

REMOCION Y RECUPERACION DE CROMO(III) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASA DE SORGO

REMOVAL AND RETRIEVAL OF CHROMIUM (III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SORGHUM BIOMASS

I. Cano-Rodríguez¹, J.A. Pérez-García¹, M. Gutiérrez-Valtierra¹ y J.L. Gardea-Torresdey²

¹ Depto. de Ing. Química, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato Noria Alta s/n 36050, Guanajuato, Gto.

² Chemistry Department, The University of Texas at El Paso, El Paso, TX, USA.

Resumen

En este trabajo se investigó la capacidad de la biomasa de “desecho de sorgo” para remover y recuperar iones de cromo(III) de soluciones acuosas, tanto en sistemas en lote como en flujo continuo. Los resultados muestran que los iones de cromo(III) se unen preferentemente a la biomasa de sorgo a pH 4.5-5, después de 15 minutos de contacto, con una capacidad de saturación de aproximadamente 10 mg/g de biomasa seca. La biomasa inmovilizada fue capaz de remover y recuperar eficientemente iones de cromo(III) en flujo continuo y en varios ciclos de remoción-recuperación.

Palabras clave: Remoción y recuperación de cromo(III), bioadsorción, sorgo.

Abstract

In this work, the ability for the removal and recovery of chromium(III) ions from aqueous solution by “*sorghum agriculture waste*” in both, batch and flow experiments, was investigated. The results show that chromium(III) ions bind to the biomass at pH 4.5-5 and at a contact time of 15 minutes, with a saturation capacity of 10 mg/g of dry biomass. The immobilized biomass was capable of removing and recovering chromium(III) ions in flow conditions after several sorption-desorption cycles.

Key words: Removal and recovery of chromium(III), bioadsorption, sorghum.

1. Introducción

El cromo es uno de los elementos para los cuales la concentración máxima en el ambiente está regulada debido a sus propiedades tóxicas de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996). Una disposición final inadecuada de este elemento puede elevar las concentraciones arriba de los valores naturales y/o permisibles. La utilización de materiales de origen biológico con la capacidad de remover y recuperar metales ha sido propuesta por varios investigadores como un proceso alternativo de bajo costo (Tsezos y col., 1986). La producción a gran escala de desechos biológicos baratos en diversas industrias, sobre todo de la agricultura, son de gran interés para remover metales en soluciones acuosas.

Los procesos de remoción de metales por biomateriales están basados en la natural y fuerte afinidad de sus componentes celulares por los iones metálicos (Hughes y col., 1989). En estos procesos, el uso de sistemas inactivos puede presentar varias ventajas, ya que éstos no requieren de un pretratamiento con nutrientes para mantener su actividad (Volesky y col., 1995). Estudios realizados con biomasa inmovilizada también han probado ser de utilidad en la remoción y recuperación de metales en sistemas continuos. Por lo tanto, la investigación de este tipo de tecnologías es novedoso y su desarrollo puede ser particularmente competitivo en el tratamiento de efluentes industriales, ya que permiten la recuperación de los metales y la reutilización de la biomasa y el agua.

* Autor para la correspondencia: E-mail: irene@quijote.ugto.mx
Tel.: (473)73 2 00 06 Ext. 8132 y 8106. Fax: (473)73 2 00 06 Ext. 8108.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue investigar la capacidad de la biomasa de desecho agroindustrial de sorgo, para remover y recuperar iones de cromo(III) de soluciones acuosas, tanto en sistemas no continuos como continuos. Se estudiaron los efectos del pH, tiempo de reacción y concentración del metal que determinan la mejor remoción del cromo(III) de la solución acuosa.

2. Metodología experimental

2.1. Selección y preparación de la biomasa de sorgo

El desecho agroindustrial de sorgo llamado “pata de sorgo”, que es muy abundante en el Estado de Guanajuato, se recolectó de las industrias locales procesadoras del mismo. Los tallos más grandes se lavaron varias veces con HCl 0.01 N, se secaron en horno, molieron y tamizaron sobre una criba de malla No 100. Al material así obtenido le denominamos “biomasa de sorgo”. Posteriormente, esta biomasa se lavó varias veces con HCl 0.01 N y se resuspendió en agua destilada a una concentración final de 5 mg/ml, concentración que fue utilizada en todos los experimentos, a menos que se indique otra cosa. El sobrenadante fue depositado en un vaso de precipitado y llevado a peso constante para determinar la cantidad de biomasa que se pudiera perder por lavados.

2.2. Preparación de la solución de cromo

La solución stock de 100 ppm de cromo(III) se preparó a partir la sal de nitrato de cromo, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (T.J. Baker) grado reactivo. A partir de esta solución se preparó la solución de 6.3 ppm de cromo(III) u otras según se indica. La concentración final y el pH de las soluciones también se indican en los diferentes experimentos.

2.3. Unión de cromo(III) a la biomasa de sorgo en función del pH y tiempo

Para determinar la capacidad de unión del cromo(III) a la biomasa de sorgo en función del pH, 2 ml de suspensiones individuales de biomasa se ajustaron a un pH de 2, 3, 4, 5, y 6 respectivamente. De igual manera, varias soluciones de 6.3 ppm de cromo(III), se ajustaron a los valores de pH referidos. Como controles, se prepararon tubos con la solución del metal sin biomasa, los que fueron sometidos a las mismas condiciones e iguales tratamientos. Las suspensiones de biomasa y soluciones de cromo(III) de pH correspondientes se pusieron en contacto durante 15 minutos. Seguidamente se interrumpió el contacto por centrifugación (5000 rpm), se registró el pH final y se determinó el remanente de cromo en la solución utilizando un espectrómetro de absorción atómica de flama (AAF) Modelo 503 (Perkin Elmer) a una longitud de onda de 357.9 nm y 15 mA. La cantidad de metal se determinó utilizando las respectivas curvas de calibración con coeficientes de correlación de 0.95 ó mayor. La diferencia entre la cantidad de metal de los respectivos controles, y la detectada en el sobrenadante, correspondió a la cantidad de metal que se unió a la biomasa.

Para determinar el efecto del tiempo sobre la capacidad de la biomasa de sorgo para unir cromo(III), ésta se resuspendió en agua destilada y se ajustó a pH 5, que fue el pH donde se detectó la mejor unión. La solución de 6.3 ppm de cromo(III) fue sometida al mismo tratamiento. Después de poner en contacto la biomasa con la solución de cromo(III) en agitación constante, se tomaron muestras a 0, 5, 15, 30 y 60 minutos. Estas muestras fueron centrifugadas para interrumpir la reacción y el sobrenadante fue analizado por AAF. Estos experimentos y los posteriores se realizaron por triplicado para estimar los intervalos de confianza.

2.4. Determinación de la capacidad de saturación de la biomasa de sorgo para unir cromo(III)

A una suspensión de la biomasa de sorgo, se le adicionó una solución de 20 ppm de cromo(III) y se pusieron en contacto por agitación durante 15 minutos, tiempo determinado para una mejor unión. La biomasa y la solución de metal previamente se ajustaron a pH 5. Después de interrumpir la reacción mediante centrifugación, se determinó el contenido del metal en el sobrenadante por AAF. Posteriormente se repitió este paso agregando más solución fresca de cromo(III) tantas veces como fue necesario, hasta saturar la capacidad de unión de la biomasa. Esto se logró cuando la concentración de metal en el sobrenadante fue la misma que en los controles.

2.5. Recuperación del cromo(III) unido a la biomasa de sorgo

A la biomasa saturada con iones de cromo(III), se le adicionó un volumen suficiente de una solución 0.5 N de HCl hasta recuperar la mayor cantidad del cromo(III) previamente unido, misma que se determinó en la solución de HCl por AAF.

2.6. Efecto de la concentración de cromo(III) sobre la capacidad de adsorción de la biomasa de sorgo

A varias suspensiones de biomasa de igual concentración se pusieron en contacto con una solución de 0, 5, 10, 15, 20, 25, y 30 ppm de cromo(III) respectivamente durante 15 minutos. La biomasa y la solución de metal previamente se ajustaron a pH 5. Después de interrumpir la reacción mediante centrifugación, se determinó el contenido del metal en el sobrenadante por AAF.

2.7. Inmovilización de la biomasa de sorgo en un polímero de silicio

Para determinar la capacidad de remover cromo(III) en sistemas continuos, la biomasa se inmovilizó en una matriz de polisilicato como se describe a continuación: a 75 ml de una solución de H_2SO_4 al 5%, se le adicionó suficiente Na_2SiO_3 al 6% hasta alcanzar un pH de 2. A esta solución se le agregaron 2.5 gramos de biomasa de sorgo y se permitió reaccionar por 30 minutos en agitación continua. Posteriormente se agregó más solución de Na_2SiO_3 hasta que la suspensión alcanzó un pH de 7. Posteriormente se suspendió la agitación y se esperó el tiempo necesario para que el polímero se formara. Este fue lavado varias veces con agua de la llave hasta obtener una prueba negativa de precipitación de sulfatos usando BaCl_2 al 5%. El polímero con la biomasa inmovilizada se secó en la estufa hasta cristalización. Una vez seco, éste fue molido, tamizado en una criba de malla No. 60 y resuspendido en un exceso de agua. Posteriormente, la biomasa inmovilizada se colocó en una columna de vidrio y después de equilibrarla y ajustarla a pH 5, se determinó su capacidad de remover cromo(III). La Fig. 1 muestra el proceso de inmovilización de la biomasa, ilustrado por Tiemann (1998).

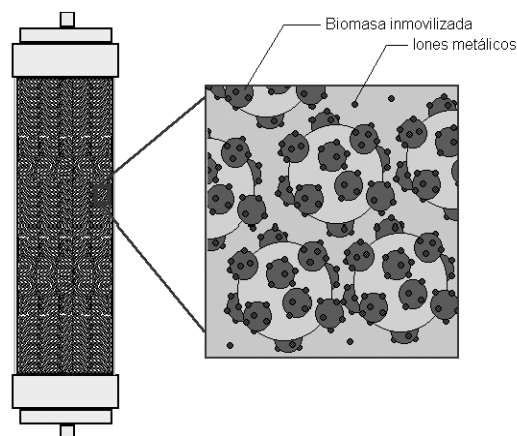


Fig. 1. Esquema que representa la inmovilización de la biomasa y unión de iones metálicos.

2.8. Adsorción de cromo(III) por biomasa de sorgo en flujo continuo

A la columna se le hizo pasar una solución de 6.3 ppm de cromo(III) igualmente ajustada a pH 5, a una velocidad de 2 ml/minuto. Se colectaron 190 fracciones de 6 ml, equivalentes a tantas veces el volumen efectivo de la misma, que fue de 6 ml. Posteriormente, se determinó la cantidad de cromo en cada una de las fracciones por AAF, estimando así, la concentración de cromo(III) retenida en la columna. Para la alimentación de la solución de cromo(III) se utilizó una bomba dosificadora (MILTON ROY). Las fracciones de un volumen efectivo igual al de la columna se tomaron con un colector de fracciones automático, en varios tubos de ensayo.

2.9. Recuperación del cromo(III) unido a la biomasa de sorgo inmovilizada

Para recuperar el cromo unido a la biomasa inmovilizada, se hizo pasar suficiente volumen de una solución de HCl 0.1 N a través de las columnas. La cantidad total de cromo recuperado se determinó mediante la suma de las cantidades encontradas en las fracciones recolectadas. Posteriormente, la columna se sometió a un tratamiento con NH_4OH 0.1 N para regenerar su capacidad de unir cromo(III). Una vez regenerada, la columna se sometió a varios ciclos de remoción-recuperación.

3. Resultados y discusión

3.1. Unión de cromo(III) a la biomasa de sorgo en función del pH y tiempo

El mayor porcentaje de unión de cromo(III) a la biomasa de sorgo se obtuvo en un rango de pH entre 4.5 y 5, como se observa en la Fig. 2. El pH seleccionado para una mejor unión fue de 5, ya que a pH 6 o

mayores el cromo puede empezar a precipitar, proceso que no fue detectado en los controles. Resultados similares han sido reportados, en otros biomateriales con capacidad de unir diversos metales, por Lujan y col. (1994). Cabe mencionar que en esta Figura se reportan los pH finales, después de la interacción metal-biomasa, que se detectaron ligeramente menores a los del inicio, situación que sugiere que puede estar llevándose a cabo una adsorción por intercambio iónico con el desplazamiento de iones H^+ que promueven un pH ligeramente más ácido del sistema.

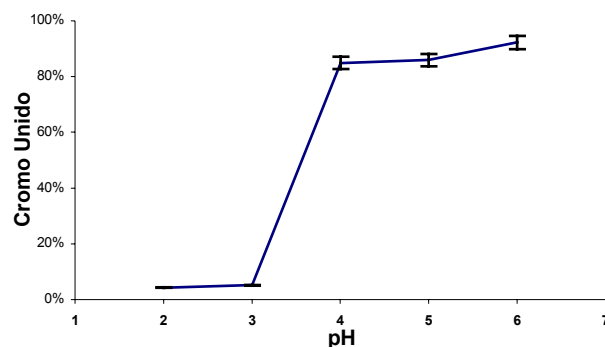


Fig. 2. Porcentaje de unión del cromo(III) a la biomasa de sorgo en función del pH. Suspensiones de biomasa (5 mg/ml) se pusieron en contacto con una solución 6.3 ppm de cromo(III) durante 15 minutos en agitación continua y pH indicados, respectivamente. Cada punto corresponde al promedio de tres réplicas y las barras de error corresponden a intervalos de confianza del 95%.

En cuanto al mayor porcentaje de unión del cromo(III) a la biomasa de sorgo en función del tiempo, la Fig. 3 nos muestra que dicha unión se lleva a cabo en tiempos cortos, lo que demuestra que este proceso puede estar llevándose a cabo a nivel de superficie. Por lo tanto, el tiempo seleccionado para mantener en contacto la solución de cromo(III) con la biomasa de sorgo fue de 15 minutos.

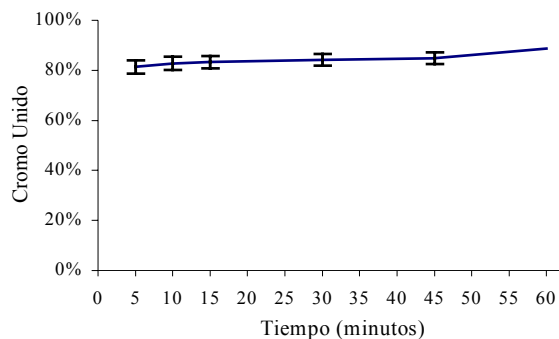


Fig. 3. Porcentaje de unión del cromo(III) a la biomasa de sorgo en función del tiempo. Suspensiones de biomasa (5 mg/ml) se pusieron en contacto con una solución 6.3 ppm de cromo(III) en agitación continua y pH 5 a los tiempos indicados, respectivamente. Cada punto corresponde al promedio de tres réplicas y las barras de error corresponden a intervalos de confianza del 95%.

3.2. Determinación de la capacidad de saturación de la biomasa de sorgo para unir cromo(III) y su recuperación por tratamiento ácido

Después de varias adiciones (8 ciclos) de una solución fresca de cromo(III) de 6.3 ppm a la misma biomasa, se observa que ésta se satura y que a este punto es capaz de remover aproximadamente 10 mg de cromo(III) por g de biomasa seca, mismo que fue recuperado de la biomasa hasta en un 88% después de un tratamiento consecutivo con soluciones de HCl 0.1 N.

3.3. Unión de cromo(III) a la biomasa de sorgo en función de la concentración del cromo

Otra manera para determinar el rango de concentración del metal que permite iniciar la saturación de la biomasa de sorgo por cromo(III) en solución, fue realizar el experimento de unión a diferentes concentraciones de cromo (III). En la Fig. 4 se observa que cuando se utilizaron de 6 a 9

ppm de cromo(III) en solución se logran unir entre 1.0 a 1.2 mg de cromo(III) por mg de biomasa utilizada; por lo tanto, con unas 10 adiciones de una solución de cromo(III) de 6 a 9 ppm de concentración a la misma biomasa, se alcanzaría una saturación con resultados similares al experimento anterior.

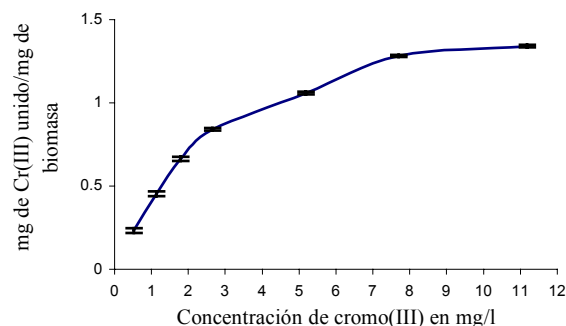


Fig. 4. Cromo(III) unido por la biomasa de sorgo en función de la concentración del mismo. Suspensiones de biomasa (5 mg/ml) se pusieron en contacto con soluciones de cromo(III) a diversas concentraciones respectivamente, en agitación continua, pH 5 y 15 minutos de tiempo de contacto. Cada punto corresponde al promedio de tres réplicas y las barras de error corresponden a intervalos de confianza del 95%.

3.4. Unión de cromo(III) por biomasa de sorgo en flujo continuo

En condiciones de flujo continuo, la biomasa inmovilizada se empezó a saturar después de coleccionar 170 fracciones del mismo volumen de la columna, al hacer pasar una solución de 6.3 ppm de cromo(III). Estos resultados equivalen aproximadamente a 1,020 mg, como se observa en el punto de ruptura mostrado en la Fig. 5. Resultados similares con otro biomaterial inmovilizado y otro metal fueron reportados por Gardea-Torresdey y col. (1996) y Ramelow y col. (1993). Por otra parte, la capacidad de la biomasa inmovilizada para unir cromo(III), se detecta un 5% menor a la capacidad de la biomasa libre para realizar el mismo proceso (datos no mostrados).

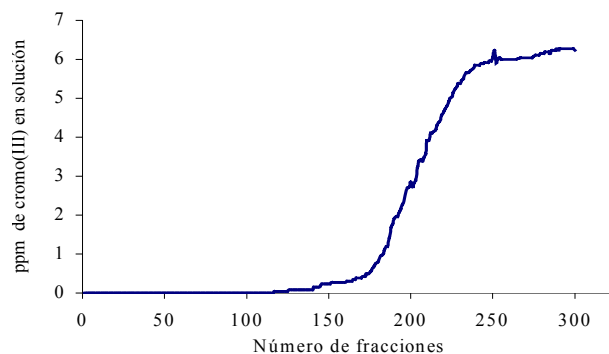


Fig. 5. Remoción de cromo(III) en solución acuosa y flujo continuo por la biomasa de sorgo inmovilizada. La solución 6.3 ppm de cromo(III), pH 5, fue alimentada a una columna empacada con biomasa de sorgo inmovilizada a un flujo de 2 ml/minuto.

3.5. Recuperación del cromo(III) unido a la biomasa de sorgo inmovilizada

La recuperación del cromo unido a la columna fue de un 82% después de hacerle pasar una solución de HCl 0.1 N. Posteriormente la biomasa inmovilizada y saturada con cromo(III) se sometió a un tratamiento con NH_4OH 0.1 N, para ser regenerada y equilibrada y poder realizar más ciclos de remoción-recuperación. Este proceso se llevó a cabo en varios ciclos, observándose que la capacidad de la biomasa inmovilizada para remover cromo(III) disminuye aproximadamente 8% en cada ciclo consecutivo, como se puede observar en la Fig. 6.

Este mismo porcentaje se refleja en una disminución del 6% en la recuperación del cromo en cada ciclo consecutivo. Esto sugiere la existencia de algún tipo de proceso de quimiosorción presente en una proporción casi despreciable pero que con el tiempo acortaría la vida útil de las columnas. Este comportamiento puede ser atribuido a la eliminación de materiales orgánicos (principalmente hemicelulosas) de la estructura celulósica del biomaterial.

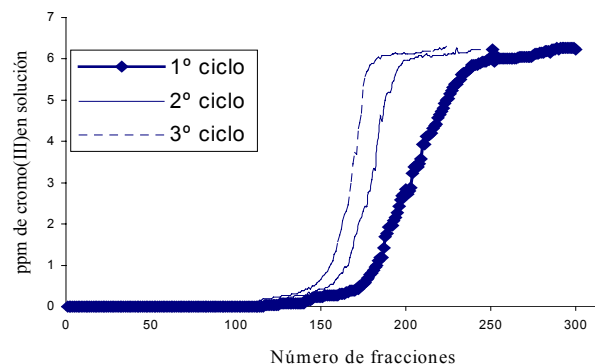


Fig. 6. Ciclos de remoción-recuperación de cromo(III) en solución acuosa y flujo continuo por la biomasa de sorgo inmovilizada. La biomasa saturada se sometió a un tratamiento con HCl 0.1 N para recuperar el cromo(III) unido, y posteriormente con NH_4OH 0.1 N para regenerar, equilibrar y reusar la columna.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que la biomasa de sorgo es una buena alternativa para la implementación de biofiltros con la capacidad de remover cromo(III) de soluciones acuosas en sistemas por lote y flujo continuo. Los resultados muestran que los iones de cromo(III) se unen preferentemente a la biomasa de sorgo a pH 4.5-5, después de 15 minutos de contacto, con una capacidad de saturación de aproximadamente 10 mg/g de biomasa seca. Una columna con 6 ml de biomasa inmovilizada fue capaz de remover aproximadamente 1,020 mg de cromo(III) en flujo continuo y recuperar un 88% de iones de cromo(III) con un tratamiento ácido. Después de varios ciclos de remoción-recuperación, la capacidad de la biocolumna para remover y recuperar el cromo(III) disminuye ligeramente. Para hacer más eficiente el proceso de remover y recuperar iones de cromo(III) en solución acuosa y flujo continuo por la biomasa de sorgo inmovilizada, es necesario determinar los mecanismos para regenerar esta biomasa y

evitar las probables pérdidas de material soluble y responsable de dicha unión.

Una de las ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de recuperar y reutilizar los iones metálicos removidos y recuperados de las aguas residuales industriales, e incluso se pueden generar subproductos útiles para el mismo proceso que las generó u otro afín.

Agradecimientos

La realización de este proyecto se llevó a cabo gracias a los apoyos brindados por el CONACYT a través del Proyecto de Investigación modalidad Instalación No. 458100-5-I29861A, por la Universidad de Guanajuato y por la Universidad de Texas en El Paso.

Referencias

- Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., González, J.H., Cano-Aguilera, I., Henning, J.A. y Townsend, M.S. (1996). Removal of nickel from aqueous solution by biomass and silica-immobilized biomass of *Medicago sativa* (alfalfa). *Journal of Hazardous Materials* 49, 205-216.
- Hughes, M.N. y Poole, R.K. (1989). The functions of metal in micro-organisms. En: *Metals and micro-organisms*, Pp. 9-17. Kluwer Academic Publishers, Chapman and Hall, Nueva York.
- Lujan, J.R., Darnall, D.W., Stark, P.C., D. Rayson, G.D. y Gardea-Torresdey, J.L. (1994). Metal ion binding by algae and higher plant tissues: a phenomenological study of solution pH dependence. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 12, 803-816.
- NOM-001-ECOL (1996). *Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales con vigencia a partir del 6 de enero de 1997*. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Diario Oficial del Gobierno de México.
- Ramelow, G.J., Lui, L., Himel, C., Fralick, D., Zhao, Y. y Tong, C. (1993). The analysis of dissolved metals in natural waters after preconcentration on biosorbents of immobilized lichen and seaweed biomass in silica. *International Journal of Analytical Chemistry* 53, 219-232.
- Tiemann, K.J. (1998). *Study of alfalfa phytofiltration technology to clean heavy metal contaminated waters*. Tesis Doctoral, Departamento de Química, Universidad de Texas en el Paso, Texas, EUA.
- Tsezos, M. (1986). Adsorption by microbial biomass as a process for removal of ions from process of waste solutions. En: *Immobilization of Ions by Biosorption*. (H. Eccles y S. Hunt, eds.), Pp. 201-218. Ellis Horwood Publishers, Londres, Reino Unido.
- Volesky, B. y Holan, Z.R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress* 11, 235-250.