

ESTUDIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE DOS COLORANTES ESTRUCTURALMENTE DIFERENTES SOBRE RESIDUOS AVÍCOLAS

Angelina Hormaza¹, Edgar Suárez García²

RESUMEN

Se presenta el resultado de los estudios experimentales del proceso de adsorción de los colorantes azul brillante (AB) y azul de metileno (AM) sobre los residuos avícolas [plumas de gallina (P) y cáscara de huevo (H)]. Se encontró que las plumas poseen una excelente capacidad de adsorción para el colorante AB (remociones cercanas al 100%), mientras que las cáscaras de huevo mostraron resultados aceptables sólo con el colorante AM (remociones cercanas al 60%). El efecto de las principales variables del proceso, como pH, dosificación de biomasa y concentración inicial de colorante sobre el porcentaje de remoción fue evaluado. Además, se llevó a cabo los estudios de equilibrio del proceso para dos pares soluto-sorbente seleccionados.

Palabras clave: colorante, isoterma de adsorción, plumas, cáscara de huevo.

COMPARATIVE STUDY OF BIOSORPTION PROCESS OF TWO STRUCTURALLY DIFFERENT DYES ON POULTRY WASTES

ABSTRACT

Experimental results of studies carried out on sorption of two aqueous-solution dyes brilliant blue (AB) and methylene blue (AM) by poultry wastes [chicken feathers (P) and eggshells (H)] is presented. It was found that chicken feather exhibit a high biosorption capacity for Brilliant Blue (almost complete removal) while eggshell only shown an intermediate-level capacity for Methylene Blue removal (near 60% removal). The effect of main process parameters like pH, sorbent dosage and initial dye concentration on removal efficiency was evaluated. Furthermore, equilibrium process analysis was done for two solute-sorbent selected pair.

Key words: dye, sorption isotherm, chicken feather, eggshells.

INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo acelerado de las grandes industrias y el intenso crecimiento de los núcleos urbanos, la descarga de efluentes contaminados con colorantes y la disposición de residuos sólidos animales representan un grave riesgo para la salud y el medio ambiente.¹

Los efluentes industriales coloreados, generados en industrias textiles, de flores, de alimentos y de medicinas, entre otras², constituyen uno de los mayores desafíos en el tratamiento de aguas, debido en primer lugar al fuerte impacto visual sobre los ecosistemas y cuerpos de agua y en segundo lugar por su elevada carga orgánica y toxicidad. Por otro lado, su efecto

¹ Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Calle 59A No 63 – 20, Medellín – Colombia, ahormaza@unal.edu.co

² Escuela de Biociencias, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Calle 59A No 63 – 20, Medellín – Colombia, esuarez@unal.edu.co

principal sobre la vida acuática tiene que ver con la limitación en la actividad fotosintética como resultado de la disminución en la penetración de luz y en la toxicidad sobre algunos animales por la presencia de compuestos aromáticos, halógenos o metales.³

Debido a su diversa y compleja naturaleza reactiva, la estabilidad química de los colorantes los convierte en compuestos difíciles de tratar; ellos se encuentran clasificados en cuatro categorías: Directos o aniónicos, ácidos y reactivos, catiónicos o básicos, no iónicos o colorantes dispersos.⁴ Diversas tecnologías han sido desarrolladas y probadas en sistemas de tratamiento de efluentes industriales coloreados. En general, los tratamientos biológicos no son eficientes para tratar grandes volúmenes de efluentes, mientras que los procedimientos fisicoquímicos han sido comúnmente usados e incluyen procesos de floculación, precipitación, oxidación química avanzada, precipitación y adsorción. Sin embargo, algunas limitaciones como la generación de lodos, el costo de operación y reactivos, y la generación de subproductos solubles, usualmente más tóxicos, impiden su uso extendido.^{3,4} Existe entonces una justificada necesidad de búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento, económicas y técnicamente competitivas. En este marco de referencia, la adsorción con carbón activado ha mostrado ser la estrategia más promisoriosa; sin embargo, su elevado costo restringe su implementación a gran escala; de allí que la exploración de materiales alternativos, con propiedades similares, de origen natural, fácil adquisición y por tanto mínimo valor económico, es imperiosa.⁵

Según reportes de FENAVI,⁶ en el año pasado se produjeron cerca de 924896 toneladas de pollo y 8293 millones de unidades de huevo en el país. En general, las plumas han sido procesadas para luego comercializarse como harinas destinadas a alimentación ó suplemento proteico para animales, mientras que las cáscaras de huevo han sido compostadas como estrategia de disposición o usadas como fuente de calcio.^{7,8}

El proceso de adsorción de los colorantes azul de metileno y azul brillante sobre residuos avícolas es estudiado desde el punto de vista del efecto de las principales variables del proceso (pH, dosificación de biomasa y concentración del contaminante) y desde la perspectiva del equilibrio para dos pares soluto-sorbente seleccionados.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Preparación del adsorbente.

Las cáscaras de huevo se obtuvieron en mercados regionales, fueron lavadas con agua destilada varias veces y dejadas en suspensión con agitación leve por dos horas. Luego se filtraron y llevaron a secado en un horno a 80°C por 24 h. Las cáscaras secas fueron molidas hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo, de aproximadamente 0,5 μm .

Las plumas de gallina fueron obtenidas en galpones locales. Se sometieron a lavado con agua destilada repetidas veces y se secaron en un horno a 40°C por 12 h. Luego se molieron para obtener un tamaño de partícula uniforme, de aproximadamente 1.0 μm .

Preparación de los colorantes.

Soluciones estándar de los colorantes azul de metileno (AM) y azul brillante (AB) fueron preparadas a una concentración de 1000mg/L, en agua destilada. A partir de la solución estándar se prepararon las curvas de calibración individuales y los ensayos posteriores de adsorción.

Análisis de la concentración de colorante.

Las concentraciones de los colorantes fueron determinadas a partir de las curvas estándar, siguiendo la absorbancia de cada especie a su longitud de onda máxima (AB $\lambda_m=624$ nm, AM $\lambda_m=666$ nm) en un espectrofotómetro UV Génesis 10V.

Estudios de bioadsorción

Los estudios de bioadsorción fueron llevados a cabo en frascos de 50mL en modo discontinuo. Las muestras experimentales se mantuvieron en un shaker orbital a temperatura ambiente y 120rpm, por un tiempo específico. Luego, las muestras se sometieron a centrifugación a 4000rpm durante 5min, usándose el sobrenadante para la determinación de las concentraciones residuales de cada colorante.

Estudio del efecto del pH inicial. El pH inicial de la solución de colorante fue modificado en el intervalo de interés usando NaOH o HCl 1M. La concentración inicial de colorante y la dosificación de biomasa se mantuvieron constantes. Los resultados de esta prueba fueron usados para seleccionar los pares soluto-sorbente que se sometieron a los restantes estudios.

Estudio del efecto de la dosificación de biomasa. El efecto de la dosificación fue evaluado variando la cantidad de biomasa adicionada en cada muestra. La concentración de colorante se mantuvo fija, mientras que el pH se ajustó al valor de óptima remoción.

Efecto de la concentración inicial de colorante. Ajustando a su valor óptimo los valores de pH y dosificación de biomasa, se evaluaron diferentes concentraciones de cada colorante y se determinaron los porcentajes de remoción respectivos.

Estudios de equilibrio. El equilibrio del proceso de adsorción fue analizado usando modelos empíricos y la cuantificación de la cantidad de colorante adherida a la biomasa fue determinada usando la siguiente relación:

$$q_{eq} = (C_o - C_{eq}) \frac{V}{W} \quad (1)$$

Con:

q_{eq} : Cantidad de colorante adherido en la biomasa [mg/g].

C_o, C_{eq} : Concentración inicial y de equilibrio del contaminante [mg/L].

V : Volumen de la solución de colorante usada [L].

W : Masa de bioadsorbente adicionada [g].

El equilibrio que se establece entre el colorante en solución y las moléculas adheridas en la superficie del sólido puede ser representado mediante isothermas de adsorción. Existen diversos modelos teóricos, sin embargo los más comunes son los modelos de *Langmuir* y *Freundlich*.

Modelo de Langmuir. El modelo empírico de *Langmuir* establece la existencia de una capa uniforme en la cual se considera un número finito de sitios activos equivalentes y distribuidos homogéneamente y se expresa como:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (2)$$

Con:

q_{max} : Constante de *Langmuir* que denota la capacidad máxima de adsorción de la biomasa [mg/g].

b : Constante de *Langmuir* que indica la afinidad por los sitios activos [l/mg].

Linealizando la ecuación 2, pueden obtenerse las constantes específicas de la isoterma despejando el intercepto y la pendiente:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_{max}}\right) + \left(\frac{1}{b Q_{max}}\right) \left(\frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (3)$$

Modelo de Freundlich. En este modelo se considera una monocapa heterogénea en la que los sitios activos no son independientes o equivalentes y su capacidad específica de adsorción está dada por:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

Con:

K_f : Constante de *Freundlich* relacionada con la capacidad de adsorción de la biomasa [L/g]

n : Constante de *Freundlich* que indica la intensidad de la adsorción.

De la pendiente y el intercepto de la ecuación linealizada, pueden calcularse el valor de las constantes:

$$\ln q_{eq} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_{eq} \quad (5)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH sobre la adsorción.

Se efectuaron ensayos preliminares en los que se evaluó la remoción de los colorantes en tres intervalos de pH: ácido, neutro y básico (datos no mostrados). Usando plumas, se observó una excelente remoción de azul brillante a pH ácido y una remoción muy baja a pH neutro y básico, mientras que para AM se registraron remociones muy bajas a valores de pH neutro y básico y casi nulas a valores ácidos de pH. Usando cáscara de huevo, se observaron sólo remociones importantes para azul de metileno a valores de pH en el rango básico.

A partir de estos resultados preliminares se realizaron ensayos de remoción específicos, seleccionando los pares plumas-azul brillante (P-AB) y cáscara de huevo-azul de metileno (H-AM). Las moléculas de AB y AM se muestran en las figuras 1 y 2.

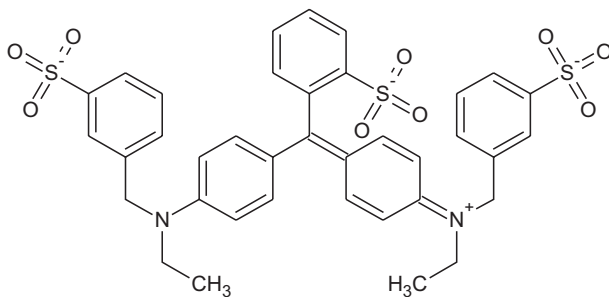


Figura 1. Estructura química del azul brillante.

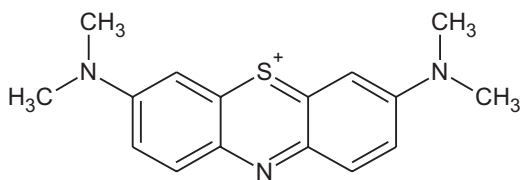


Figura 2. Estructura química del azul de metileno.

En la figura 3 se muestra el efecto del pH en la remoción de azul brillante usando plumas de gallina. Para el experimento se evaluó un rango de pH comprendido entre 2 y 7, se empleó una dosificación de biomasa de 0,1% P/V y se fijó una concentración inicial de colorante de 6 mg/L.

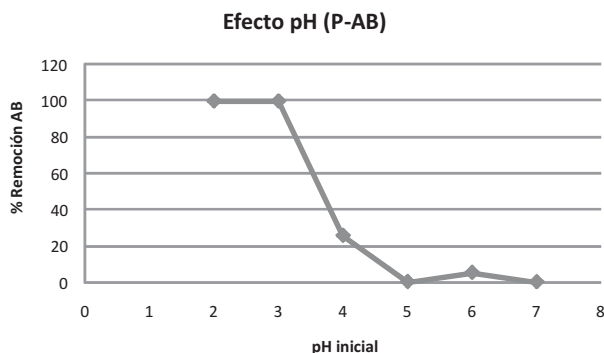


Figura 3. Efecto del pH inicial sobre la remoción de azul brillante.

Las plumas de gallina están compuestas principalmente por una proteína fibrosa llamada queratina, la cual, además, presenta una gran superficie específica.⁷ A valores de pH ácido, la superficie de las partículas de plumas se encuentran protonadas de tal forma que se incrementa la cantidad de sitios activos disponibles cargados positivamente. Existe entonces una afinidad importante con las moléculas aniónicas del colorante AB que favorece la unión en la superficie. Además, se observa que a valores de pH cercanos a la neutralidad, la remoción de colorante es casi nula, lo que indica repulsión de cargas entre los sitios activos de la partícula y los aniones en solución.

Por otro lado, las cáscaras de huevo se componen principalmente de carbonatos de calcio.⁸ A valores de pH básico, los iones hidroxilo cargados negativamente ocupan los sitios activos en la superficie de la partícula permitiendo la adsorción de las moléculas de AM cargadas positivamente. En la figura 4 se muestra el efecto del pH en el porcentaje de remoción de AM, evaluado en el rango básico (7-12), a una dosificación de 1%P/V y fijando una concentración inicial de colorante de 15 mg/L. Como se observa, un porcentaje de remoción máximo del 55% fue obtenido a un valor de pH 12.

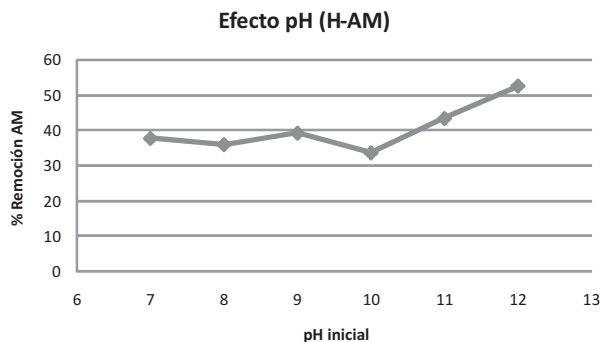


Figura 4. Efecto del pH inicial sobre la remoción de azul de metileno.

Es claro que las propiedades como buen adsorbente para las cáscaras de huevo se obtienen cuando los iones Ca^{2+} son removidos de la estructura. Es probable que un lavado con solventes o con soluciones de ácidos débiles permita en mayor medida liberar los cationes logrando una remoción más significativa de moléculas contaminantes en solución.

Efecto de la dosificación de biomasa.

El incremento en la dosificación de biomasa conlleva a la mejora en el porcentaje de remoción de los colorantes. Como se evidencia en las figuras 5 y 6, la tendencia esperada se confirma adecuadamente.

Para el par P-AB se fijó el pH en un valor de 2,5 y se usó una concentración inicial de colorante de 6 mg/L.

Para el sistema H-AM se ajustó el pH inicial a un valor de 12 y se partió de una concentración de colorante de 15 mg/L.

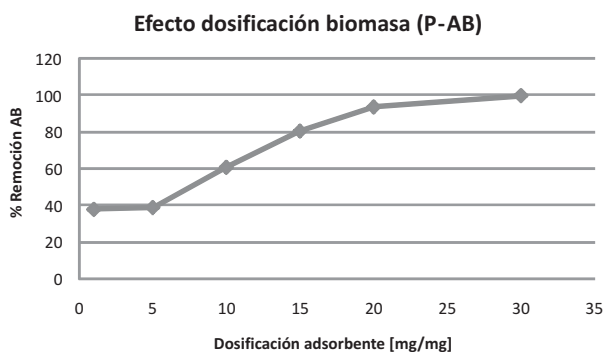


Figura 5. Efecto de la dosificación de adsorbente en la remoción de azul brillante.

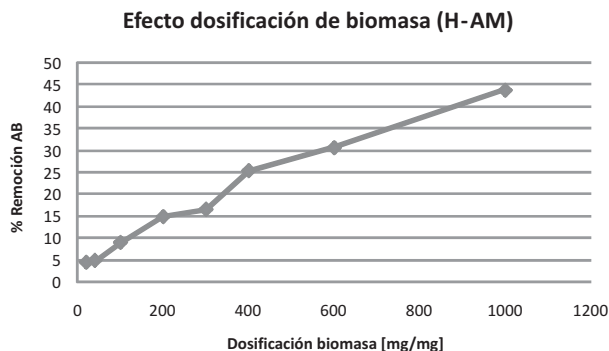


Figura 6. Efecto de la dosificación de adsorbente en la remoción de azul de metileno.

Es importante mencionar en este punto la gran diferencia en la cantidad de adsorbente requerida para la adsorción de colorante; se observa que la remoción de AB es lograda casi completamente dosificando 30mgP/mg AB presente en la solución, mientras que usando una dosificación de 1000mgH/mg AM sólo se logró una remoción del 45%. Ello implica en primer lugar, el mayor potencial de las plumas para la remoción de contaminantes sin requerimientos previos de activación, y en segundo lugar sugiere la necesidad de pretratar las cáscaras de huevo para mejorar la liberación de iones Ca^{+2} y optimizar de esta forma su capacidad como adsorbente.

Efecto de la concentración inicial de colorante.

Al incrementar la concentración inicial de contaminante, el porcentaje de remoción de la biomasa decrece, como resultado de la presencia de un número finito de sitios activos en la superficie de la biomasa; sin embargo, la capacidad específica de adsorción de la biomasa se ve incrementada al aumentar la concentración inicial, tal y como se muestra en las figuras 7 y 8.

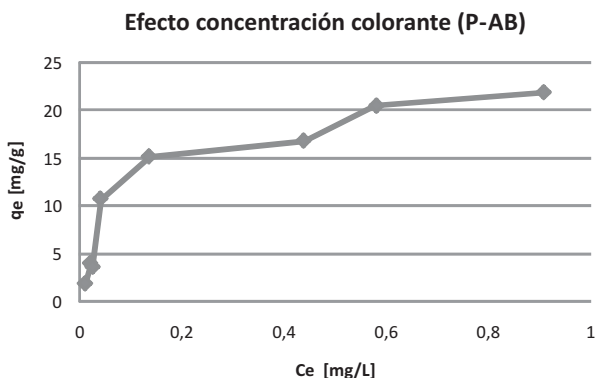


Figura 7. Efecto de la concentración de colorante en la capacidad específica de adsorción de la biomasa P.

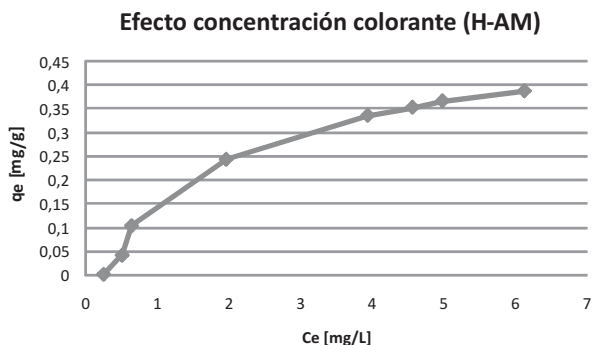


Figura 8. Efecto de la concentración de colorante en la capacidad específica de adsorción de la biomasa H.

Este comportamiento aparentemente paradójico se explica si se considera la saturación progresiva de la monocapa de adsorción de cada partícula de biomasa: A medida que la concentración inicial se incrementa, mayor cantidad de moléculas se van adhiriendo a la superficie saturándola progresivamente hasta un valor constante, correspondiente a la capacidad máxima de adsorción, en donde la capacidad de remoción se hace mínima. En el caso que se requiera continuar usando la biomasa, se necesita un proceso adicional de desorción, en el cual se liberan los sitios activos de la superficie de la partícula, permitiendo la adhesión de nuevas moléculas en sistemas de remoción posteriores.

Estudio de equilibrio del proceso adsorción

Los análisis realizados hasta este punto indican un comportamiento similar al supuesto en el modelo de *Langmuir*. En efecto, al calcular los coeficientes de correlación para cada modelo y cada par soluto-sorbente, se encuentra un ajuste más significativo al equilibrio predicho por este modelo. El resumen de los cálculos se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Resumen de los parámetros de equilibrio para los sistemas P-AB y H-AM.

Cinética	P-AB	H-AM
<i>Langmuir</i>		
b[L/mg]	5,333	0,046
q _{max} [mg/g]	39,062	2,191
r ²	0,977	0,992
<i>Freundlich</i>		
n	2,053	1,158
K _f [L/g]	28,284	10,331
r ²	0,889	0,967

Los datos presentados en la tabla 1 demuestran que ambos pares experimentales se ajustan más adecuadamente al modelo de *Langmuir* que al modelo de *Freundlich*. Ello implica entonces que las partículas presentan una superficie homogénea y que los sitios activos aceptan una sola molécula de colorante. Además, todos los sitios disponibles en la partícula presentan una distribución energética similar y no existe interacción entre ellos.⁹ Los valores

de q_{\max} indican una mayor capacidad de adsorción del biosorbente P (39,06 mg/g). El bajo valor de q_{\max} para el biosorbente H (2,191 mg/g) puede ser explicado si se considera una utilización parcial de las partículas en contacto con el colorante. Experimentalmente se observó que solo una pequeña porción de las partículas de huevo lograba adsorber efectivamente moléculas de colorante, siendo entonces evidente que se requieren procedimientos de pre-tratado que incrementen el porcentaje de partículas disponibles para el intercambio. De forma similar, se determinó una alta afinidad de las moléculas de contaminante por los sitios activos en la biomasa P. Ello por su puesto indica una velocidad de remoción mayor y una capacidad específica de adsorción para el sistema P-AB que para el sistema H-AM.

Aunque ambos sistemas se ajustan al mismo modelo teórico, en la experiencia se observó que el par P-AB alcanzó el equilibrio en 180 min, en tanto que el sistema H-AM requirió un tiempo adicional del 33% para lograr el equilibrio y saturación de las partículas, es decir 240 min de contacto.

CONCLUSIONES

Los experimentos realizados demuestran el potencial adsorbente de dos residuos de la industria avícola (plumas de gallina y cáscaras de huevo) en sistemas de remoción de dos colorantes de distinta naturaleza química (azul brillante y azul de metileno). Se evaluó el efecto de las variables pH inicial, dosificación de biomasa y concentración inicial de colorante sobre la capacidad de remoción de los bioadsorbentes, encontrándose un óptimo de remoción en el rango ácido para el par P-AB (remoción cercana al 100%) y en rango básico para el par H-AM (remoción cercana al 60%). Las curvas de dosificación de biomasa e incremento de la concentración inicial de colorante mostraron las tendencias esperadas en ambos casos. El equilibrio del proceso para ambos pares se ajusta más cercanamente al modelo de *Langmuir* y los parámetros de equilibrio indican una mayor capacidad y afinidad de la biomasa P por las moléculas en solución. Así, los estudios realizados comprueban la aplicación potencial de residuos de la industria avícola en sistemas de remoción de mezclas complejas de colorantes; sin embargo, una investigación más profunda es requerida con el propósito de optimizar las variables del proceso y potenciar las cualidades como adsorbente de los residuos usados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín y al Sistema Nacional de Laboratorios de la Sede Medellín por todo el apoyo económico y por la dotación de infraestructura.

REFERENCIAS

1. Vieira, R. H. S. F.; Volesky, B. Biosorption: a solution to pollution?. *Internatl. Microbiol.*, 2000, **3**: 17-25.
2. Volesky, B. Biosorption and me. *Water Research*. 2007, **41**: 4017–4029.
3. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 2001, **77**: 247-255.
4. Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. 2005, **40**: 997–1026.
5. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. 2006, **97**: 1061–1085.
6. Federación Nacional de Avicultores de Colombia. Producción avícola en Colombia, Año 2007. www.fenavi.org. (Agosto 15 de 2008).
7. Banat, F. Al-Asheh, S. Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environ Engg and Policy*. 2000, **2**: 85–90.
8. Chojnacka, K. Biosorption of Cr(III) ions by eggshells.. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, **B121**: 167–173.
9. Liu, Y.; Liu, Y.J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.*, 2007.