

# Estudi de sistemes d'adsorció en columna basats en biomassa vegetal pel tractament d'aigües contaminades.



**UAB**  
Universitat Autònoma  
de Barcelona

**Autors:** Alba Moreno Izquierdo i Raül Polo Alonso.

**Grau en Ciències Ambientals, Universitat Autònoma de Barcelona. Grup de Tècniques de Separació en Química, UAB.**



## PARAULES CLAU

Adsorció en columna

Biomassa

Adsorbent *low-cost*

Suro

*Breakthrough curves*

metalls pesants

Biosorció

*Quercus suber*

## RESUM

S'ha investigat la viabilitat del suro esmicolat en l'adsorció de metalls pesants (en solució aquosa) en una columna de llit fix. Els experiments han anat enfocats a estudiar l'eficàcia del procés pels diferents metalls (Cr, Cd, Cu i Pb) en dissolucions individuals i de mescla. S'ha determinat que el metall més ràpid en ser adsorbit és el Plom (15 min), que correspon amb el que s'ha vist a la bibliografia d'estudis en *Batch*. D'altra banda, s'ha determinat l'efecte de la concentració inicial en la dissolució pel cas del Pb, com a exemple, obtenint una isoterma d'on s'extreu l'eficiència per rangs de concentració inicial baixos. S'han obtingut els perfils de *breakthrough*. S'han trobat unes eficiències d'adsorció molt altes (60-95%).

## PALABRAS CLAVE

Adsorción en columna

Biomasa

Adsorbente de bajo coste

Corcho

*Breakthrough curves*

metales pesados

Biosorción

*Quercus suber*

## RESUMEN

Se ha investigado la viabilidad del corcho desmenuzado en la adsorción de metales pesados (en solución acuosa) en una columna de cama fija. Los experimentos han ido enfocados a estudiar la eficacia del proceso para los diferentes metales (Cr, Cd, Cu y Pb) en disoluciones individuales y en mezcla. Se ha determinado que el metal más rápido en ser adsorbido es el plomo (15 min), que corresponde con lo visto en la bibliografía de estudios en *Batch*. Por otra parte, se ha determinado el efecto de la concentración inicial en la disolución para el caso del Pb, como ejemplo, obteniendo una isoterma de dónde se extrae la eficiencia para rangos de concentración inicial bajos. Se han obtenido los perfiles de *breakthrough*. Se han encontrado unas eficiencias de adsorción muy altas (60-95%).

## KEY WORDS

Column adsorption

Biomass

Low-cost adsorbent

Cork

*Breakthrough curves*

Heavy metals

Biosorption

*Quercus suber*

## ABSTRACT

The viability of heavy metals adsorption by cork on fixed-bed column has been studied. The experiments were focused on studying the efficiency of the process for different metals (Cr, Cd, Cu and Pb) individually and mixed. It was determined that the faster metal for being adsorbed is lead (15 min), which correspond with the results seen on the bibliography of Batch studies. The effect of the initial concentration for lead has also been studied, as an example, observing that the maximum efficiency was on the ranges of low initial concentration. Breakthrough curves were obtained. High efficiencies on adsorption were found (60-95%).

# 1. INTRODUCCIÓ

Els metalls pesants són un contaminant molt perillós degut, en gran mesura, a la seva bioacumulació i entrada a la cadena tròfica, sobre la qual encara no s'ha trobat un mètode acceptat per tractar aquesta bioacumulació, és a dir, cap mètode per extreure els metalls pesants que ja han estat incorporats. Per tant, la solució sembla ser evitar que aquests entrin als ecosistemes. Els mètodes més comuns per tractar aigües contaminades en metalls pesats és la seva precipitació química com a hidròxids o sulfits (Metcalf & Eddy, 1991) Aquest tractament no durarà molt ja que la regulació és cada vegada més estricta i amb aquest tractament no s'evita totalment l'abocament final d'aigües contaminades. D'altra banda també s'empren sistemes d'adsorció amb diferents tipus de material, per exemple carbó actiu, resines polimèriques, etc. (Gode, 2006.) (Park, 2007) Cada vegada més, s'estan estudiant sistemes de biosorció degut als seus avantatges econòmics, ecològics i tecnològics.

Dins d'alguns dels biosorbents estudiats fins ara, a la bibliografia trobem com a més destacats el carbó de fibra de coco (emprat per mercuri i níquel, (Namasivayam, 1999)), la canya de sucre (pel cadmi i el coure, (Junior, 2006)), les restes de Yuca (pel zinc, (Horsfall Jr., 2006.)) o la pastanaga (pel  $\text{Cr}^{3+}$  (Nasernejad, 2005.)).

En l'escenari d'aquest treball s'ha estudiat l'ús del suro com a biosorbent per alguns d'aquests metalls pesats, concretament per  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Les alzines sureres (*Quercus suber*) són molt abundants en països mediterranis, els quals han desenvolupat la indústria de l'extracció de suro per la realització de taps per vins i caves. El suro esmicolat pot esdevenir un subproducte

d'aquesta indústria i és una oportunitat pel seu reciclatge i ús. La naturalesa biològica i estructura porosa del suro (Pereira, 2007.) facilita la bioacumulació d'aquests metalls pesants, fet que és una oportunitat per estudiar-lo com a biosorbent de baix cost.

A la bibliografia s'ha pogut comprovar que els estudis en *Batch* donen bons resultats per la biosorció de suro (López-Mesas, 2011) (Chubar, 2004). Aquests treballs en discontinu són molt útils per la determinació de les condicions de treball com el pH o la temperatura, i s'aprofitaran les condicions establertes en el present estudi. De manera que en aquest treball es vol comprovar que és possible treballar amb aquest tipus de biosorbents en sistemes en columna (en continu), els quals permeten major volum de mostra tractada per unitat de temps, per tan són sistemes viables a escala industrial.

L'objectiu d'aquest estudi és caracteritzar la biosorció de metalls pesants emprant el suro granulat en un sistema en columna, tant per determinar la corba cinètica en cada cas (per cada metall d'estudi i per la mescla), com l'avaluació de la isoterma a diferents concentracions inicials.

## 2. MATERIALS I MÈTODES

### 2.1. Biomassa

Com ja s'ha esmentat, el biosorbent usat ha estat suro esmicolat procedent de l'empresa SUROCHEM (Espanya). S'ha seleccionat una mida de partícula de suro de 0,5-1,0 mm de diàmetre. Correspon a la mostra S9 dels estudis previs en discontinu (López-Mesas, 2011), desenvolupats en el mateix grup de recerca.

### 2.2 Reactius

Tots els productes químics usats són de qualitat analítica. Les solucions patró de 1.000 ppm dels metalls pesants usades, per Cr(III), Cu(II), Cd(II)

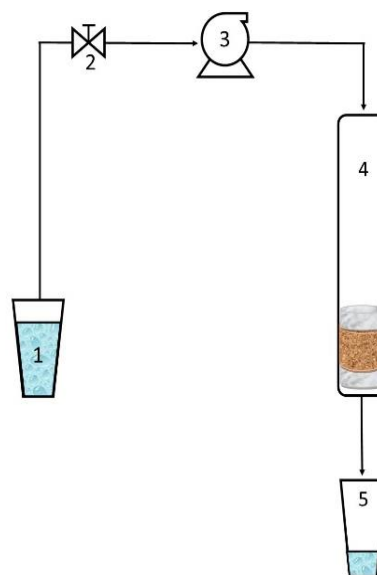
i Pb(II), han estat preparades per dissolució de les seves sals nítriques (> 99%, totes de Panreac, España). Es pesen les quantitats adients de les sals en una Balança analítica d'alta precisió ( $\pm 0,00001$ , AB 204-S, Metter Toledo, España) en aigua desionitzada. A partir de les dissolucions patró es preparen les fases aquoses inicials de cada experiment. Hidròxid sòdic (> 98%, de Panreac, España) i àcid nítric (> 65%, de JTBaker, España) han estat usades per ajustar el pH de les solucions inicials, amb el pHmetre MicropH 2001 de Crison(España).

### 2.3 Anàlisi

Per analitzar les mostres, s'ha usat un ICP-MS (VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2, Thermo Scientific, USA). Per l'anàlisi, s'han usat solucions patró d'In, Sc, Ga, Bi 1000 ppm de control intern. Per preparar els patrons de calibrat dels metalls pesants per l'ICP-MS s'ha usat un patró de 1 ppm de cada metall a partir de solucions més concentrades comercials.

### 2.4 Muntatge i Procediment experimental

Per l'experiment s'ha emprat una bomba peristàtica (Minipuls 3, Gilson, España) emprant els tubs de Tygon de 0,45 mm de diàmetre (Thermo Fisher, España). La sortida de la bomba es connecta a l'entrada de la columna de 10 cm d'alçada i 1 cm de diàmetre (cal afegir llana de vidre a sota i a sobre del llit de suro per tal de fixar-lo). S'ha fixat un cabal de 4 mL/min. Aquest muntatge es veu a la Figura 1.



**Figura 1** Esquema del procediment experimental. 1 - Solució inicial. 2 - Clau de pas. 3 - Bomba peristàtica. 4 - Columna amb el suro. 5 - Mostra de sortida analitzada.

S'han preparat diverses columnes amb uns 0,10000 g de suro. Alternativament, es fa passar solucions aquoses dels metalls per separat (Cd, Cu, Cr, Pb) i d'una mescla dels 4 (mix), sempre a concentració inicial de 0,18 mM, i ajustant la solució a pH=4,00.

Després s'ha realitzat el mateix experiment només amb plom variant la concentració inicial. Les concentracions inicials assajades han estat 0,1; 1,0; 5,0; 40,0; 518; i 932 ppm.

Per realitzar el mostreig a la sortida de la columna s'extreu 1 mL de dissolució a diferents temps (en minuts: 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, i pel mix també 75, 105, 120), i s'han etiquetat les mostres per la seva posterior anàlisi. (Durant la presa de mostres no s'atura l'experiment).

### 2.5 Modelització i anàlisi de dades

Amb els resultats obtinguts, s'han calculat les corbes cinètiques de *Breakthrough* que relacionen la concentració de sortida per cada temps d'experiment. Segons aquest model, la biosorció és constant a la seva absorció màxima, després es satura i s'observa aquesta situació amb

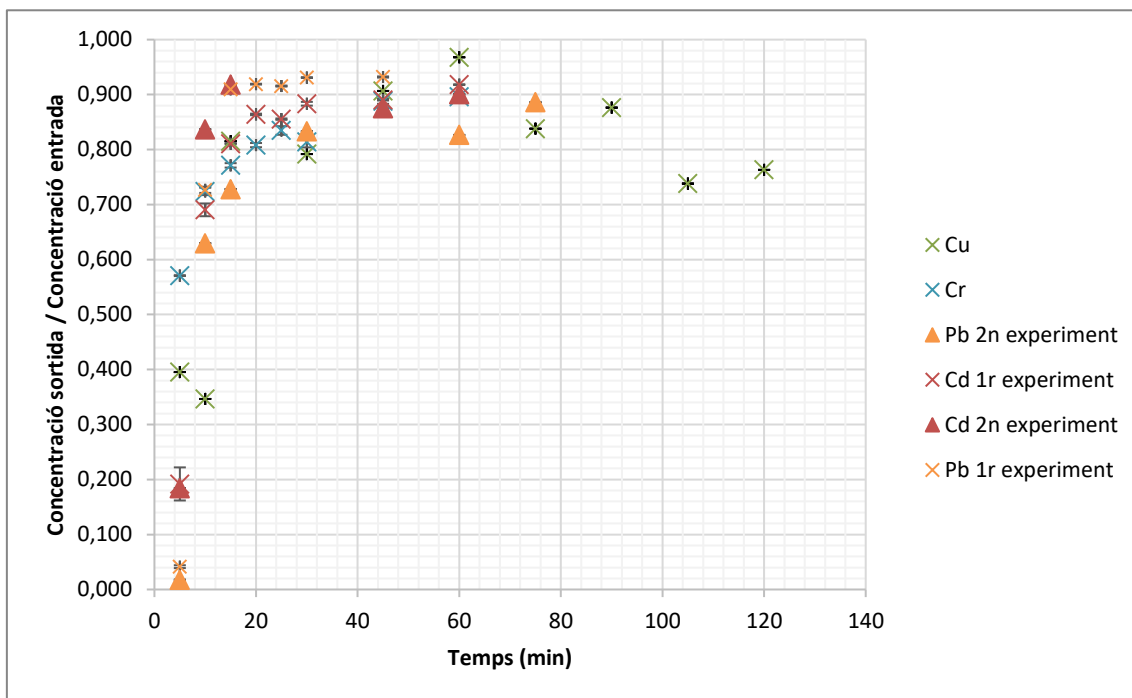


Figura 2: Corbes de Breakthrough normalitzades

una concentració de sortida igual a la de l'entrada de la columna. En aquest model s'entén la columna com una multicapa de material que pot estar en diferents fases de sorció. La part superior és la part saturada de metalls pesants, la part central és la que està sorbint en aquell moment concret i la part inferior no està actuant. El canvi en la situació d'aquestes capes es pot deduir fent la gràfica de concentració d'efluent respecte el temps (o volum). (Tsinghua University, 2016.) Quan la zona de sorció arriba a la part inferior, la concentració de l'efluent augmenta ràpidament.

També s'ha calculat el percentatge de biosorció de metalls per part del suro a cada temps de l'experiment, amb la següent fórmula:

$$\% \text{ biosorció} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

On  $C_i$  és la concentració d'entrada a la columna i  $C_t$  és la concentració a la sortida a cada temps. S'han avaluat els següents temps d'experiment: 5, 10, 15, 30, 45, 60 minuts.

Després d'aquest primer experiment, s'ha realitzat el mateix experiment però avaluant la isoterma a diferents concentracions inicials, a un mateix temps d'experiment de 30 minuts (on se sap que la columna ja està saturada), i només pel Plom.

### 3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

#### 3.1 CINÈTICA

##### 3.1.2 Breakthrough curves

Com es veu a la Figura 2, per tots els experiments, s'ha arribat a la saturació ràpidament (com es veu a la Taula 1) per tant, segons aquest model, caldria disminuir el flux o augmentar la quantitat de biomassa per poder avaluar més clarament el volum tractable per la columna. Tot i així, es veu clarament com segueix un model de creixement potencial com el descrit pel model.

Si observem el temps d'absorció de cada metall (Taula 1), de la mateixa manera que a la bibliografia (López-Mesas, 2011), es veu com el

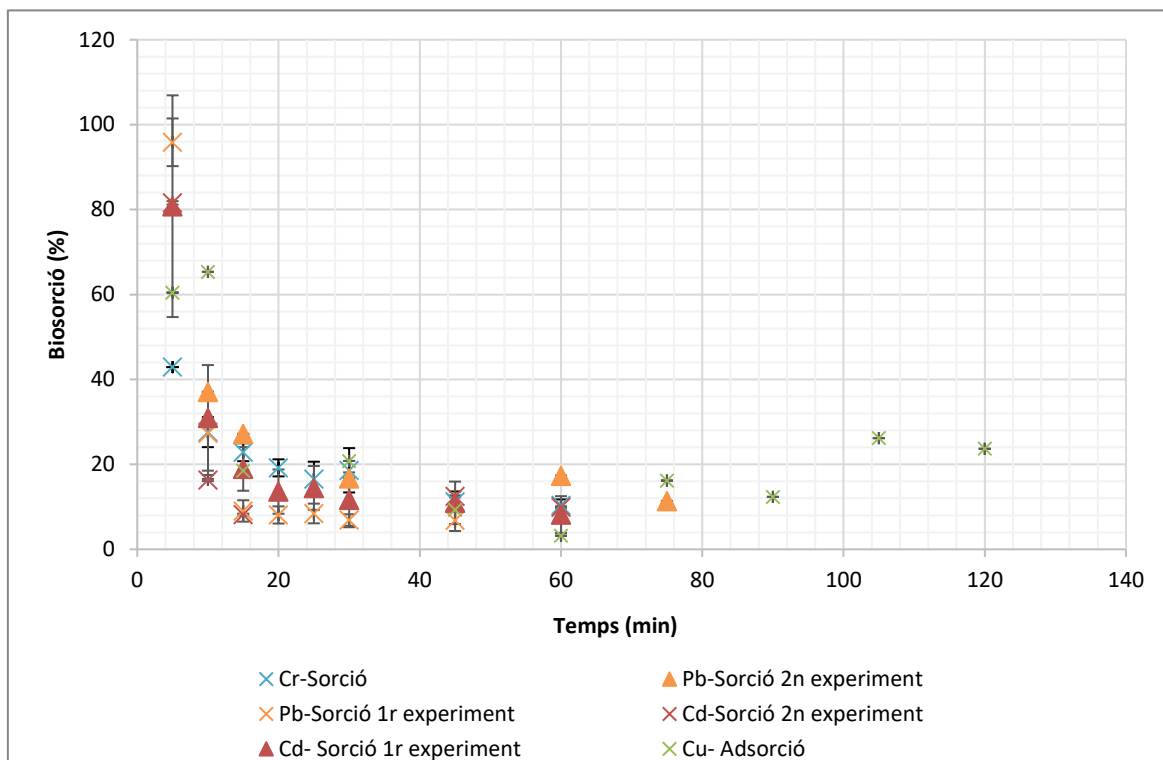


Figura 3: Corbes de % Biosorció / Temps

metall que s'absorbeix més ràpidament és el plom (Figura 3). Això implica que es pot tractar menys volum abans de saturar la columna o també que es pot fer amb un cabal més ràpid.

### 3.1.3 Eficiència

Com es mostra a la Figura 3, els resultats obtinguts s'empren per calcular el % de biosorció tot observant que les dades experimentals s'ajusten al model de *Breakthrough curves* per tots els metalls, per tant és un model que explica la biosorció dels metalls pesants d'estudi en una columna reblerta de suro. Aquest ajust del model queda descrit a la Taula 1. Com veiem, trobem el punt on la columna es comença a saturar (Temps d'adsorció a la Taula 1) però no la fase anterior on s'adsorbeix amb màxima eficiència. Això és degut a la mida de la columna i la velocitat del flux. Per estudiar el volum tractable caldria augmentar aquesta mida o disminuir la velocitat del flux. Es pot deduir una concentració igual o superior a la dels 5 minuts segons el model de *breakthrough curves* però caldria realitzar més

experiments per determinar si és la màxima adsorció real i extrapolable a totes les mides.

### 3.2 COMPETÈNCIA

S'ha pogut analitzar la preferència d'adsorció del suro pels quatre metalls seleccionats ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) gràcies a l'experiment amb la solució mescla de tots quatre. Els resultats es poden veure a la Figura 4, on es representen els resultats obtinguts normalitzats per la concentració inicial de cada metall a la solució de mescla. A la Figura 4 s'observa com els metalls quan es troben mesclats tenen un comportament diferent a mesura que avancen. En el cas del Crom es veu com la relació de concentracions decreix, això pot voler dir que s'està desadsorbint del suro deixant pas a un altre metall, és el fenomen de competència. Caldria fer l'experiment per diferents concentracions per veure com podrien

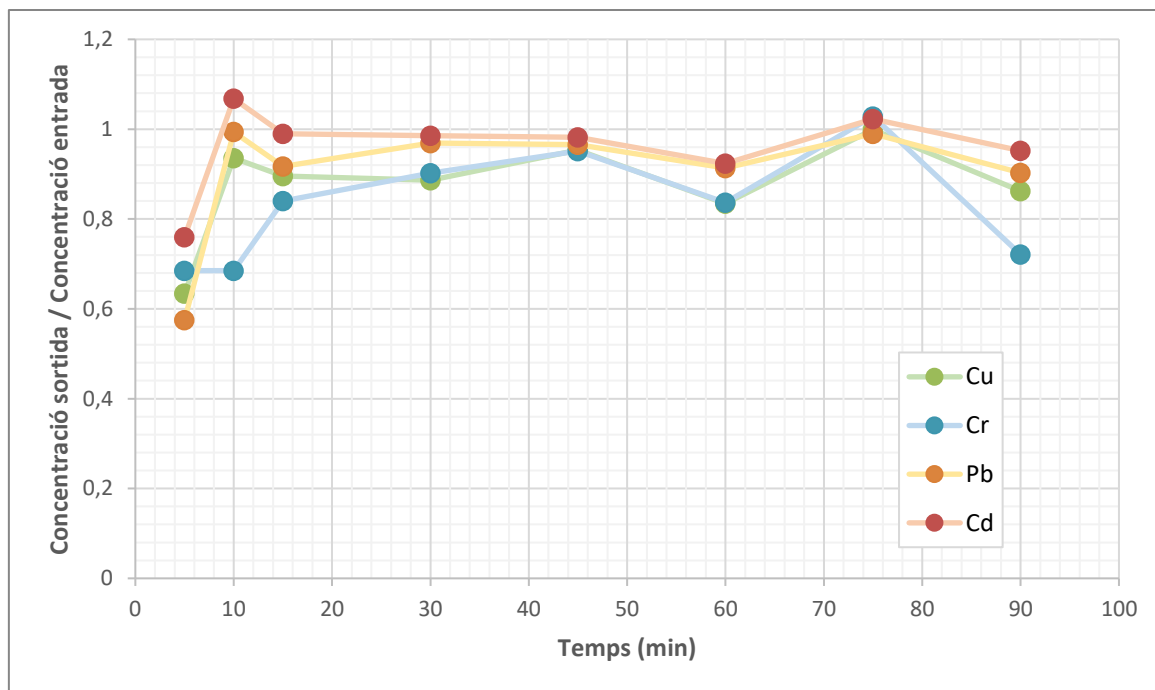


Figura 4: Normalització en base a la concentració inicial dels metalls mesclats.

afectar a la competència entre ells. El metall que millor s'adsorbeix quan es troba en competència amb els altres metalls no s'aprecia clarament amb l'experiment realitzat. Es veu com el temps de saturació dels diferents metalls és semblant entre ells i respecte a quan es troben en solitari (Figura 2) tot i que està força mermada per la competència.

### 3.2.1 Comparació: Millor temps d'adsorció

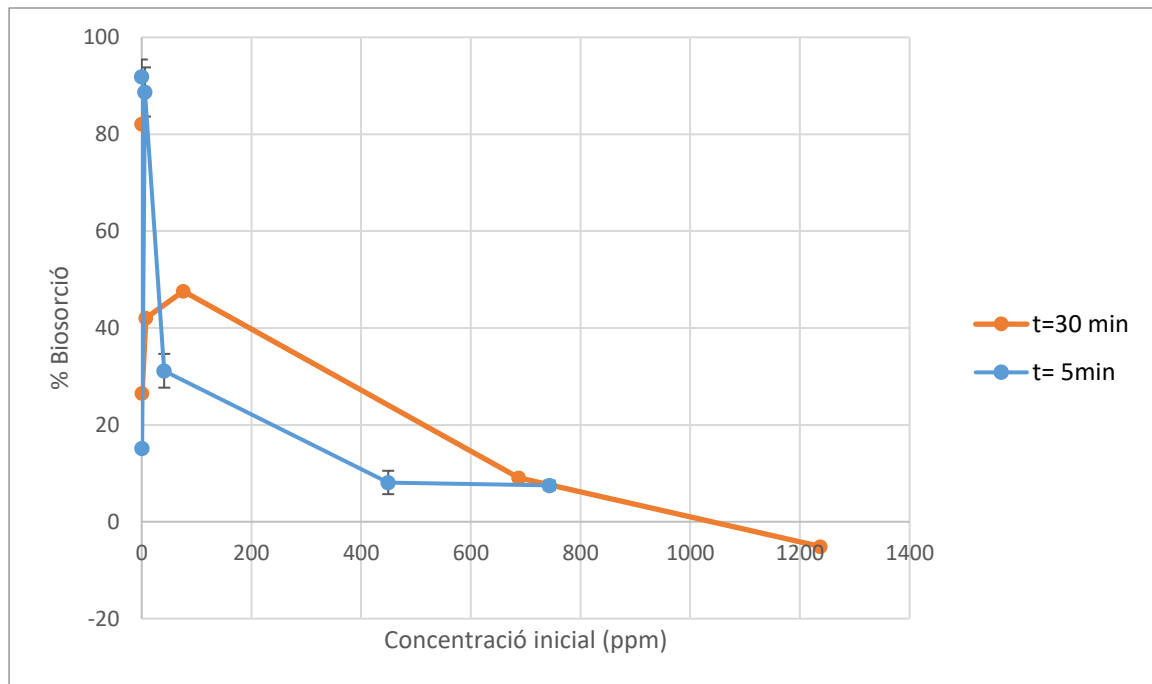
Com es veu a la Figura 4, quasi tots els metalls arriben al màxim de la seva adsorció (a la saturació del suro) als 20 minuts de l'experiment. Això és possiblement causat per la poca quantitat de suro que s'empra en la columna dissenyada. S'hauria de veure si amb més quantitat de

biomassa els temps de biosorció relatius són més llargs o si en canvi el suro segueix sent prou ràpid per requerir temps curts per l'adsorció dels metalls pesants, i per tan permet el tractament de grans quantitats de mostra amb bons rendiments d'adsorció (per tan de neteja i descontaminació d'aquestes).

En el sistema en discontinu, el temps de biosorció òptim segons (López-Mesas, 2011) fou de 25-50 minuts, en funció del metall, fet que confirma els nostres bons resultats obtinguts, tot sent encara més ràpid quan es treballa en columna (probablement degut al millor contacte entre ambdues fases, entre la mostra i el suro emprat d'adsorbent).

Metall	Concentració inicial (mmol/L)	Temps d'adsorció	Màxima Biosorció	Regressió (on y=% biosorció i x=temps (min))	R <sup>2</sup>
Cr	0,189 mM	60 min	42,91%	$y = 91,394x^{-0,709}$	R <sup>2</sup> = 0,9184
Cd	0,156 mM	20 min	80,80%	$y = 244x^{-0,869}$	R <sup>2</sup> = 0,9228
Cd 2n	0,163 mM	60 min	81,59%	$y = 110,04x^{-0,647}$	R <sup>2</sup> = 0,5323
Pb	0,0647 mM	15 min	95,85%	$y = 120,11x^{-0,822}$	R <sup>2</sup> = 0,69
Pb 2n	0,0021 mM	30 min	98,22%	$y = 1357,9x^{-2,47}$	R <sup>2</sup> = 0,9739
Cu	0,0884 mM	45 min	60,45%	$y = 97,737x^{-0,455}$	R <sup>2</sup> = 0,3181

Taula 1: Dades de la regressió per la biosorció dels diferents metalls.



**Figura 5: Isotermes en funció de la concentració inicial**

### 3.3 ISOTERMA

Aquest experiment s'ha dut a terme per tenir en compte que les propietats d'adsorció del suro poden variar en funció de la concentració de metall a la dissolució a l'entrada de la columna. Per tal d'observar aquesta variació s'estudia el comportament del plom a 5 minuts (situació de no saturació), i a 30 minuts d'experiment (on la saturació de la columna hauria de ser complerta)

Per diferents concentracions inicials de plom (0,1; 1,0; 5,0; 40,0; 518; i 932 ppm), es pot observar com la isoterma decau. Això vol dir que com més petita és la concentració de plom, millors són les eficiències de biosorció. Aquest fenomen es mostra a la Figura 5. El que s'està determinant realment és el grau de saturació de la columna respecte al plom. Caldria confirmar que amb més temps no s'aconsegueix major adsorció de metall emprant el mateix llit de columna (és a dir, emprant la mateixa quantitat de suro). Es mostra també com hi ha més diferències en els resultats per la isoterma de t=5 min però s'estabilitzen a la isoterma t=30 min.

### 4. CONCLUSIONS

Com es veu a la discussió anterior, es pot dir que la biomassa de suro és un bon biomaterial per adsorbir, els metalls pesants ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) d'aigües contaminades. Amb un temps de contacte força curt s'observen unes grans eficiències (60-95%) que recolzen la nostra hipòtesi de que el suro és realment viable, a concentracions relativament baixes. Concretament amb el plom es pot veure la influència de la concentració inicial del metall en la dissolució inicial (concentracions inicials entre 0,1 i 5,0 ppm milloren l'eficiència), sent el plom el metall més ràpid en saturar la columna (15 minuts), si més no a concentracions baixes. Els estudis en discontinu *-Batch-* previs a aquest treball, i en columna (en continu) donen a entendre que el suro es comporta de forma similar, sent més ràpid encara l'adsorció en columna pel millor contacte entre ambdues fases (entre la mostra i el suro). Caldria en el futur determinar el volum tractable i la seva viabilitat tècnica emprant columnes a escala superior,

escala semi-pilot, amb major quantitat de suro tot comprovant-ne l'eficiència. En comparació amb altres biomaterials o mètodes d'absorció, es veu que l'ús del suro pot aportar un estalvi econòmic interessant i amb bona eficiència, que el fa competitiu, respecte els altres materials com el carbó actiu.

## 5. AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat possible gràcies al Grup de Tècniques de Separació en Química de la UAB i especialment a la Dra. Montserrat Lopez-Mesas i la Dra. Cristina Palet. També agrair a la Srta, Jingjing Zhao (estudiant de doctorat) per tota l'ajuda a la part experimental, tan en el muntatge del sistema de columnes amb suro com per l'anàlisi de les mostres a l'ICP-MS.

## 6. REFERÈNCIES

- Chubar, N. J. (2004). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 230, 57–65.
- Gode, F. P. (2006.). Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *J. Hazard. Mater.* 136, 330-337.
- Horsfall Jr., M. A. ( 2006.). Kinetic studies on the adsorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresour. Technol.* 97, 283–291.,.
- Junior, O. G. (2006). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 98, 1291-1297.
- López-Mesas, M. N. (2011). *Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step.* . Chemical Engineering Journal 174 9-17.
- Metcalf & Eddy, I. (1991). *Wastewater engineering Treatment Disposal Reuse, third ed.* . McGraw-Hill International Editions.
- Namasivayam, C. K. (1999). Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon* 37, 79–84., .
- Nasernejad, B. Z. (2005.). Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochem.* 40, 1319–1322.
- Park, H. K. (2007). Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochem.* , 42, 1371-1377.
- Pereira, H. (2007.). The cork oak, Cork. Amsterdam. *Elsevier Science B.V*, 103-125, .
- Tsinghua University. (2016.). *Water and Wastewater Treatment Engineering: Physicochemical Technology.* *TsinhuaX*.