grado Master en Ingeniería en Saneamiento Ambiental. *Departamento de Ingeniería Química*. Santa Clara, Universidad Central -Marta Abreul de Las Villas.
5. BENAÏSSA, H., ELOUCHDI, M. A., (2007) Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Journal of Chemical Engineering Process*, **46**, 614-622.
6. BAYTAK, S. & TURKER, A. R., (2005) The use of Agrobacterium tumefactions immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column pre concentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III). *Talanta*, **64**, 938-945
7. CHEN, C., WANG, J., (2007). Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **74 (4)**, 911 – 917.
8. DAVIS, T. A., LLANES, F., VOLESKY, B., DIAZ-PULIDO, G. & MCCOOK, L. M., A., (2003) A Nuclear Magnetic Resonance study of Na-alginates extracted from *Sargassum* spp. in relation to metal biosorption. *Biotechnol. Biochem*, **110**, 75-90.
9. CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A. & GO'RECKA, H., (2005) Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, **59**, 75-84.
10. FERRER J.R., (2002). Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar. *Rev. Fac. Agron.*, **19**, 1. http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0378-78182002000100003&script=sci_arttext&tlng=es (Acceso: Marzo 2011)
11. TSUI, M. T. K., CHEUNG, K. C., TAM, N. F. Y. & WONG, M. H. (2006) A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere*, **65**, 51-57.