



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUIMICOBIOLOGICAS

**Biosorción de níquel divalente por materiales
biológicos inactivos**

TESIS DE MAESTRÍA

Alejandro Hernández Estévez

Director de tesis: Dr. Eliseo Cristiani Urbina



México, D.F.

Enero de 2009

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO "ING. PABLO HOPE Y HOPE" DEL DEPERATAMENTO DE INGENIERÍA BIOQUÍMICA DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL BAJO LA DIRECCIÓN DEL

DR. ELISEO CRISTIANI URBINA.

ESTE TRABAJO FORMÓ PARTE DE LOS PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN:

SELECCIÓN DE MATERIALES BIOLÓGICOS INACTIVOS CAPACES DE REMOVER CROMO
HEXAVALENTE Y NÍQUEL DIVALENTE

CLAVE SIP: 20080332

ESTUDIO DE ALGUNAS VARIABLES QUE AFECTAN LA BIORREDUCCIÓN DE CROMO
HEXAVALENTE.

CLAVE SIP: 20071302

Índice general

	Página
Resumen en español.....	1
Resumen en inglés.....	2
1.- Introducción.....	3
1.1 Generalidades.....	3
1.2 El níquel.....	3
1.3 Usos del níquel.....	5
1.4 El níquel en el medio ambiente.....	7
1.5 Vías de exposición del ser humano al níquel.....	8
1.6 Papel biológico del níquel.....	9
1.7 Toxicidad del níquel.....	10
1.8 Lugares contaminados con níquel.....	15
1.9 Normatividad ambiental.....	17
2. Antecedentes.....	18
2.1 Métodos físicos y fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados.....	18
2.2. Procesos biotecnológicos para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados.....	19
2.3. Remoción de níquel por procesos biotecnológicos.....	21
3. Justificación.....	22
4. Hipótesis.....	23
5. Objetivos.....	24
5.1. Objetivo general.....	24
5.2. Objetivos específicos.....	24
6. Desarrollo experimental.....	25
7. Material y métodos.....	26
7.1 Materiales biológicos.....	26
7.2 Métodos experimentales.....	26
7.3 Métodos analíticos.....	32
7.4 Cálculo de la capacidad y velocidad de biosorción.....	33
8. Resultados y discusión.....	34
8.1 Determinación de la capacidad de biosorción de níquel divalente de los materiales biológicos inactivos.....	34
8.2 Determinación del efecto de distintos pretratamientos aplicados al biosorbente seleccionado sobre la remoción de níquel divalente.....	38

8.3 Determinación del efecto del pH sobre la remoción de níquel por la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 M durante 15 minutos a ebullición.....	56
8.4 Evaluación del efecto de la concentración inicial de níquel sobre la remoción del metal.....	61
8.5 Modelado matemático de la isoterma de biosorción de níquel.....	67
8.6 Ajuste de datos cinéticos a modelo de pseudo-primer orden.....	76
8.7 Ajuste de datos cinéticos a modelo de pseudo-segundo orden.....	78
9. Conclusiones.....	92
10. Referencias.....	93

Índice de figuras

	Página
Figura 1. Usos principales del níquel.....	6
Figura 2. Usos de las aleaciones del níquel	6
Figura 3. Desarrollo experimental.....	25
Figura 4. Metodología empleada para la preselección de los materiales biológicos inactivos más adecuados para la biosorción de níquel.	27
Figura 5. Metodología utilizada para determinar el efecto de distintos pretratamientos sobre la remoción de níquel divalente.....	29
Figura 6. Metodología usada para determinar el efecto del pH sobre la remoción de níquel divalente.	30
Figura 7. Metodología empleada para la evaluación del efecto de la concentración inicial de níquel sobre la remoción del metal, obtención de la isoterma de sorción y tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio dinámico.	31
Figura 8. Metodología utilizada para establecer los modelos matemáticos descriptivos del proceso cinético de remoción de níquel	32
Figura 9. Porcentaje de níquel residual durante las 48 horas que duraron los experimentos realizados con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizó un pH inicial de 3.....	42
Figura 10. Porcentaje de níquel residual durante las 48 horas que duraron los experimentos realizados con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizó un pH inicial de 5.....	42
Figura 11. Porcentaje de níquel residual durante las 48 horas que duraron los experimentos realizados con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizó un pH inicial de 7.....	43
Figura 12. Perfiles de variación de las capacidades de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizaron valores iniciales de pH de 3, 5 y 7.	44
Figura 13. Perfil de variación de la velocidad volumétrica de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizaron valores de pH inicial de 3, 5 y 7.....	46
Figura 14. Variación del pH de la solución en función del tiempo de contacto, en los experimentos llevados con cabo con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, a diferentes valores iniciales de pH.....	47

Figura 15. Perfiles de variación de la capacidad de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con soluciones alcalinas, cuando se utilizó un pH inicial de 3, 5 y 7.....	49
Figura 16. Perfiles de variación de las velocidades volumétricas de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con soluciones alcalinas, cuando se utilizaron valores de pH inicial de 3, 5 y 7.....	52
Figura 17. Perfil de variación de las capacidades de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con acetona, cuando se utilizaron valores iniciales de pH de 3, 5 y 7.....	54
Figura 18. Perfil de variación de las velocidades volumétricas de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con acetona, cuando se utilizaron valores iniciales de pH de 3, 5 y 7.....	55
Figura 19. Variación de la capacidad de biosorción de níquel divalente de HSE15, a los diferentes valores de pH ensayados.	59
Figura 20. Perfil de variación de las velocidades volumétricas de biosorción de níquel en los experimentos llevados a cabo con HSE15, a los diferentes valores de pH constantes ensayados.	60
Figura 21. Porcentaje de níquel residual y eficiencia de remoción de níquel con HSE15, a diferentes concentraciones iniciales del metal.	62
Figura 22. Variación de las capacidades de biosorción de níquel en los experimentos llevados a cabo con HSE15, a diferentes concentraciones iniciales del metal.	63
Figura 23. Dependencia de la capacidad de biosorción de níquel en el equilibrio con respecto a la concentración inicial del metal.....	64
Figura 24. Isotherma experimental de biosorción de níquel.....	64
Figura 25. Variación de las velocidades de biosorción de níquel de HSE15 a diferentes concentraciones iniciales del metal.....	66
Figura 26. Isotherma de sorción de níquel, ajustada a modelos matemáticos.	73
Figura 27. Datos experimentales ajustados al modelo de pseudo-segundo orden linealizado, para la cinética de remoción de níquel llevada a cabo a pH de 7.....	82
Figura 28. Datos experimentales ajustados al modelo de pseudo-segundo orden linealizado, para el experimento de remoción del metal llevado a cabo a una concentración inicial de 300 ppm.....	87
Figura 29. Dependencia de la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden con respecto a la concentración inicial de níquel divalente.....	88

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. Lugares contaminados con níquel.	16
Tabla 2. Algunas regulaciones vigentes en relación al níquel.....	17
Tabla 3. Capacidad de biosorción de níquel de residuos agroindustriales, forestales y pesqueros, a los tres valores de pH ensayados.....	34
Tabla 4. Capacidades de biosorción de níquel de diversos biosorbentes reportados en el presente trabajo y en la literatura.....	37
Tabla 5. Porcentajes de recuperación del material biológico sometido a los pretratamientos	40
Tabla 6. Coeficientes de determinación (r^2) e intervalo de valores con 95% de confianza, para parámetros estimados de los modelos matemáticos de isoterma	73
Tabla 7. Análisis de varianza de la regresión de datos experimentales a modelos matemáticos de isoterma.	74
Tabla 8. Parámetros del modelo de Langmuir para la biosorción de níquel por diferentes materiales biológicos	76
Tabla 9. Coeficientes de determinación (r^2) e intervalo de valores con 95% de confianza, para el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos cinéticos obtenidos a diferentes valores iniciales de pH	80
Tabla 10. Análisis de la regresión de los datos experimentales de remoción de níquel obtenidos a diferentes valores de pH con el modelo de pseudo-segundo orden.....	81
Tabla 11. Parámetros obtenidos del ajuste de datos al modelo de pseudo-segundo orden, a los diferentes valores de pH ensayados	83
Tabla 12 . Parámetros del modelo de pseudo-segundo orden para las diferentes concentraciones de níquel ensayadas.....	88
Tabla 13. Coeficiente de determinación (r^2) e intervalo de las constantes con 95% de confianza, del modelo matemático propuesto para describir la relación entre la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (k) y la concentración inicial de níquel	89
Tabla 14. Análisis de varianza de la regresión con el modelo matemático propuesto para describir la relación entre la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (k) y la concentración inicial de níquel.....	89
Tabla 15. Constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden reportadas para diferentes materiales biológicos.....	90

Resumen

El níquel es un metal pesado ampliamente utilizado en diversos procesos industriales. Este metal ocasiona serios problemas de contaminación ambiental y de salud pública, por lo que es conveniente aplicar un tratamiento a las aguas residuales industriales que lo contienen antes de descargarlas en los cuerpos de agua y/o en el suelo. La biosorción es una alternativa potencial para el tratamiento de efluentes industriales y de ecosistemas acuáticos contaminados con metales pesados, por lo que en el presente trabajo se seleccionó un material biológico inactivo capaz de biosorber níquel divalente de soluciones acuosas. Además, se caracterizó y se modeló matemáticamente el proceso de biosorción del metal por el material seleccionado.

De los 36 materiales biológicos inactivos ensayados en el presente trabajo, la cabeza de camarón fue la que exhibió las mejores características de biosorción de níquel divalente, por lo que este material se seleccionó para realizar estudios posteriores.

La cabeza de camarón se sometió a diferentes pretratamientos químicos con la finalidad de incrementar su capacidad de biosorción del metal. La mayoría de los pretratamientos ensayados tuvieron un efecto negativo sobre la biosorción de níquel; sin embargo, el pretratamiento de la cabeza del camarón con NaOH 0.5 M a temperatura de ebullición durante 15 minutos incrementó significativamente su capacidad, la cual fue 134% superior a la del material biológico sin pretratamiento.

Las capacidades más altas de biosorción de níquel divalente por la cabeza de camarón pretratada con NaOH se obtuvieron a un pH inicial de 7.0.

Los perfiles cinéticos de remoción de níquel divalente exhibidos por la cabeza de camarón fueron descritos satisfactoriamente por un modelo de pseudo-segundo orden, lo que sugiere que el metal es retenido químicamente por el material biológico. El modelo de Langmuir representó adecuadamente la isoterma de sorción de níquel y la capacidad máxima de remoción del metal predicha por este modelo (104.22 mg/g) fue cercana a la obtenida experimentalmente (96.77 mg/g).

Los resultados sugieren que la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 M podría ser potencialmente útil para la remoción de níquel divalente de soluciones acuosas.

Abstract

Nickel is a heavy metal widely used in several industrial processes. This metal causes serious environmental and public health problems; for this reason it is convenient to treat the industrial wastewaters polluted with nickel before discharging them to water bodies and/or soil. Biosorption is a potential alternative for the treatment of industrial effluents and aquatic ecosystems polluted with heavy metals. In this work, an inactive biological material capable of removing divalent nickel from aqueous solutions was selected. Furthermore, the biosorption process catalyzed by the selected biomaterial was kinetically characterized and mathematically modeled.

Of the 36 inactive biological materials tested in this work, shrimp head was the one that exhibited the best divalent nickel biosorption characteristics, so this material was selected to carry out further studies.

The shrimp head was subjected to different chemical pretreatments with the purpose of increasing its metal biosorption capacity. Most of the tested pretreatments had a negative effect on nickel biosorption; nevertheless, the pretreatment of shrimp head with NaOH 0.5 N at boiling temperature for 15 minutes significantly increased its capacity, which was 134% higher than that of the untreated-biological material.

The highest divalent nickel biosorption capacities by 0.5 N NaOH-pretreated shrimp head were obtained at an initial pH of 7.0

The divalent nickel removal kinetic profiles exhibited by the shrimp head were satisfactorily described by a pseudo-second-order model, which suggests that the metal is chemically retained by the biological material. Langmuir model adequately represented the nickel biosorption isotherm and the maximum nickel removal capacity predicted by this model (104.22 mg/g) was closer to the obtained experimentally (96.77 mg/g).

The results suggest that the 0.5 N NaOH-pretreated shrimp head could be potentially useful for the removal of divalent nickel ions from aqueous solutions.

1. Introducción

1.1 Generalidades

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por la investigación y aplicación de tecnologías industriales más limpias. Asimismo, se han establecido normas ambientales más rigurosas, lo que ha permitido disminuir parcialmente la cantidad de contaminantes que se descargan al medio ambiente. Sin embargo, la mayoría de las industrias continúan generando aguas residuales con componentes tóxicos que causan problemas de salud a corto, mediano y/o largo plazo cuando son vertidas al suelo, aire o a los cuerpos de agua (ríos, lagunas, etc.). Dentro de los contaminantes presentes en las aguas residuales, tanto industriales como municipales, se encuentran los metales pesados, los cuales se definen como aquellos elementos químicos que tienen una densidad superior a 5 g/cm^3 .

De los 106 elementos conocidos por el hombre, 84 son metales, por lo que son numerosas las posibilidades de que éstos contaminen el medio ambiente. Es conveniente recordar que los metales pesados son materias naturales que, desde la edad de hierro, han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. En consecuencia, el crecimiento demográfico de las zonas urbanas y su rápida industrialización ha provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente a causa de los metales pesados, sobre todo en los países en vías de desarrollo.

La mayoría de los metales pesados son abundantes en la corteza terrestre y fueron utilizados durante la evolución de la vida. Algunos de ellos son nutrientes esenciales, mientras que otros son altamente tóxicos, aún a bajas concentraciones. Los metales que ocasionan más problemas ambientales son el cobre, cadmio, mercurio, plomo, estaño, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, cobalto y níquel (Jiménez-Cisneros, 1997).

1.2 El níquel

El níquel (Ni) es un metal de transición de color blanco-plateado, conductor de la electricidad y del calor; es dúctil y maleable, por lo que se puede laminar, pulir y forjar fácilmente. El níquel y sus compuestos no tienen olor ni sabor característico. Posee propiedades que lo hacen muy requerido para combinarse con otros metales y formar aleaciones. Algunos de los metales con los cuales se combina son: el hierro, cobre, cromo y zinc, formando aleaciones que se usan para la fabricación de monedas, joyas, válvulas, intercambiadores de calor,

entre otros muchos productos. La mayor parte del níquel se utiliza para producir acero inoxidable. El níquel también se combina con muchos otros elementos químicos, tales como con el cloro, azufre y oxígeno. Muchos de los compuestos que contienen níquel son solubles en agua y tienen un color verde característico. El níquel está presente en forma natural en la corteza terrestre, combinado con otros elementos. Incluso, el centro de la tierra está compuesto de 6% de níquel. Este metal se encuentra en todo tipo de suelos y es liberado en mayor cantidad por la erupción de los volcanes. En el medio ambiente se encuentra principalmente combinado con oxígeno o azufre en forma de óxidos o sulfuros. Sin embargo, en presencia de materia orgánica disuelta, puede formar fuertes complejos cuando se liga o se combina con elementos orgánicos (Nieminen et al., 2007).

El níquel es un elemento químico, con número atómico 28, que junto con el hierro (Fe) y el cobalto (Co) forman el conjunto de elementos pertenecientes al grupo de transición VIII B en la tabla periódica. Ocupa el lugar número 24 en la lista de los elementos más abundantes en nuestro planeta (Sarkar, 2002). La concentración de níquel en la corteza terrestre es de $80 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que en la mayoría de las rocas está por debajo de los $150 \mu\text{g g}^{-1}$, como se observa en los siguientes tipos:

Roca sedimentaria: $\leq 70 \mu\text{g g}^{-1}$;

Basalto: $150 \mu\text{g g}^{-1}$;

Rocas graníticas: $\leq 15 \mu\text{g g}^{-1}$.

Existen dos tipos de depósitos comercialmente explotables de níquel:

Minerales de sulfuro:

La pirrotita,
pentlandita,
pirita y
calcopirita

Y como otros minerales:

La garnierita $((\text{Mg},\text{Ni})_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5])$ (Esta última extraída en minas a cielo abierto)

Los principales países productores de níquel son (Nieminen et al., 2007):

- Canadá (minerales de sulfuro, en Sudbury y Thompson),
- Rusia (garnierita y pentlandita, en Norilsk y Pechenga),
- Indonesia y
- Australia (garnierita)

El níquel también se encuentra en meteoritos, en tanto que en el fondo del océano forma masas de minerales llamadas “nódulos del fondo del mar”. El níquel es liberado a la atmósfera principalmente durante las actividades que se desarrollan para su extracción en minas, así como por industrias que usan este metal para la fabricación de aleaciones o de compuestos químicos (Sarkar, 2002).

Su estado de oxidación más común es el +2; sin embargo, se le puede encontrar con estados de valencia de -1, 0, +1 o +3 en algunos complejos químicos, pero esto último es muy poco frecuente, por no ser estables en solución acuosa. En las soluciones acuosas, el níquel se encuentra en forma divalente, principalmente como ión hexacuoníquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Sarkar, 2002; Nieminen et al., 2007). Las aguas residuales de las industrias que lo explotan pueden contener cantidades significativas de este metal (Sarkar, 2002).

1.3. Usos del níquel

El níquel es un elemento importante en la industria moderna. Su mayor uso se da en la fabricación de acero inoxidable, que es una aleación que consta generalmente de 8% de níquel, 18% de cromo y 74% de hierro. Algunos aceros especiales pueden contener hasta 60% de Ni. Existen más de 3000 aleaciones que contienen níquel. Dividido finamente, se usa como catalizador en la hidrogenación de aceites vegetales. Las baterías contienen níquel, especialmente las que son utilizadas en vehículos eléctricos. El níquel se usa también como recubrimiento de otros metales, usualmente como capa protectora en componentes electrónicos. Diversos compuestos de níquel son usados como pigmentos (Nieminen et al., 2007) y en la coloración de cerámicas (Sarkar, 2002). Los usos principales del níquel y de sus aleaciones se ilustran en las figuras 1 y 2.

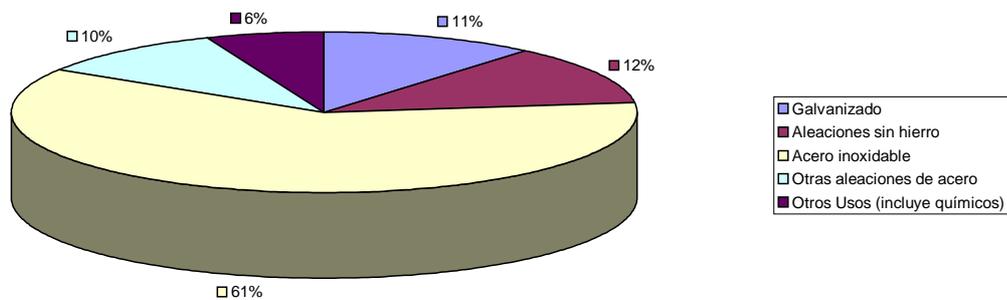


Figura 1. Usos principales del níquel

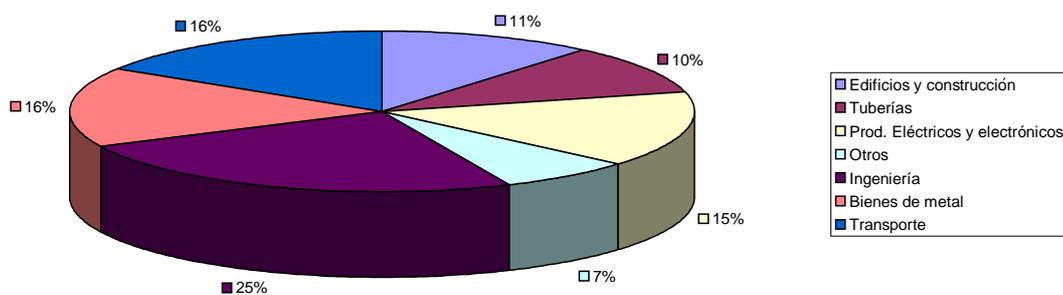


Figura 2. Usos de las aleaciones del níquel

1.4. El níquel en el medio ambiente

1.4.1 Aire

El níquel que se encuentra en el aire proviene principalmente de fuentes antropogénicas, tales como de la quema de combustibles, del refinamiento del metal, de la combustión de la basura y del carbón, así como de la producción de acero inoxidable y de otras aleaciones metálicas (ATSDR, 1993). Estas actividades, en conjunto, liberan a la atmósfera aproximadamente 56 millones de kilogramos de níquel al año. Por otra parte, las fuentes naturales de níquel en la atmósfera son el polvo suspendido en el aire, las emisiones de los volcanes y los incendios, los cuales liberan aproximadamente 8.5 millones de kilogramos del metal cada año (ATSDR, 1997).

El metal también puede ser liberado a la atmósfera en forma de un compuesto químico gaseoso, el tetracarbonilo de níquel, el cual es soluble en agua (solubilidad máxima de 180 mg/L), y puede ser arrastrado al suelo y a los cuerpos de agua mediante la precipitación pluvial (ATSDR, 1997).

1.4.2 Agua

El níquel que se encuentra en aguas superficiales proviene de la precipitación pluvial de partículas suspendidas en la atmósfera y por lixiviación. La concentración natural de níquel en ríos y lagos es muy baja, generalmente menor a 10 ppb (ATSDR, 1997). Sin embargo, las descargas de aguas residuales domésticas y de diversas industrias en los cuerpos de agua han incrementado significativamente su concentración en esos ecosistemas.

El níquel es uno de los metales pesados más móviles en los ecosistemas acuáticos. El transporte de este metal en estos ecosistemas es controlado en gran parte por la capacidad que tienen varios adsorbentes para retenerlo. En ambientes reductores se puede formar sulfuro de níquel, el cual es insoluble en agua (ATSDR, 1997; US Environmental Protection Agency, 1995).

1.4.3 Suelo

En promedio, el níquel constituye el 0.0086% de la corteza terrestre (ATSDR, 1993). La concentración de níquel en el suelo varía de acuerdo al lugar geográfico y a la actividad industrial desarrollada, con concentraciones típicas de 4 a 80 ppm (ATSDR, 1997). Las principales fuentes de emisión de níquel al suelo comprenden las cenizas de carbón, los

desechos de las industrias metalúrgicas, la deposición atmosférica, los desechos urbanos y los lodos de las aguas residuales (ATSDR, 1993). Algunos residuos sólidos peligrosos frecuentemente poseen elevadas concentraciones de níquel (ATSDR, 1993; Nieboer y Nriagu, 1992). Las concentraciones más altas de este metal (hasta 9000 ppm) se han encontrado en suelos cercanos a industrias donde se extrae el metal.

El níquel se puede encontrar también en minerales en forma de sulfuros, antimoniuros, óxidos o silicatos, principalmente en la calcopirita, nicolita y milerita. El carbonato de níquel, encontrado en el mineral zaratita, es un potencial contaminante atmosférico y de aguas superficiales.

1.5 Vías de exposición del ser humano al níquel

En la población mundial, la ingestión de alimentos y bebidas representa la principal vía de exposición al níquel. Se estima que, en promedio, en la dieta diaria se ingieren entre 70 y 300 μg del metal (Dabeka y McKenzie, 1995). Los alimentos que típicamente contienen concentraciones altas (mayores a 1 ppm) pero aceptables de níquel incluyen a la avena, las legumbres deshidratadas, las avellanas, el cacao, la soya y sus productos (Barceloux, 1999). Las almejas y ostiones, dependiendo del área donde hayan sido capturados, también pueden contener concentraciones altas del metal (ATSDR, 1993). La preparación de alimentos en utensilios de acero inoxidable puede añadir a la dieta cerca de 0.1 mg de níquel por día (Kuligowski y Halperin, 1992). Las concentraciones promedio de níquel en el agua potable son de 2 ppb y usualmente son menores a 20 ppb (ATSDR, 1997). Los niveles altos del metal en el agua potable se deben principalmente a la corrosión de válvulas, tuberías y de grifos elaborados con aleaciones que contienen níquel (ATSDR, 1993).

En promedio, los individuos de la población en general inhalan de 0.1 a 1.0 μg de níquel/día. Se estima que la cantidad más alta de níquel inhalado por la población en general es de 18 μg /día (Smialowicz et al., 1998).

La exposición al níquel también ocurre al fumar tabaco. Los cigarrillos, en promedio, contienen de 1 a 3 μg del metal, y en la inhalación de un solo cigarrillo se aspira de 0 a 0.51 μg de níquel (ATSDR, 2000). Fumar un paquete de cigarrillos implica inhalar de 2 a 12 μg de níquel (ATSDR, 2000). La exposición ocupacional (en los lugares de trabajo) al níquel ocurre por la inhalación de aerosoles, polvos y humos.

Los seres humanos también se ven expuestos al metal a través del contacto de la piel con acero inoxidable, monedas, cierres y joyería, así como por la exposición a polvos, aerosoles y soluciones líquidas que contengan níquel (ATSDR, 1993). Se ha reportado que los jabones también pueden contener el metal, si fueron hidrogenados con catalizadores de níquel (Sarkar, 2002).

Las aleaciones de níquel utilizadas en prótesis dentales, clips, pines y los tornillos empleados para unir huesos fracturados, liberan pequeñas cantidades del metal en el tejido que los rodea y en el fluido extracelular (Smialowicz et al., 1998; Uo et al., 1999). El níquel también puede ser absorbido de soluciones utilizadas durante la diálisis y de soluciones intravenosas. Las soluciones empleadas para la diálisis comúnmente contienen 1 µg de Ni/L pero se ha reportado que pueden llegar a contener 250 µg Ni/L (Webster et al., 1980). Asimismo, se ha informado que las soluciones intravenosas que contienen albúmina pueden contener hasta 222 µg Ni/L (ATSDR, 1997).

1.6 Papel biológico del níquel

1.6.1 Plantas y microorganismos

Algunos metales pesados, como el cobre, níquel y zinc, son elementos traza necesarios para algunas cianobacterias y plantas. Sin embargo, también pueden ser tóxicos a ciertas concentraciones, inhibiendo principalmente la fotosíntesis y, consecuentemente, el crecimiento.

Se han descubierto seis enzimas que contienen níquel, y a éstas se les conoce como “metaloenzimas de níquel”. En dos de estas enzimas, la ureasa y la glioxalasa bacteriana HI (GlsI), la catálisis no depende de la reducción química del níquel en el sitio activo. En las otras enzimas [níquel superóxido dismutasa (NiSOD), hidrogenasa, deshidrogenasa de monóxido de carbono (CodH) y la metil coenzima M reductasa (MCR)], la reducción química del metal juega un papel importante, lo que parece indicar que el níquel forma parte del sitio activo de la enzima (Sarkar, 2002; Kasprzak y Salnikow, 2007).

Helicobacter pylori, la bacteria que causa úlcera péptica en los seres humanos, requiere de ureasa para producir suficiente amonio para neutralizar el jugo gástrico, y así permitir la colonización bacteriana de la mucosa gástrica. Esta bacteria necesita de los iones Ni^{2+} y tiene un transportador especializado para este propósito, que es altamente afín al metal (Fulkerson et al., 1998). El níquel está también presente en bacterias metanogénicas (Kasprzak y Salnikow, 2007).

1.6.2. Humanos y animales

Se cree que el níquel es un elemento esencial para las ratas, pollos, cerdos, cabras y ovejas (Sarkar, 2002; Anke et al., 1974). Sin embargo, en algunos estudios de nutrición realizados con animales, los resultados variaron considerablemente, por lo que es muy difícil establecer si el níquel juega un papel importante en los procesos fisiológicos de los animales.

Hasta la fecha, no hay evidencia alguna de que el níquel sea esencial para los seres humanos, ni tampoco se ha identificado un estado de deficiencia del mismo. No se han establecido estándares de nutrición para el níquel; sin embargo, se ha propuesto una “dosis diaria aceptable” de 100 μg (Fulkerson et al., 1998; US Environmental Protection Agency, 1995).

1.7 Toxicidad del níquel

1.7.1 Toxicidad en animales

Los síntomas de la toxicidad del níquel en animales, ya sea por vía oral, inhalación o cutánea, son virtualmente los mismos que para los seres humanos. Las diferencias en las actividades tóxicas observadas dependen del modo de exposición, dosis, absorción, transporte, distribución, retención y de la capacidad de reaccionar con objetivos celulares y moleculares específicos. Estos factores dependen tanto de la solubilidad, la estructura y el tamaño de partícula, así como de la actividad de óxido-reducción de diversas formas del níquel. Utilizar animales de experimentación permite conocer la importancia de todos estos factores (Kasprzak y Salnikow, 2007).

En ratas, a las que se les impregnó la piel con sales de níquel, se observó que el metal fue retenido en la dermis. Asimismo, se han encontrado lesiones hepáticas después de la exposición dérmica, entre las que se incluyen la lipoperoxidación, inflamación local y

degeneración hidrópica, así como lesiones testiculares, lo que indica la posibilidad de una distribución sistémica (Kasprzak y Salnikow, 2007).

En estudios reproductivos con ratas se ha observado que la exposición al níquel ocasiona principalmente los siguientes efectos: disminución del peso corporal, incremento en el número de crías, disminución en el peso de las crías y, en su caso, la muerte, cuando la exposición al níquel ha sido muy alta. También se ha encontrado que el níquel cruza la barrera placentaria, se acumula en los embriones y los fetos, e incrementa, en consecuencia, su malformación (Kasprzak y Salnikow, 2007).

Además, se ha documentado que los compuestos de níquel pueden ser carcinogénicos para los animales, incluyendo a las ratas, ratones, cerdos de guinea, conejos y gatos (Nieboer y Nriagu, 1992). La potencia carcinogénica parece ser inversamente proporcional a la solubilidad de los compuestos de níquel en agua. Los compuestos de níquel que son escasamente solubles en agua, a 37 °C, son: el polvo de níquel, sulfuro de níquel, carbonato de níquel, óxido de níquel, carbonilo de níquel y el bis-dimetilglioxima de níquel divalente. Las lesiones que se desarrollan en diferentes tejidos del cuerpo, después de la inyección de compuestos insolubles de níquel, son principalmente histocitomas fibrosos malignos (Lumb y Sunderman et al., 1986).

La relación entre la inhalación de níquel, en forma de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, y el cáncer pulmonar ha sido objeto de una gran cantidad de investigaciones (Nieboer y Nriagu, 1992). Estos estudios establecen que se puede desarrollar cáncer pulmonar en ratas con una sola exposición del animal a una alta concentración de carbonilo de níquel, así como con repetidas inhalaciones durante un año, empleando concentraciones del compuesto inferiores a la letal. Es notorio que la aparición del cáncer se observó hasta dos años después de la exposición inicial. Las lesiones que se desarrollaron en las ratas después de las inhalaciones del tetracarbonilo de níquel, incluyeron los tipos comunes de cáncer de pulmón, es decir: carcinoma de células escamosas, adenocarcinoma y carcinoma anaplásico. Estos tumores se asemejan mucho a los encontrados en los trabajadores de las refinerías de níquel (Sarkar, 2002).

1.7.2 Toxicidad en plantas

Las altas concentraciones de níquel inhiben el metabolismo de las plantas, provocando varios efectos que dependen del tipo de planta afectada y de las condiciones ambientales

durante el estrés. Las concentraciones tóxicas varían de 0.5 a 300 mg L⁻¹, dependiendo de la planta en cuestión (Nieminen et al., 2007). Se consideran fitotóxicas concentraciones iguales o superiores a 100 ppm de níquel. Para la carófito *Nitellopsis*, por ejemplo, se encontró una DL₅₀ de 290 µM (17 ppm) en 4 días. Para la planta macrófito *Elodea*, se reportó una concentración letal de 200 µM (11.7 ppm) durante 7 días (Küpper y Kroneck, 2007).

Generalmente suelen darse cambios sutiles en la fisiología celular de las plantas, pero que no dejan de ser significativos para su supervivencia en el ambiente natural, a concentraciones mucho más bajas de níquel. Por ejemplo, se observó la ruptura de colonias desde 5 µM (0.29 ppm) de Ni²⁺ en la planta acuática flotante denominada *Lemna*, a las 6 horas de exposición. Asimismo, en una cepa particularmente sensible de *Silene paradoxa*, que crece en un cultivo de arena con una solución de nutrientes, se observó una disminución del 15% en el crecimiento de la raíz a 2.5 µM (0.149 ppm) de Ni²⁺ (Küpper y Kroneck, 2007).

Para las plantas terrestres más grandes, las raíces son usualmente el primer blanco para cualquier daño inducido por metales pesados, dado que ellas están en contacto directo con el suelo, el cual contiene la solución con el metal. Casi toda la captación del metal pesado ocurre a través de este órgano. La inhibición de las funciones de la raíz por metales pesados se ha observado en un alcance de concentración ambientalmente posible. Gajewska y Sklodowska (2005), encontraron una disminución significativa en el crecimiento de la raíz (como peso y altura de la planta viva de chícharo) empezando a 10 µM (0.58 ppm) de níquel. Pandolfini et al. (1992), detectaron peroxidación lipídica en la raíz de *Triticum* a los 20 µM (1.16 ppm) del metal. Demchenko et al. (2005), observaron inhibición del desarrollo de la raíz sólo hasta 100 µM, cuando la elongación de las células disminuyó y posteriormente la división celular se detuvo. Pero 1 µM de níquel (0.058 ppm), en el mismo experimento, ya ocasionó cambios sutiles en la morfología de la rizodermis; tal relevancia permaneció sin aclararse. A nivel de raíz, las concentraciones de níquel en el bajo intervalo micromolar (medido con la solución de nutrientes en un cultivo de arena) pueden también inhibir la captación de otros elementos químicos, tales como el cobre y el hierro. Esto puede deberse a la competencia que se presenta a través de proteínas transportadoras (Küpper y Kroneck, 2007).

Concentraciones de níquel de 15 a 94 ppm reducen los rendimientos de las cosechas de lechuga, rábano y de otros productos agrícolas (Sarkar, 2002). En algunas partes del mundo, la concentración de níquel del suelo es tan alta que evita el crecimiento de las plantas. Por

ejemplo, en Port Colborne, Ontario, Canadá, hay áreas donde dicho metal ha destruido parte de la vegetación y sólo hay zonas de terracería (Environmental Defense, 2006).

En las plantas, el níquel ocasiona deficiencia de hierro, clorosis y necrosis foliar. Así, el exceso de níquel afecta la absorción de los nutrientes por la raíz, el desarrollo de ésta y su metabolismo; asimismo, inhibe la fotosíntesis y la transpiración. El níquel puede reemplazar al cobalto y a otros metales localizados en los sitios activos de las metaloenzimas, con lo que se inhibe su actividad enzimática. También reduce el crecimiento de las raíces y tallos, ocasionando una pobre ramificación y deformación de varias partes de las plantas, disminuye la producción de materia vegetal, da origen a flores con forma anormal e inhibe la germinación.

1.7.3 Toxicidad en los seres humanos

Los peligros de la exposición de los seres humanos al níquel se reconocieron por primera vez en la época del Renacimiento. Agricola (1490-1555) se refirió a los efectos tóxicos que ocasionaban las minas de “Kupffer-nickel” sobre los pulmones de los trabajadores del área de Schneeberg, en Alemania.

Los primeros estudios experimentales de la toxicidad del níquel en animales se atribuyen a Gmelin (1826) y Stuart (1884). Las investigaciones clínicas, epidemiológicas y experimentales aumentaron rápidamente después de que el carbonilo de níquel fuera descubierto por Mond en 1889, y fuera utilizado en la metalurgia, exponiendo a centenares de trabajadores a un compuesto altamente tóxico. Los trastornos respiratorios agudos o la muerte, provocados por la inhalación del carbonilo del níquel, fue prevenida al poco tiempo tomando medidas técnicas adecuadas; sin embargo, los efectos nocivos, tales como la dermatitis y el cáncer de las vías respiratorias, resultantes de exposiciones crónicas en bajas dosis, continúan todavía como problemas de salud. Para resolverlos ha sido necesario corroborar tanto el reconocimiento completo de todos los síntomas, como el estudio de los mecanismos de su toxicidad (Kasprzak y Salnikow, 2007).

Dosis orales inferiores a 1 g de las sales solubles de níquel en agua (223 mg como níquel divalente), pueden inducir náuseas, bajo pulso cardíaco y disminución de la temperatura corporal. Dosis mayores originan gastritis hemorrágica, congestión pulmonar, taquicardia, eventualmente causan fallo cardíaco, y pueden ser fatales (Kasprzak y Salnikow, 2007).

Sunderman et al. (1986), reportaron un accidente en un negocio de galvanización que implicaba a 32 trabajadores que bebieron agua contaminada con sulfato y cloruro de níquel. Veinte trabajadores desarrollaron náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea, vértigos, debilidad, dolor de cabeza, tos y dificultad respiratoria que persistió por 2 días; las dosis de níquel variaron desde 0.5 a 2.5 g por persona. Todas las víctimas se recuperaron en un lapso de ocho días sin secuelas evidentes (Sunderman et al., 1986). La carcinogenicidad del níquel ha sido mucho más estudiada que la causada por cualquier otro elemento (Nieboer y Nriagu, 1992).

El asma, la fiebre causada por inhalar partículas del metal y el síndrome de Loffler son signos indicativos de la capacidad del níquel de atacar el sistema inmunológico. Otras afecciones incluyen conjuntivitis, estomatitis y reacciones inflamatorias alrededor de los implantes o accesorios de ortodoncia, hechos precisamente de aleaciones con níquel. El caso más frecuente es la dermatitis alérgica de contacto. El níquel es uno de los alérgenos humanos más potentes.

Aunque la principal exposición de la piel con el metal sea por causas ocupacionales, la sensibilización al níquel se da con frecuencia debido a los contactos no ocupacionales con joyería que contenga níquel, como: pulseras, relojes, prótesis dentales y dispositivos quirúrgicos internos (Kasprzak y Salnikow, 2007). Aproximadamente el 10% de las mujeres y el 2% de los hombres de la población mundial son altamente sensibles al níquel (ATSDR, 1997; EPA, 2002; Environmental Defense, 2006). Las mujeres son más susceptibles que los hombres a presentar problemas dérmicos ocasionados por el níquel, debido a que utilizan con más frecuencia piezas de joyería y otros accesorios metálicos (ATSDR, 1997; Kasprzak y Salnikow, 2007). Los síntomas pueden persistir por meses, después del contacto con el níquel, como resultado del acomplejamiento del níquel con la queratina (Kasprzak y Salnikow, 2007).

El níquel afecta seriamente el sistema respiratorio. Se ha encontrado una alta incidencia de muertes ocasionadas por enfermedades respiratorias debido a la exposición a concentraciones superiores a 0.04 mg de óxido de níquel o de níquel metálico/m³. El níquel también puede causar asma, como resultado de una irritación primaria o como una respuesta alérgica. Los efectos más serios del níquel sobre la salud ocurren cuando se inhala de manera crónica, ya sea en forma de partículas finas o con el humo de combustión,

ya que existe el riesgo latente de padecer algún tipo de cáncer respiratorio, como: pulmonar, nasal o de garganta (Sarkar, 2002).

Las exposiciones tanto al óxido como al sulfuro de níquel, consistentemente se han asociado con el cáncer de pulmón y nasofaríngeo de los trabajadores de las refinerías del metal, en varias partes del mundo, tales como en Wales, Gran Bretaña (Sarkar, 2002); Canadá (Environmental Defense, 2006; Roberts et al., 1989), Noruega y los Estados Unidos de América (Sarkar, 2002; Sprol, 2005). El Comité Internacional de Carcinogénesis del Hombre por el Níquel, ICNCM (por sus siglas en inglés), ha concluido que el hecho de que los trabajadores de las refinerías padezcan cáncer respiratorio se atribuye al contacto con el óxido y el sulfuro de níquel. Además, se encontró que el níquel en forma soluble también puede ocasionar estos tipos de cáncer. Consecuentemente, las formas solubles e insolubles del níquel están clasificadas en el grupo I de carcinógenos humanos (Sarkar, 2002).

1.8 Lugares contaminados con níquel

El escaso control en la generación de residuos que contienen níquel ha provocado la contaminación del agua, suelo y aire en varias partes del mundo. En México, la información sobre la contaminación ocasionada por el metal es prácticamente nula, a pesar de que existe el “Programa para la identificación y evaluación de sitios contaminados por materiales y residuos peligrosos”, de la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas (SEMARNAT, 2005). Sin embargo, se ha reportado que algunos lugares han sido contaminados con el metal por el uso de agua de riego procedente de la Ciudad de México, la cual se ha utilizado para irrigar cultivos en el Valle del Mezquital, en el estado de Hidalgo (Vázquez et al., 2001).

En la tabla 1 se muestran algunos lugares, alrededor del mundo, donde se han reportado serios problemas de salud pública y/o daños al medio ambiente ocasionados por el níquel.

Tabla 1. Lugares contaminados con níquel.

Localización	Fuente de la contaminación	Medio contaminado	Concentración de níquel	Referencia
Port Colborne, Ontario, Canadá.	Refinería de níquel	Aguas superficiales, espacios abiertos en escuelas y casas	> 17000 ppm en aguas superficiales	Environmental Defense, 2006; Sarkar, 2002
Port Colborne, Ontario, Canadá	Refinería de níquel	Suelo	2900 ppm cerca del horno fundidor. Más de 200 ppm en un área cercana de 29 km ²	Küpper y Kroneck, 2007
Clydach, Inglaterra	International Nickel Company (INCO) (refinería)	En el aire, como polvo en suspensión	37.4% en peso de níquel	Environmental Defense, 2006
Sudbury, Ontario, Canadá	Mina INCO	Agua superficial, lago Ontario, suelos y aire	Hasta 4000 ppm en el Lago Ontario	Sprol, 2005
Wales, Inglaterra	Mina de níquel	En el aire y acuíferos	No reportado	Sarkar, 2002

1.9 Normatividad ambiental

Ante los hechos que demuestran que la industria extractora y transformadora del níquel introduce grandes cantidades del metal al medio ambiente, las dependencias gubernamentales han establecido lineamientos para obligar a estos sectores industriales a mejorar sus procesos de manufactura, así como para realizar el tratamiento y disposición correcta de sus desechos tóxicos. Por otra parte, se trata de evitar el contacto del ser humano y del medio ambiente con los compuestos del níquel al restringir los niveles del metal en el agua. La tabla 2 muestra las reglamentaciones vigentes para el níquel.

Tabla 2. Algunas regulaciones vigentes en relación al níquel

Descripción	Valores	Referencia
MÉXICO		
AGUA		
Límite máximo para descarga de aguas residuales a sistemas de alcantarillado	(promedio mensual) 4 mg/L	NOM-002-ECOL-1996
Límite máximo para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (ríos)	(promedio mensual)	NOM-001-ECOL-1996
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso en riego agrícola ➤ Uso público urbano ➤ Protección de la vida acuática 	2 mg/L 2 mg/L 2 mg/L	
Límite máximo para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (embalses naturales y artificiales)	(promedio mensual)	NOM-001-ECOL-1996
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso en riego agrícola ➤ Uso público urbano 	2 mg/L 2 mg/L	
Límite máximo para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (aguas costeras)	(promedio mensual)	NOM-001-ECOL-1996
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso en riego agrícola ➤ Uso público urbano 	2 mg/L 2 mg/L	
SUELO		
Límite máximo para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (suelo)	(promedio mensual)	NOM-001-ECOL-1996
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Uso en riego agrícola ➤ Humedales naturales 	2 mg/L 2 mg/L	
E.U.A.		
AGUA		
Nivel de níquel recomendado para el agua potable	No hay límite legal 0.1 mg/L	US Environmental Protection Agency, 1995; EPA, 2002
Concentración máxima en agua dulce	470 µg/L	Kegley et al., 2006
Concentración máxima en aguas salobres	74 µg/L	Kegley et al., 2006

2. Antecedentes

2.1 Métodos físicos y fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados

Tradicionalmente, los tratamientos fisicoquímicos han sido los más utilizados para la recuperación y/o remoción de metales pesados de las aguas residuales, así como para la recuperación de sitios contaminados. Un tren de tratamiento de aguas residuales industriales altamente contaminadas con metales pesados puede abarcar un proceso principal que remueva gran cantidad de éstos, y un proceso posterior, de refinado o pulido, que elimine casi por completo los metales remanentes en el efluente industrial. En general, estas tecnologías son muy caras y/o ineficientes en la remoción de los metales, especialmente cuando estos últimos están presentes en concentraciones inferiores a 100 ppm (Cushnie, 1985).

Los tratamientos fisicoquímicos convencionales para la remoción de metales pesados de efluentes industriales, tales como la precipitación y coagulación, generan altos gastos al usuario debido al requerimiento de agentes químicos activos que no pueden ser reutilizados en las posteriores etapas del proceso de depuración, y por el tratamiento que se le debe aplicar al lodo tóxico resultante de la reacción, el cual es difícil de desaguar y disponer. La adición de un electrolito natural o sintético puede ser necesaria para que se lleve a cabo la precipitación de los metales pesados. Sin embargo, la introducción de compuestos químicos incrementa la conductividad/salinidad del agua a través de la producción de sulfatos y de cloruros solubles. Se ha encontrado que la eficiencia de remoción de metales de estas técnicas no es suficiente para cumplir con las normas ambientales establecidas (Noll et al., 1991).

Dentro de los procesos de pulido (métodos no convencionales), las operaciones con membranas (ósmosis inversa) no son una opción viable para la mayoría de las plantas de tratamiento de efluentes, ya que las membranas son costosas, no resisten ciertos tipos de compuestos químicos y de valores de pH, son susceptibles a deteriorarse química y/o biológicamente, su vida media de operación es corta y los costos de operación y de mantenimiento son elevados. Las resinas de intercambio iónico, cuyo costo está asociado al precio del petróleo, son demasiado caras para las plantas de procesamiento pequeñas, son vulnerables a la oxidación por compuestos químicos, son afectadas por la presencia de iones

magnesio o calcio en solución, y se ensucian con precipitados y materia orgánica (Noll et al., 1991).

2.2. Procesos biotecnológicos para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados

A lo largo de su evolución biológica, los microorganismos han desarrollado diferentes propiedades para enfrentar la presencia de metales tóxicos en su medio ambiente. Estas propiedades han sido utilizadas en distintos procesos biotecnológicos para la recuperación de metales preciosos y radioactivos, así como para el tratamiento de aguas y suelos contaminados con metales tóxicos. Algunos de estos procesos se basan en la interacción del metal con los componentes de las estructuras del organismo, y otros están directamente relacionados con el metabolismo celular.

2.2.1. Remoción de metales por procesos asociados al metabolismo celular

Algunos de los procesos biológicos de remoción de metales pesados, asociados al metabolismo celular, son la bioacumulación, la oxidación o reducción del metal, y la precipitación extracelular de complejos metálicos insolubles. La bioacumulación se refiere al transporte activo (requiere de energía metabólica) y a la deposición de las especies químicas (por ejemplo, de los metales) en las células, proceso que está mediado metabólicamente; es decir, la bioacumulación está directamente relacionada con la actividad biológica de las células vivas. Es muy difícil evaluar cuantitativamente la bioacumulación porque el transporte de las especies químicas puede operar en los dos sentidos, hacia el interior y el exterior de las células, a través de la pared y de las membranas celulares, incluyendo el transporte a través de algunos organelos (por ejemplo, de las vacuolas) que sirven como sitios de depósito o de almacenamiento en el interior de las células (Volesky, 2003).

En lo concerniente al proceso de reducción u oxidación biológica, se modifica el estado de valencia del metal, proceso que generalmente resulta en una especie química menos tóxica que la original. La formación de complejos metálicos insolubles se lleva a cabo mediante la captura del metal por diversos compuestos metabólicos extracelulares producidos por las células viables, tales como carbohidratos y proteínas (Cervantes et al., 2000). Algunos investigadores consideran que la retención de los metales por estos compuestos es un tipo de bioacumulación (Volesky, 2003).

El uso de plantas para la remoción de metales pesados y de otro tipo de contaminantes del suelo y de aguas contaminadas recibe el nombre de fitorremediación. La gran ventaja de este proceso es que, debido a su tamaño, las plantas pueden ser fácilmente manipuladas (Cervantes et al., 2000); sin embargo, la velocidad de remoción de los metales es menor que la alcanzada con microorganismos.

2.2.2 Remoción de metales utilizando material biológico inactivo

El principal proceso de remoción de metales tóxicos que está asociado con la composición química celular, es la biosorción. Esta implica la retención pasiva de los metales (adsorbatos) presentes en soluciones acuosas, mediante el uso de materiales biológicos no vivos o no activos metabólicamente, a los que se les denomina “biosorbentes” (Volesky, 2003). La biosorción se debe a ciertos grupos funcionales presentes en la estructura del biosorbente, los cuales interactúan con el metal y lo inmovilizan a través de diversos mecanismos.

La biosorción presenta algunas ventajas en comparación con los procesos asociados al metabolismo celular, tales como (Schiewer y Volesky, 2000):

- i) Se evitan los problemas de toxicidad del metal,
- ii) No se requieren nutrimentos para el crecimiento de los organismos,
- iii) Es un proceso mucho más rápido,
- iv) El biosorbente puede ser el subproducto de alguna actividad industrial y, por lo tanto, ser de bajo costo; y, además,
- v) Existe la posibilidad de recuperar el metal sin la destrucción del material biológico

En la actualidad, se considera que la biosorción es una tecnología potencial para la destoxificación y recuperación de metales pesados de aguas residuales (Volesky y Holan, 1995). Los biosorbentes pueden ser subproductos de los procesos de fermentación a gran escala (bacterias, hongos y levaduras), biomasa producida en grandes cantidades (por ejemplo, algas), subproductos agroindustriales, forestales o pesqueros. En todos los biosorbentes, la pared celular presenta fundamentalmente un carácter aniónico, lo cual se debe a la presencia de los grupos funcionales: carboxilo, hidroxilo, sulfuro y/o fosfato; las cargas presentes en estos grupos son particularmente importantes en la sorción de cationes (Volesky, 2003).

2.3. Remoción de níquel por procesos biotecnológicos

2.3.1. Procesos asociados al metabolismo celular

La remoción de níquel ha sido reportada en células vivas, tales como:

- *Chlorella vulgaris* (Wang y Wood, 1984),
- *Saccharomyces cerevisiae* (Brady et al., 1994), entre otras.

2.3.2. Proceso asociado a la estructura química de los materiales biológicos inactivos

Se han realizado diversos estudios de remoción de níquel empleando como biosorbente a la biomasa muerta de bacterias, hongos filamentosos y algas. En contraste, la información sobre biosorción del metal por subproductos agroindustriales, forestales o pesqueros es escasa.

Los biosorbentes pueden ser sometidos a tratamientos térmicos, ácidos o alcalinos para aumentar su capacidad de remoción de metales (Park et al., 2005); con el mismo fin se ha realizado la modificación de los materiales, introduciendo a su estructura química determinados grupos funcionales (Schiewer y Volesky, 2000). Los valores de capacidad de remoción de níquel reportados para estos materiales difieren y son difíciles de comparar entre sí debido, principalmente, a las diferentes condiciones experimentales empleadas. Los trabajos reportan capacidades o eficiencias máximas de remoción de níquel divalente a valores de pH de 4.5 a 8. La biosorción de Ni(II) se ha explicado como un mecanismo de intercambio catiónico (Ozdemir et al., 2005).

3. Justificación

El uso extensivo del níquel para la fabricación de importantes productos requeridos por la sociedad actual ha provocado la contaminación del aire, suelo, agua superficial y agua freática. El níquel puede ocasionar cáncer, mutaciones, alergias y otros daños al ser humano; además, es tóxico para las plantas y animales. Con la finalidad de disminuir el problema de contaminación y los efectos tóxicos ocasionados por el níquel, diversas dependencias públicas limitan la concentración de este elemento químico en los efluentes industriales que van a ser descargados al medio ambiente. A pesar de estas reglamentaciones, muchas industrias continúan descargando sus efluentes sin darles un tratamiento previo por el alto costo que esto implica. Además, existen ecosistemas altamente contaminados con níquel divalente, los cuales ocasionan serios daños a los seres vivos y son fuentes potenciales de propagación del metal, por lo que se requiere su pronta remediación.

Las tecnologías convencionales usadas actualmente para la remoción de metales pesados son ineficientes, algunas pueden ser peligrosas, no garantizan remover los contaminantes hasta los niveles exigidos por las Normas Ambientales vigentes, y generan grandes cantidades de lodo químico tóxico; asimismo, los procesos de pulido son muy caros para las empresas, debido a los altos costos de los equipos, así como a los altos costos de operación y mantenimiento.

La biosorción es una alternativa potencial para el tratamiento de efluentes industriales, aguas superficiales y subterráneas contaminadas con metales tóxicos, por lo que en el presente trabajo se llevaron a cabo algunos estudios de remoción de níquel divalente, utilizando materiales biológicos inactivos como biosorbentes.

4. Hipótesis

La remoción eficiente del níquel divalente presente en soluciones acuosas será posible si se selecciona algún subproducto agroindustrial, forestal o pesquero con alta capacidad de biosorción del metal.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Seleccionar algún subproducto agroindustrial, forestal y/o pesquero que sea capaz de biosorber níquel divalente y caracterizar el proceso de sorción del metal.

5.2. Objetivos específicos

- Evaluar la capacidad de remoción de níquel divalente de diferentes materiales biológicos inactivos a distintos valores de pH, y seleccionar el que posea mayor capacidad.
- Determinar el efecto de distintos pretratamientos físicos y/o fisicoquímicos de bajo costo, aplicados al biosorbente seleccionado, sobre la remoción del metal.
- Evaluar la influencia de diversos factores ambientales (pH, concentración inicial del metal y el tiempo de contacto requerido para alcanzar el estado de equilibrio dinámico) sobre la remoción de níquel por el material seleccionado.
- Establecer los modelos matemáticos que describan la cinética de remoción y la isoterma de sorción de níquel divalente.

6. Desarrollo experimental

Para alcanzar los objetivos propuestos, en el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el siguiente desarrollo experimental (figura 3):

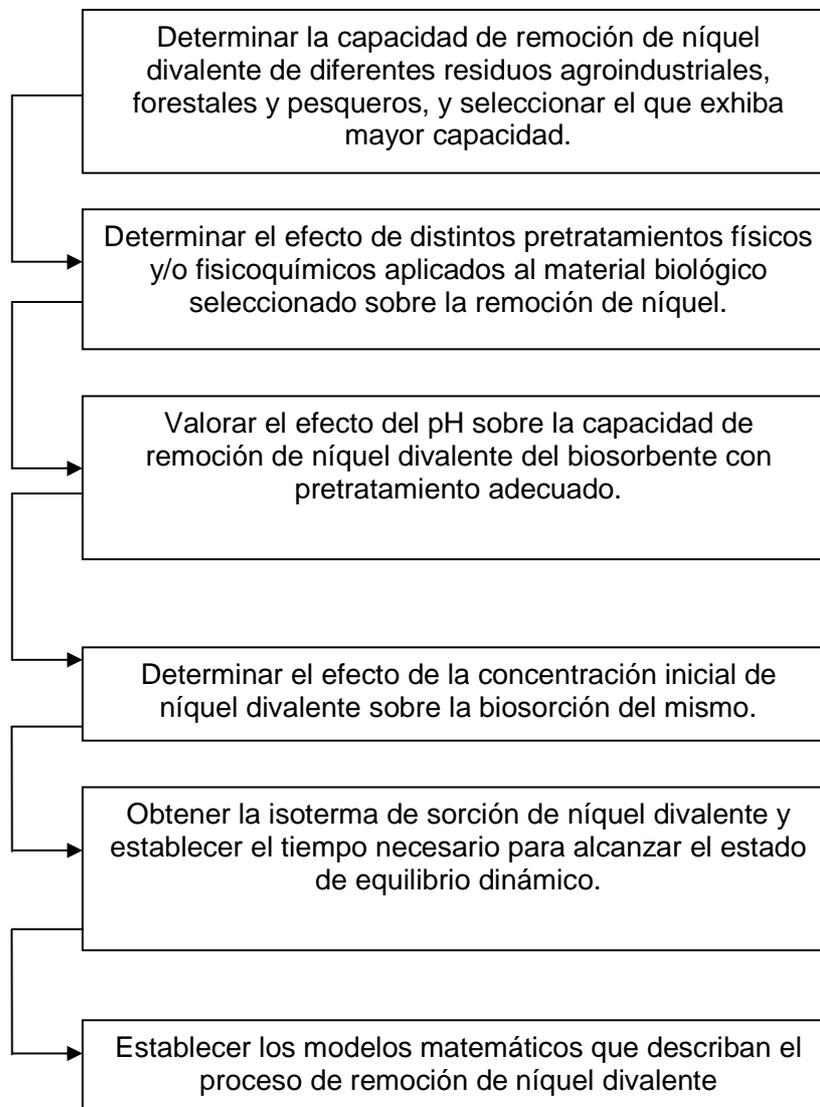


Figura 3. Desarrollo experimental.

7. Material y métodos

7.1 Materiales biológicos

Se evaluó la capacidad de 36 materiales biológicos para remover el níquel divalente presente en soluciones acuosas. Los materiales ensayados son residuos agroindustriales, forestales y pesqueros que fueron lavados, deshidratados, molidos y tamizados, para obtener partículas con un tamaño de aproximadamente 0.3-0.5 mm. En todos los experimentos realizados en este trabajo, se usó este tamaño de partícula.

7.2 Métodos experimentales

7.2.1 Selección de materiales biológicos inactivos más adecuados para la remoción de níquel divalente

Se realizaron estudios en sistemas por lote para determinar la capacidad de remoción de níquel de los distintos materiales ensayados (figura 4). Estos estudios se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer que contenían solución de sulfato de níquel hexahidratado con una concentración de 200 mg de Ni^{2+} /L y 1 g (peso seco) de material biológico/L. Para cada material biológico se ensayaron tres valores iniciales de pH (3, 5, 7) de la solución de níquel, los cuales se ajustaron con HCl y NaOH 0.1 N. Los matraces se mantuvieron en agitación constante a temperatura ambiente (25 °C) a 150 rpm. Se colectaron muestras a las 0 y 24 h de contacto, a las que se les determinó la concentración de níquel residual y el pH; las determinaciones se realizaron por duplicado. A partir de las concentraciones de níquel residual y de la concentración del material biológico, se estimaron las capacidades de remoción del metal.

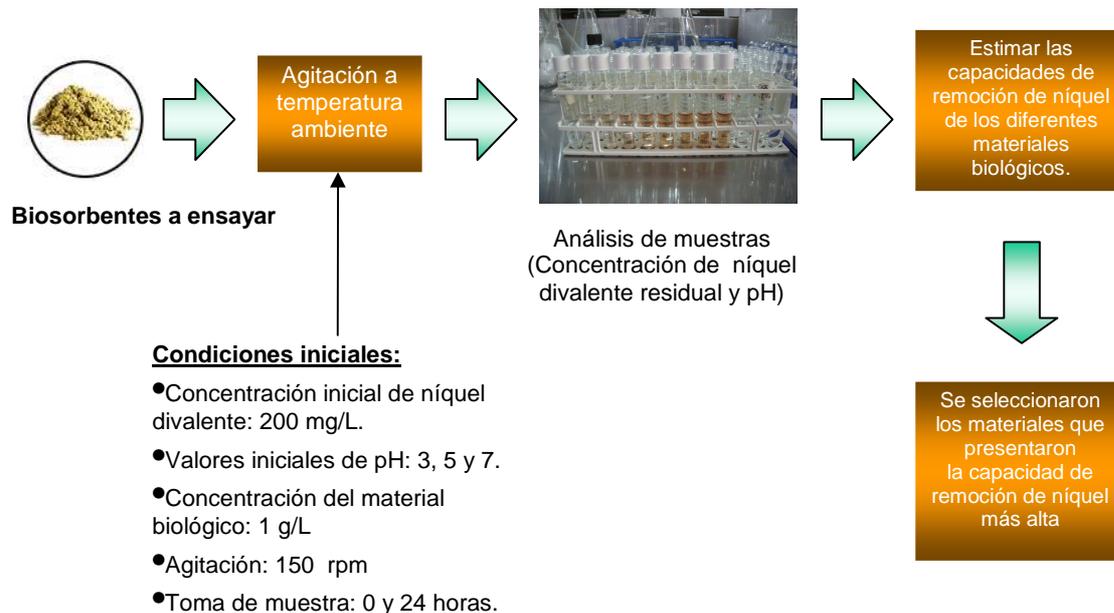


Figura 4. Metodología empleada para la preselección de los materiales biológicos inactivos más adecuados para la biosorción de níquel.

Los materiales que presentaron una alta capacidad de remoción de níquel bajo las condiciones ensayadas fueron preseleccionados y posteriormente se realizó la selección con base en su disponibilidad y/o costo.

La cabeza de camarón que se utilizó en los estudios posteriores a la selección del material biológico fue de distinta fuente a la que se usó en los estudios de selección; se recolectó como desecho en la central de abasto de la Ciudad de México y provenía de las costas de Tabasco, en forma de un lote.

7.2.2. Determinación del efecto de distintos pretratamientos aplicados al biosorbente seleccionado sobre la remoción de níquel divalente

Para acondicionar la materia prima, antes de los pretratamientos, se procedió a secarla en un horno eléctrico a 60 °C durante 36 horas. A continuación se disminuyó el tamaño de partícula por medio de un molino de laboratorio, posteriormente el material se tamizó y se obtuvieron partículas con un tamaño entre 0.3 y 0.5 mm.

Una vez acondicionado el material biológico seleccionado, éste se puso en contacto con agentes químicos a una concentración de 50 g/L. Los agentes químicos utilizados para el pretratamiento se eligieron con base en la naturaleza química del material y algunos de ellos han sido utilizados previamente para pretratar materiales con composición química semejante. El material se pretrató con HCl 0.1 N durante 6 h (Vijayaraghavan et al., 2005), HCl 1 N durante 6 h (Niu y Volesky, 2007), ácido acético 2 N durante 24 h (Tunali y Akar, 2006), NaOH 0.5 N a ebullición durante 15 min (Çabuk et al., 2005), NaOH 0.1 N durante 6 h, Na₂CO₃ 1 N durante 24 h, NaHCO₃ 1 N durante 24 h, NaOH 1 N durante 24 h, KOH 1 N durante 24 h, NH₄Cl 2 N durante 24 h y con acetona durante 24 h. A excepción del pretratamiento con NaOH 0.5 N a ebullición, los demás pretratamientos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Después de expuesto el material a los agentes químicos, se lavó exhaustivamente con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado no presentó cambio entre enjuagues. Inmediatamente después se decantó el agua de lavado y se secó el material biológico en una estufa eléctrica durante 12 horas a 60°C.

Posteriormente, se llevaron a cabo estudios para determinar el efecto del pretratamiento del biosorbente sobre la remoción de níquel divalente (figura 5). Las condiciones que se usaron para estos experimentos se describieron en la sección 7.2.1. Como control se usó el biosorbente al que no se le aplicó pretratamiento alguno. Asimismo, se utilizó un control libre de biosorbente. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

El biosorbente pretratado que presentó mayor capacidad y/o velocidad de remoción de níquel, se empleó en los estudios posteriores.

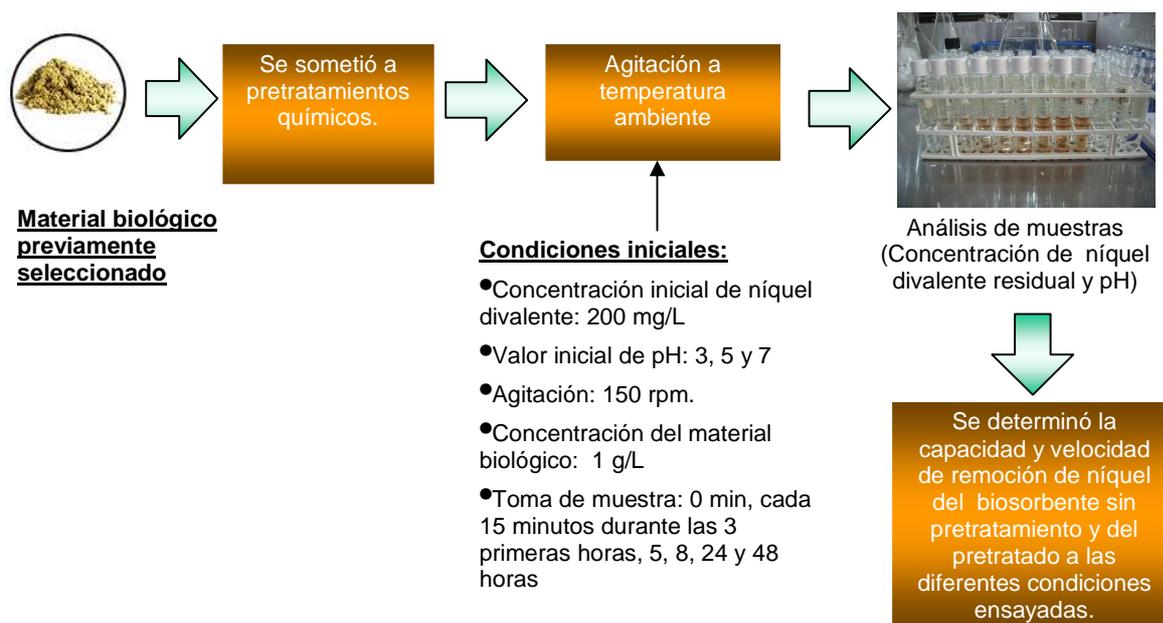


Figura 5. Metodología utilizada para determinar el efecto de distintos pretratamientos sobre la remoción de níquel divalente.

7.2.3. Determinación del efecto del pH sobre la remoción de níquel divalente

A continuación se procedió a evaluar el efecto del pH sobre la remoción de níquel. Estos experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera: 1) manteniendo constante el pH a lo largo de todo el experimento y 2) permitiendo que el pH variara durante la cinética.

Para determinar el efecto del pH variable sobre la remoción de níquel, se procedió a determinar la capacidad y velocidad de biosorción del metal, partiendo de valores iniciales de pH de 3, 4, 5, 6 y 7. En estos experimentos se utilizó la misma concentración de níquel y de biosorbente, así como también la misma temperatura y velocidad de agitación que para los ensayos antes descritos. La toma de muestra se hizo a intervalos de 15 minutos durante las 3 primeras horas, después a las 5, 8, 24 h y posteriormente cada 24 horas hasta las 120 horas de contacto. A cada muestra se le midió la concentración de níquel residual y el pH por triplicado (figura 6).

En la evaluación del efecto del pH constante, se procedió de la misma manera que para la determinación de la influencia del pH variable, con la diferencia de que durante el transcurso de los experimentos el pH se mantuvo constante, ajustándolo con HCl 0.1 N (figura 6).

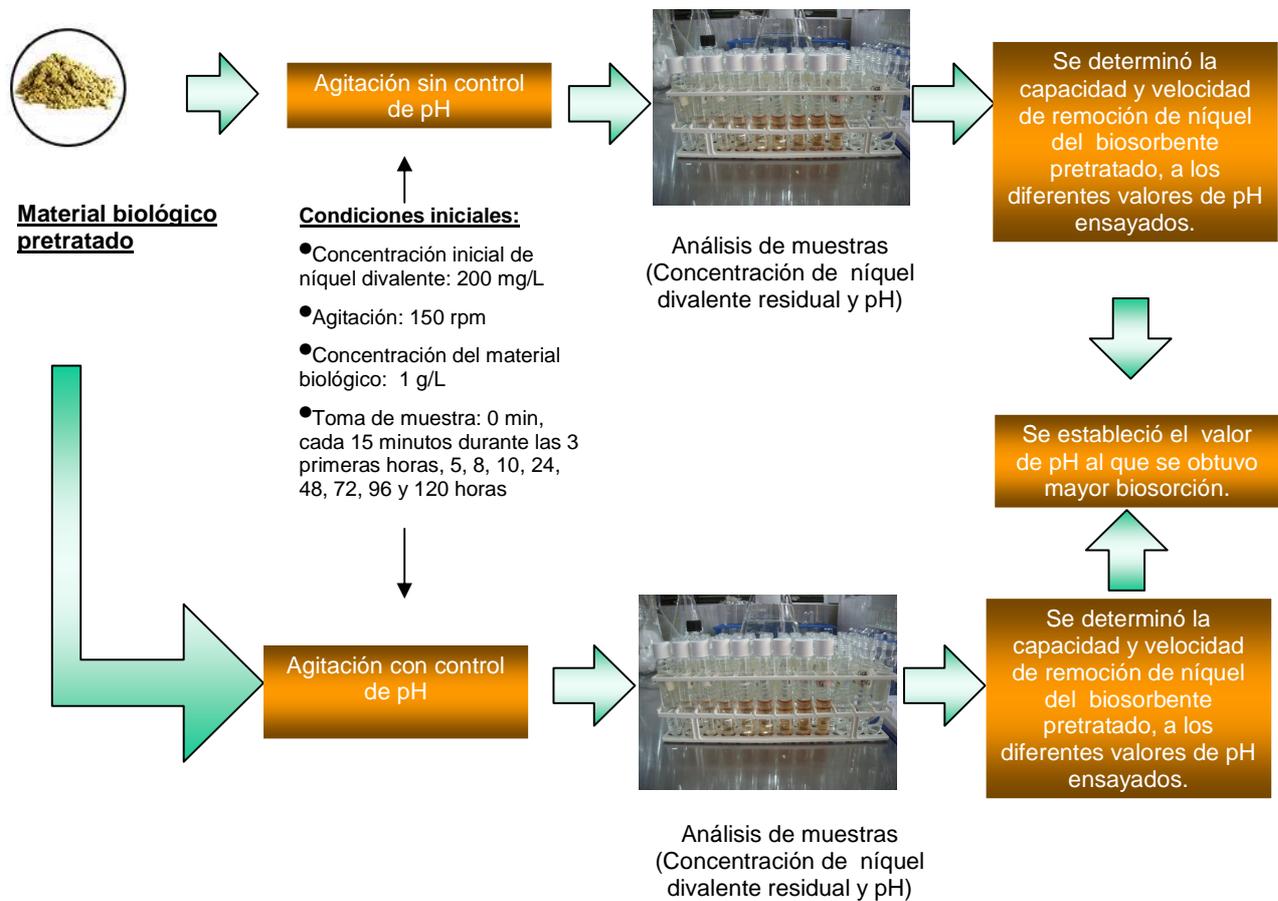


Figura 6. Metodología usada para determinar el efecto del pH sobre la remoción de níquel divalente.

7.2.4. Evaluación del efecto de la concentración inicial de níquel sobre la remoción del metal y obtención de la isoterma de sorción

Para la evaluación del efecto de la concentración de níquel sobre la capacidad y velocidad de biosorción del mismo, se realizaron experimentos de remoción del metal con el biosorbente sometido al pretratamiento adecuado, empleando soluciones de sulfato de níquel a diferentes concentraciones iniciales del metal (20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 y 300 mg/L) y ajustadas al pH más conveniente (figura 7). La toma de muestras se realizó cada 15 minutos durante las 3 primeras horas, después a las 5, 8, 10, 24 h y posteriormente cada 24 horas hasta las 168 horas de contacto. Se utilizó la misma concentración de biosorbente, velocidad de agitación y temperatura que en experimentos anteriores.

La determinación del estado de equilibrio dinámico se realizó tomando en cuenta que las capacidades de remoción y concentraciones de níquel residual no variaran más del 5 %. Con los datos de capacidad en el equilibrio se construyó la isoterma de sorción de níquel a la temperatura ensayada. Posteriormente se obtuvieron los modelos matemáticos que describieran el proceso de adsorción de níquel divalente y se estimaron las constantes involucradas en dichos modelos. Para esto último, se realizó el ajuste de algunos modelos de adsorción en equilibrio propuestos en la literatura (Langmuir, Freundlich, Reddlich-Peterson, Sips, Toth, Khan, etc.) a los datos obtenidos experimentalmente.

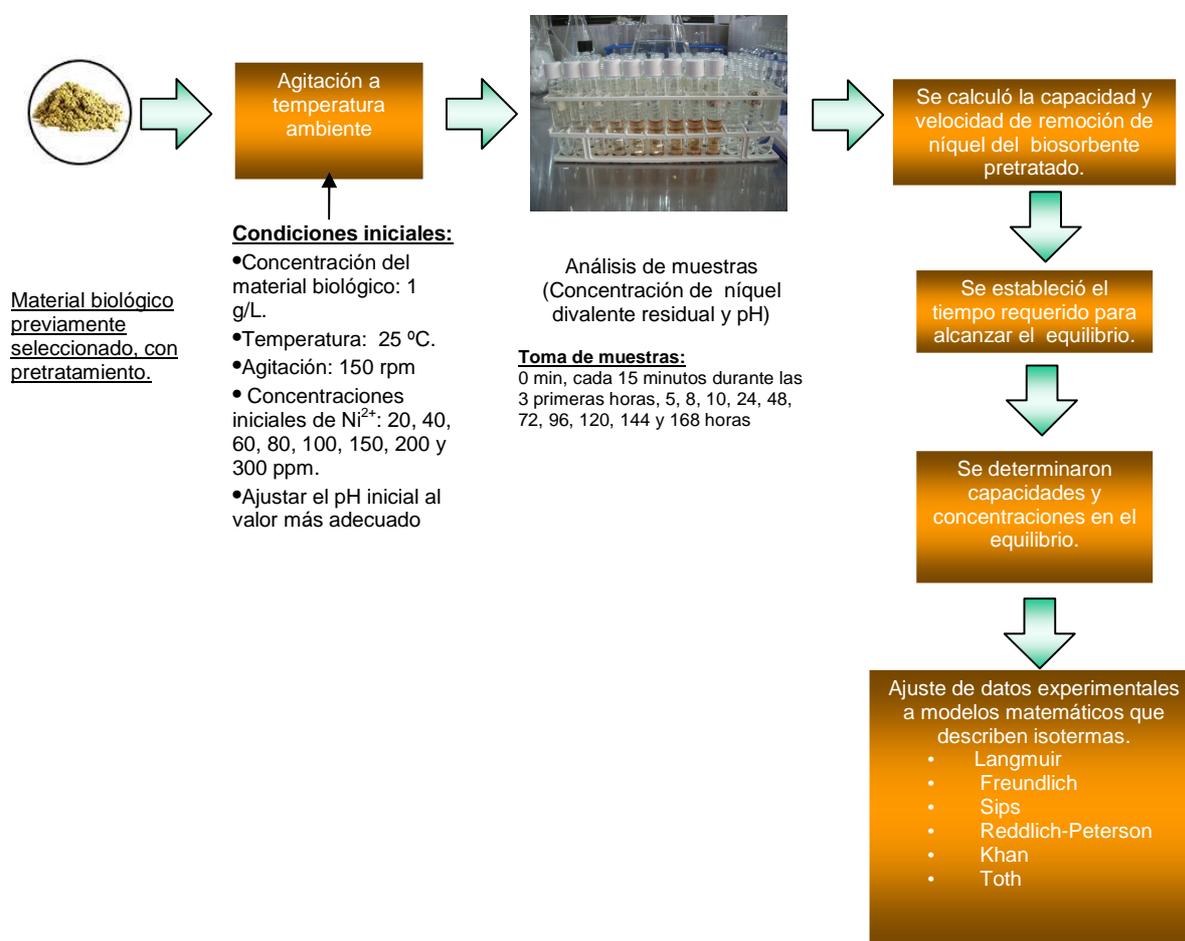


Figura 7. Metodología empleada para la evaluación del efecto de la concentración inicial de níquel sobre la remoción del metal, obtención de la isoterma de sorción y tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio dinámico.

7.2.5. Obtención del modelo matemático que describe el proceso cinético de remoción de níquel

Posteriormente, con los datos de remoción de níquel divalente obtenidos previamente de la evaluación del efecto del pH y de la concentración, se determinó el grado de ajuste a modelos matemáticos propuestos en la literatura para procesos cinéticos de adsorción, tales como el modelo de pseudo-primer orden y el de pseudo-segundo orden (figura 8).

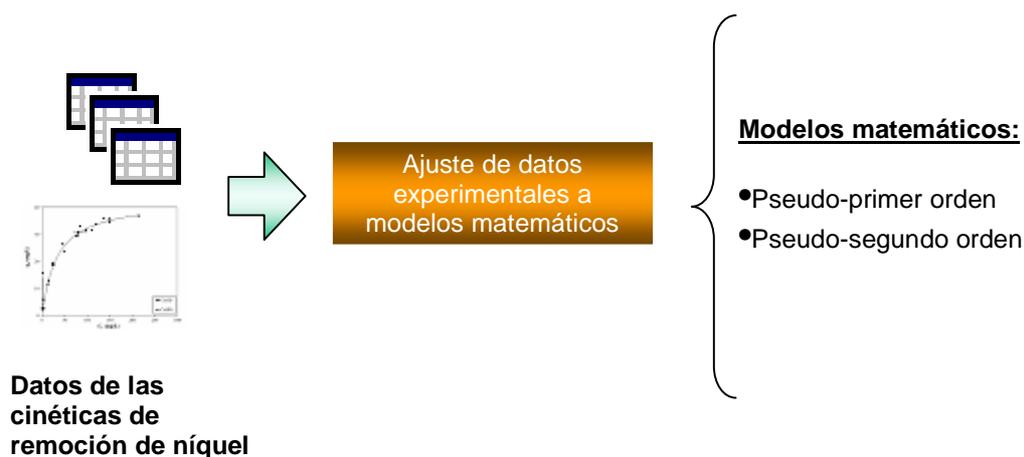


Figura 8. Metodología utilizada para establecer los modelos matemáticos descriptivos del proceso cinético de remoción de níquel

7.3 Métodos analíticos

7.3.1 Determinación de la concentración de níquel y del pH de la solución

La concentración de níquel se estimó colorimétricamente empleando el método PAN y el de la dimetilglioxima, siguiendo los procedimientos descritos en el Hach Water Analysis Handbook (2008), así como por espectroscopía de absorción atómica (SpectrAA 100, Varian, Inc.) a 232 nm, usando flama de acetileno y aire, con flujos de 2.00 y 13.5 L/min, respectivamente.

Para la preselección del material biológico más conveniente para remover níquel divalente se empleó el método del PAN, para la evaluación del efecto del pretratamiento del material

seleccionado sobre la remoción del metal se utilizó espectroscopía de absorción atómica, para la determinación del efecto del pH y de la concentración inicial del metal sobre la biosorción del mismo se usó el método de la dimetilgloxima. Todos los métodos utilizados para determinar la concentración de níquel dieron resultados semejantes cuando se ensayaron soluciones estándar y muestras problema.

El pH de la solución se midió con un potenciómetro.

7.4 Cálculo de la capacidad y velocidad de biosorción

La capacidad de biosorción de níquel divalente se determinó con la siguiente fórmula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad \text{Ec. 1}$$

donde q_t es la capacidad de biosorción de níquel al tiempo t [mg/g], C_0 es la concentración inicial de níquel al tiempo $t = 0$ h [mg/L], C_t es la concentración del metal al tiempo t [mg/L], V es el volumen de la solución [L] y M es la masa del biosorbente [g].

La velocidad de biosorción de níquel divalente se determinó con la siguiente fórmula:

$$V_t = \frac{C_0 - C_t}{t - t_0} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde: C_0 es la concentración inicial de níquel [mg/L],

C_t es la concentración de níquel al tiempo t [mg/L],

t es el tiempo de contacto [h] y

t_0 es el tiempo inicial de contacto [$t_0 = 0$ h].

8. Resultados y discusión

8.1 Determinación de la capacidad de biosorción de níquel divalente de los materiales biológicos inactivos ensayados

Las capacidades de biosorción de níquel divalente de los residuos agroindustriales, forestales y pesqueros ensayados, se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Capacidad de biosorción de níquel de residuos agroindustriales, forestales y pesqueros, a los tres valores de pH ensayados

Biosorbente	Capacidad de biosorción (mg Ni ²⁺ /g)		
	pH 3	pH 5	pH 7
Residuos agroindustriales			
Caña de maíz	0	24.17	22.44
Cáscara de aguacate Hass	19.34	23.5	32.35
Cáscara de avellana	21.41	16.41	10.7
Cáscara de cacahuate tostado	31.18	28.5	1.78
Cáscara de coco	0	0	0
Cáscara de haba verde	17.58	3.51	0.7
Cáscara de litchi	10.7	21.41	17.84
Cáscara de mamey	19.25	29.76	28
Cáscara de mandarina variedad zurzuma	26.25	32.38	21
Cáscara de melón	12.66	9	5.62
Cáscara de nuez	19.25	28	16.63
Cáscara de nuez de castilla	10.7	10.7	14.27
Cáscara de papa	27.54	28.25	25.42
Cáscara de piñón	14.27	14.27	40.67
Cascarilla de cebada (residuo Cerv. Modelo)	33.14	20.08	16.07
Cubierta de ciruela roja	13.2	22	8.8
Cubierta de la semilla de durazno	11.79	15.72	0
Hoja de maíz	37.43	28.81	32.61
Olote de maíz	31.85	31.09	38
Residuos de zanahoria	33.67	31.54	33.14
Semilla de aguacate	15.72	21.22	9.43
Semilla de capulín (parte interior)	24.71	28.25	27.54
Semilla de chico zapote	25.67	23.47	25.67
Semilla de guayaba	11.2	16	17.6
Semilla de litchi	9.28	12.84	8.56
Semilla de melón	29.6	36.01	30.4
Semilla de papaya	16.87	16.87	18.34
Tallos de uva globo	10.59	23.3	26.13

Tabla 3. (Continuación).

Residuos forestales			
Aserrín de cedro	31.85	33.36	28.81
Aserrín de caoba	30.33	30.34	24.26
Bellota de encino	3.93	3.93	1.57
Cono de ocote (<i>Pinus</i> sp.)	37.16	27.12	37.16
Corteza de capulín	7.06	38.84	4.94
Corteza de ocote (<i>Pinus</i> sp.)	22.01	22.01	28.18
Residuos pesqueros			
Cabeza de camarón	18.85	41.05	42.65
Escamas de mojarra	35.22	35.22	41.39

Con excepción de la cáscara de coco, todos los demás residuos ensayados fueron capaces de remover níquel a algún(os) valor(es) de pH ensayado(s). Algunos materiales presentaron una baja capacidad de biosorción del metal a los tres valores de pH ensayados, como por ejemplo la cáscara de haba verde, la semilla de litchi y la bellota. En contraste, otros materiales exhibieron una capacidad de remoción del metal relativamente alta a los tres valores de pH, por ejemplo el olote y la hoja de maíz, el cono de ocote, las escamas de mojarra y la cabeza de camarón.

Las capacidades de remoción de níquel de los materiales ensayados variaron entre sí y con respecto al pH inicial. Se observaron los siguientes comportamientos con respecto al pH:

- 1) La capacidad de algunos materiales se incrementó a medida que aumentó el pH, como por ejemplo la cáscara de aguacate Hass, semilla de guayaba, tallos de uva globo y la cabeza de camarón.
- 2) La capacidad disminuyó a medida que el pH aumentó, por ejemplo con la cáscara de melón, de cacahuate, haba verde y avellana; así como con la cascarilla de cebada.
- 3) Con algunos materiales se obtuvo un comportamiento tipo campana, en donde la mayor capacidad se alcanzó a un pH de 5.0, por ejemplo con la cáscara de litchi, nuez y mandarina, semilla de aguacate, litchi y melón, así como con la corteza de capulín.
- 4) En otros casos el comportamiento fue el de una campana invertida, en donde la menor capacidad se obtuvo a un pH de 5.0, por ejemplo con la hoja de maíz y el cono de ocote.

Estos comportamientos posiblemente se deban a los diferentes grupos funcionales presentes en la estructura de los materiales, los cuales pueden presentar carga positiva o

negativa en función del pH de la suspensión, así como a la distinta proporción de los compuestos que los constituyen. Se conoce que los residuos agroindustriales están compuestos principalmente de celulosa y lignina, y en menor proporción se encuentran presentes lípidos, proteínas y carbohidratos. Estos componentes poseen diversos grupos funcionales, tales como: amido, amino, carbonilo, fenol, sulfhidrilo, carboxilo, alcoholes y ésteres (Sud et al., 2008). En los residuos forestales predomina la lignina sobre la celulosa. En cambio, los materiales pesqueros ensayados en este trabajo están constituidos principalmente por quitina, proteínas y minerales.

Se observó que residuos del mismo tipo, por ejemplo cáscaras, hojas, semillas, aserrín o cortezas, exhibieron diferentes capacidades de remoción del metal. Además, diferentes partes de una misma fuente, por ejemplo la caña, la hoja y el olote de maíz, presentaron capacidades de remoción muy diferentes entre sí. Estos resultados podrían atribuirse a la diferente composición química de cada parte del vegetal y sugieren que no es posible asumir que todos los elementos físicos que constituyen un material tendrán la misma capacidad de remoción, por lo que es necesario realizar la experimentación necesaria para caracterizarlos. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, en donde se menciona que debido a la gran variedad de grupos funcionales que están presentes en las estructuras celulares, es prácticamente imposible predecir si un determinado material biológico inactivo será capaz de biosorber algún metal, por lo que es necesario determinar experimentalmente su capacidad de biosorción (Volesky, 2003).

Los residuos agroindustriales que exhibieron mayor capacidad de remoción de níquel divalente fueron la cáscara de piñón (a pH 7.0), el olote y la hoja de maíz (a los tres valores de pH ensayados). La corteza de capulín (a pH = 5) y el cono de ocote (a pH 3, 5 y 7) fueron los residuos forestales con mayor capacidad de biosorción de níquel. Los dos residuos pesqueros ensayados en este trabajo (cabeza de camarón y escamas de mojarra) exhibieron capacidades de remoción muy altas, ligeramente superiores a las de los residuos agroindustriales y forestales antes mencionados.

En la tabla 4 se muestran las capacidades de biosorción de níquel de diversos materiales reportados en la literatura y de los que exhibieron mayor capacidad en este trabajo. Se puede observar que los materiales ensayados en el presente estudio presentaron una capacidad superior a la de algunos de los reportados en la literatura. Por otra parte, también es importante señalar que muchos de los materiales reportados en la bibliografía no son de

uso comercial, a excepción de *Aspergillus niger* que se utiliza para la producción de ácido cítrico y ácido glucónico, así como de enzimas hidrolíticas.

Tabla 4. Capacidades de biosorción de níquel de diversos biosorbentes reportados en el presente trabajo y en la literatura

Biosorbente	Capacidad de biosorción (mg/g)	Referencia
<i>Aspergillus niger</i>	1.10	Kapoor y Viraraghavan, 1997
Carbón activado granulado	1.49	Pane et al., 2003
<i>Pinus sylvestris</i> (cono)	3.12	Can et al., 2006
Alginato de calcio	10.50	Huang et al., 1996
Cono de <i>Thuja orientalis</i> (Tuya oriental, árbol de la vida)	12.42	Malkoc, 2006
Barro rojo	15.00	Kadirvelu et al., 2001
<i>Synechocystis sp.</i> (cianobacteria marina)	15.80	Cetinkaya et al., 1999
<i>Scenedesmus obliquus</i> (alga verde)	18.70	Cetinkaya et al., 1999
Cono de ocote (<i>Pinus sp.</i>)	37.16	Presente estudio
Corteza de capulín	38.84	Presente estudio
Hoja de maíz	39.43	Presente estudio
Olote de maíz	40.00	Presente estudio
Cáscara de piñón	40.67	Presente estudio
Escamas de mojarra	41.39	Presente estudio
<i>Chlorella vulgaris</i> (alga verde unicelular)	42.30	Cetinkaya et al., 1999
Cabeza de camarón	42.65	Presente estudio
Carbón de fibra de cáscara de coco	62.50	Kadirvelu et al., 2001

De los residuos agroindustriales, forestales y pesqueros que mostraron las más altas capacidades de biosorción de níquel en este trabajo, los que se generan en mayor cantidad en nuestro país son el olote y la hoja de maíz, así como la cabeza de camarón. El olote y la hoja de maíz se utilizan ampliamente como forraje para ganado vacuno y porcino; en cambio la cabeza de camarón se utiliza ocasionalmente para la elaboración de consomé en polvo y para la obtención de quitina y glucosamina, ya que la principal fuente de estos compuestos es el caparazón de camarón (Conde, 2007).

A nivel mundial, México ocupa el séptimo lugar en la captura de camarón. La Comisión Nacional de Acuacultura y Pesca (CONAPESCA) reportó que en el año 2000 se obtuvieron 95077 toneladas de camarón y 134755 toneladas en el año 2005, y que la tendencia es a la alza (SAGARPA, 2005).

De lo anterior es evidente que la cabeza de camarón es un material que, además de poseer una alta capacidad de biosorción de níquel, es de bajo costo y está fácilmente disponible. Asimismo, la quitina, que es el principal componente estructural de la cabeza del camarón, posee una resistencia mecánica superior a la celulosa y hemicelulosa presente en el olote y la hoja de maíz, por lo que la vida media de operación de los biosorbentes constituidos por quitina sería mayor, lo que se traduciría en menores costos de operación. Por otra parte, no se han encontrado informes en la literatura sobre la biosorción de níquel por la cabeza de camarón, por lo que el estudio de sus características de biosorción podría representar un aporte al conocimiento. En síntesis, debido a su alta capacidad de biosorción de níquel, a su bajo costo, fácil disponibilidad y a su resistencia mecánica, en el presente estudio se seleccionó a la cabeza de camarón para realizar estudios posteriores.

8.2. Determinación del efecto de distintos pretratamientos aplicados al biosorbente seleccionado sobre la remoción de níquel divalente

El propósito de aplicar pretratamientos físicos y/o químicos al biosorbente es incrementar su capacidad y/o velocidad de biosorción, ya sea mediante la modificación de la carga neta de los grupos químicos funcionales, la eliminación de componentes químicos que dificultan el acceso de los iones a los sitios activos de adsorción y/o el incremento en la exposición de éstos. En diversos trabajos reportados en la literatura se ha informado que los pretratamientos tienen un efecto positivo sobre la biosorción de metales (Zafar et al., 2007; Sud et al., 2008; Yazici et al., 2008). A nivel industrial, el aumento en la capacidad de biosorción de metales debido a los pretratamientos se traduce en el empleo de menores cantidades de biosorbente para realizar una operación determinada, por lo que el tamaño de los equipos y los costos fijos son menores.

8.2.1 Pretratamiento del biosorbente seleccionado

La elección de los pretratamientos aplicados a la cabeza de camarón se realizó con base en la composición química del material seleccionado. Se conoce que los principales

componentes presentes en la cabeza de camarón son la quitina, proteínas, carbonato de calcio y, en menor medida, lípidos. Debido a esto, en el presente trabajo el material biológico se pretrató con ácidos, álcalis, acetona (disolvente orgánico) y con solución salina de cloruro de amonio con los siguientes fines:

Pretratamiento con ácidos: Los ácidos pueden disolver los minerales presentes en la cabeza del camarón, principalmente el carbonato de calcio, que forma junto con la quitina la estructura rígida del exoesqueleto de camarón (Roberts, 1992; Campbell, 1996). Esta desmineralización del material dejaría expuesta a la quitina, componente que posee la capacidad de retener cationes metálicos, tales como el níquel. Asimismo, con los pretratamientos con ácidos se pretendió que la superficie del material adquiriera una carga positiva, de tal manera que se favoreciera el intercambio catiónico entre los iones hidronio del material y el níquel presente en la solución acuosa.

Pretratamiento con álcalis: Con este tipo de pretratamiento se pretendió desacetilar los monómeros de N-acetil-D-glucosamina de la quitina, de tal manera que la D-glucosamina resultante pudiera interactuar con el níquel; oxidar materia orgánica presente en la cabeza de camarón, lo que eliminaría las proteínas del material y la quitina o glucosamina quedarían más fácilmente accesibles al níquel; así como cargar negativamente la superficie del material de tal manera que existiera atracción electrostática entre los iones níquel y los iones/componentes cargados negativamente del material.

Pretratamiento con acetona: Se intentó eliminar lípidos saponificables y algunos pigmentos que forman parte del caparazón y de la cabeza del camarón (Roberts, 1992), y que posiblemente formen una barrera hidrofóbica en la interfase biosorbente-líquido. Esto facilitaría el acceso de los iones níquel a los sitios de adsorción/intercambio catiónico de la quitina.

Pretratamiento con solución de cloruro de amonio: Se ha reportado que el cloruro de amonio es capaz de cargar positivamente la superficie de los biosorbentes, lo que facilitaría el intercambio catiónico entre el ión amonio y el níquel.

El tipo de agente químico y las condiciones a las que se llevaron a cabo los pretratamientos ensayados en este trabajo se eligieron con base en lo reportado en la literatura para materiales similares; es decir, los que tienen como componente predominante a la quitina o

quitosana, como es el caso del exoesqueleto de jaiba, la biomasa de levaduras y hongos, en donde se utilizaron para remover níquel u otro metal (Vijayaraghavan et al., 2004, 2006; Çabuk et al., 2005; Niu y Volesky, 2007). Asimismo, se propusieron algunos agentes químicos que podrían tener algún(os) efecto(s) mencionado(s) anteriormente. En la tabla 5 se muestran los pretratamientos empleados y los porcentajes de recuperación de material obtenidos.

Tabla 5. Porcentajes de recuperación del material biológico sometido a los pretratamientos

Pretratamiento	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Porcentaje de recuperación	Referencia
<u>ÁCIDOS</u>				
Ácido clorhídrico 0.1 N durante 6 horas	4.0000	2.3783	59.46%	Vijayaraghavan et al., 2005
Ácido clorhídrico 1 N durante 6 horas	4.0000	2.3020	57.55%	Niu y Volesky, 2007
Ácido acético 2 N durante 24 horas	4.0000	1.5380	38.45%	Tunali y Akar, 2006
<u>SOLUCION SALINA</u>				
Cloruro de amonio 2 N durante 24 horas	4.0000	1.5790	39.47%	Propuesto en este trabajo
<u>ALCALINOS</u>				
Hidróxido de sodio 0.1 N durante 6 horas	4.0000	1.1510	28.78%	Propuesto en este trabajo
Hidróxido de sodio 0.5 N durante 15 min en ebullición (T = 92 °C)	4.0000	1.7785	44.46%	Çabuk et al., 2005
Hidróxido de sodio 1 N durante 24 horas	4.0004	1.7608	28.97%	Propuesto en este trabajo
Hidróxido de potasio 1 N durante 24 horas	4.0006	1.5686	39.21%	Propuesto en este trabajo
Carbonato de sodio 1 N durante 24 horas	4.0000	1.372	34.25%	Propuesto en este trabajo
Carbonato ácido de sodio 1 N durante 24 horas	4.0000	1.738	43.45%	Propuesto en este trabajo
<u>DISOLVENTES</u>				
Acetona durante 24 horas	4.0000	3.9971	99.23%	Ashkenazy et al., 1997

En general, en los pretratamientos con álcalis fuertes se obtuvo mayor pérdida de material, seguido de los pretratamientos con álcalis débiles, ácidos, solución de cloruro de amonio y con acetona.

A continuación se describen los resultados obtenidos en los experimentos en los que se evaluó el efecto de los pretratamientos sobre la biosorción de níquel. Es conveniente mencionar que en todos los ensayos realizados en el presente trabajo las concentraciones de níquel residual se determinaron por triplicado y que dichas concentraciones presentaron una desviación máxima del 5%, expresado como coeficiente de varianza.

8.2.2 Cinéticas de remoción de níquel por el biosorbente pretratado con ácidos y solución de cloruro de amonio

En las figuras 9-11 se muestra el porcentaje de níquel residual en función del tiempo de contacto, a los tres valores iniciales de pH ensayados, cuando la cabeza de camarón se pretrató con soluciones ácidas y de cloruro de amonio. En la mayoría de los casos se observó que la concentración de níquel residual disminuyó conforme aumentó el tiempo de contacto. Sin embargo, en los experimentos en los que el material se pretrató con ácidos se detectó desorción del metal, principalmente a tiempos largos de contacto. Además, se observó que la desorción del metal se incrementó al aumentar la concentración del ácido clorhídrico. Este comportamiento se podría atribuir a que el pH que alcanzó la solución fue muy bajo, lo que afectó la carga de la superficie del material y probablemente provocó fuerzas de repulsión entre los iones hidronio (H_3O^+) del material y las cargas positivas del níquel divalente. Esto último ha sido reportado previamente (Zafar et al., 2007). Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el pretratamiento de la cabeza del camarón con ácidos no es conveniente para la biosorción del metal.

Cuando se empleó cabeza de camarón pretratada con solución de cloruro de amonio, los niveles de níquel residual disminuyeron progresivamente a medida que se incrementó el tiempo de contacto, a los tres valores de pH ensayados. Los valores más bajos de níquel residual se alcanzaron cuando se usó un pH inicial de 7.0 (figura 11). Además, con el material pretratado con cloruro de amonio no se presentó el fenómeno de desorción observado con el pretratado con soluciones ácidas.

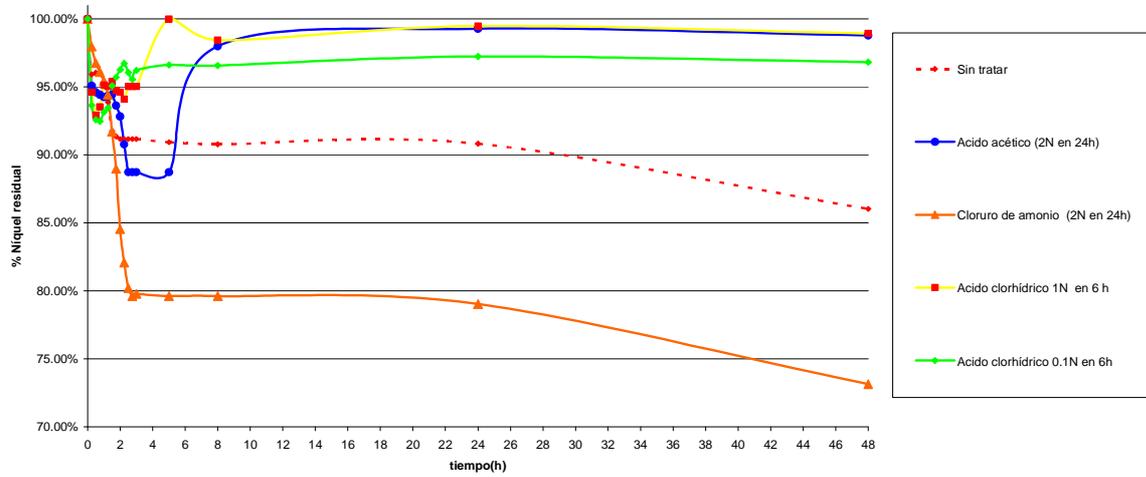


Figura 9. Porcentaje de níquel residual durante las 48 horas que duraron los experimentos realizados con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizó un pH inicial de 3.

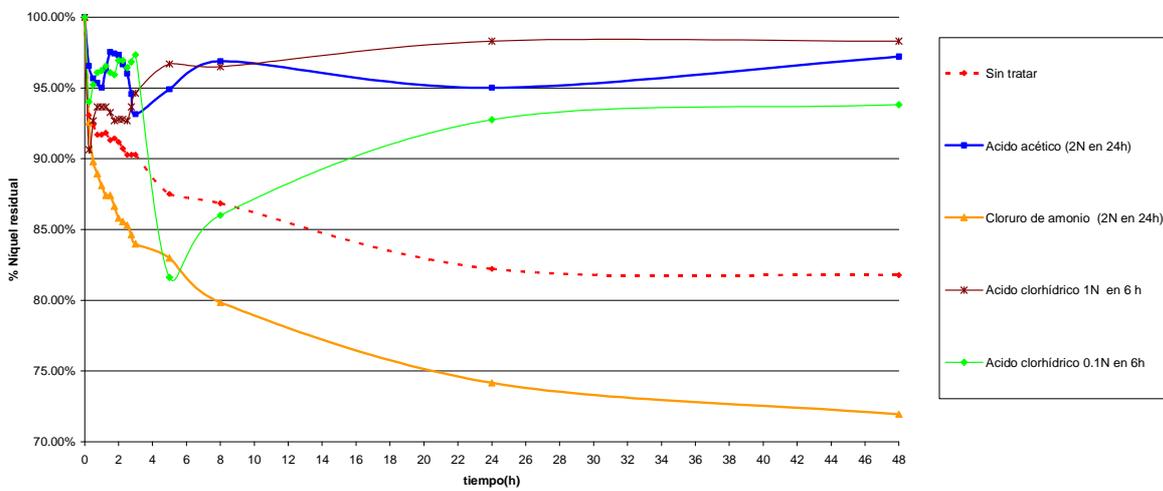


Figura 10. Porcentaje de níquel residual durante las 48 horas que duraron los experimentos realizados con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizó un pH inicial de 5.

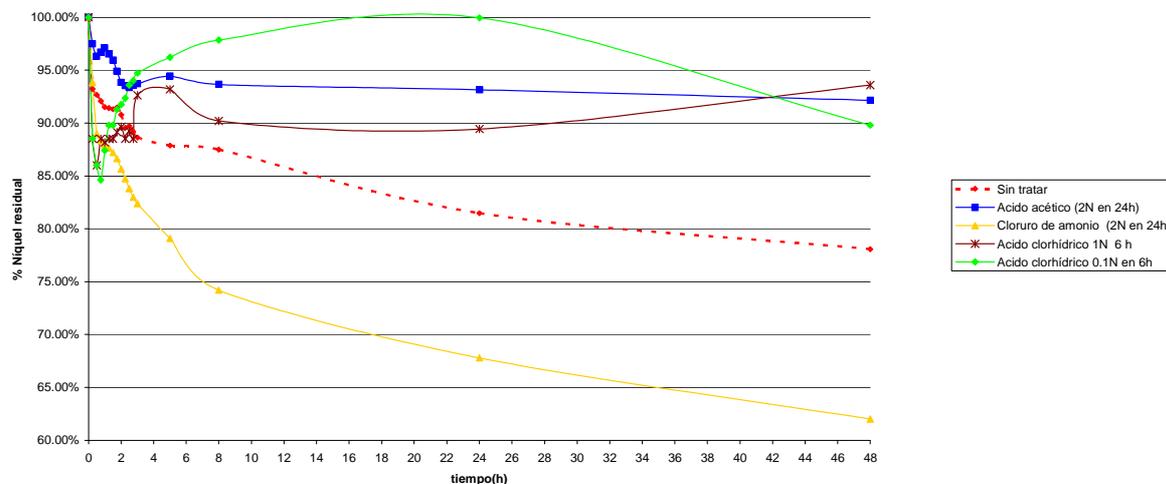


Figura 11. Porcentaje de níquel residual durante las 48 horas que duraron los experimentos realizados con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizó un pH inicial de 7.

Las capacidades de remoción de níquel exhibidas por la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio se muestran en la figura 12. Es evidente que los perfiles obtenidos con el material pretratado con ácidos fueron muy irregulares y esto se debió a la desorción del metal.

Las capacidades de biosorción de níquel del material pretratado con ácidos fue menor que la del material sin pretratamiento (control) y de la del material pretratado con solución de cloruro de amonio. Con estos últimos materiales no se observó desorción de níquel a ninguno de los pH's y tiempos de contacto ensayados.

Las capacidades más altas se obtuvieron con el material pretratado con cloruro de amonio. A tiempos cortos de contacto, el pH de 5 fue el más conveniente para la remoción del metal; en contraste, a tiempos muy largos (48 h), el pH de 7.0 fue el más apropiado.

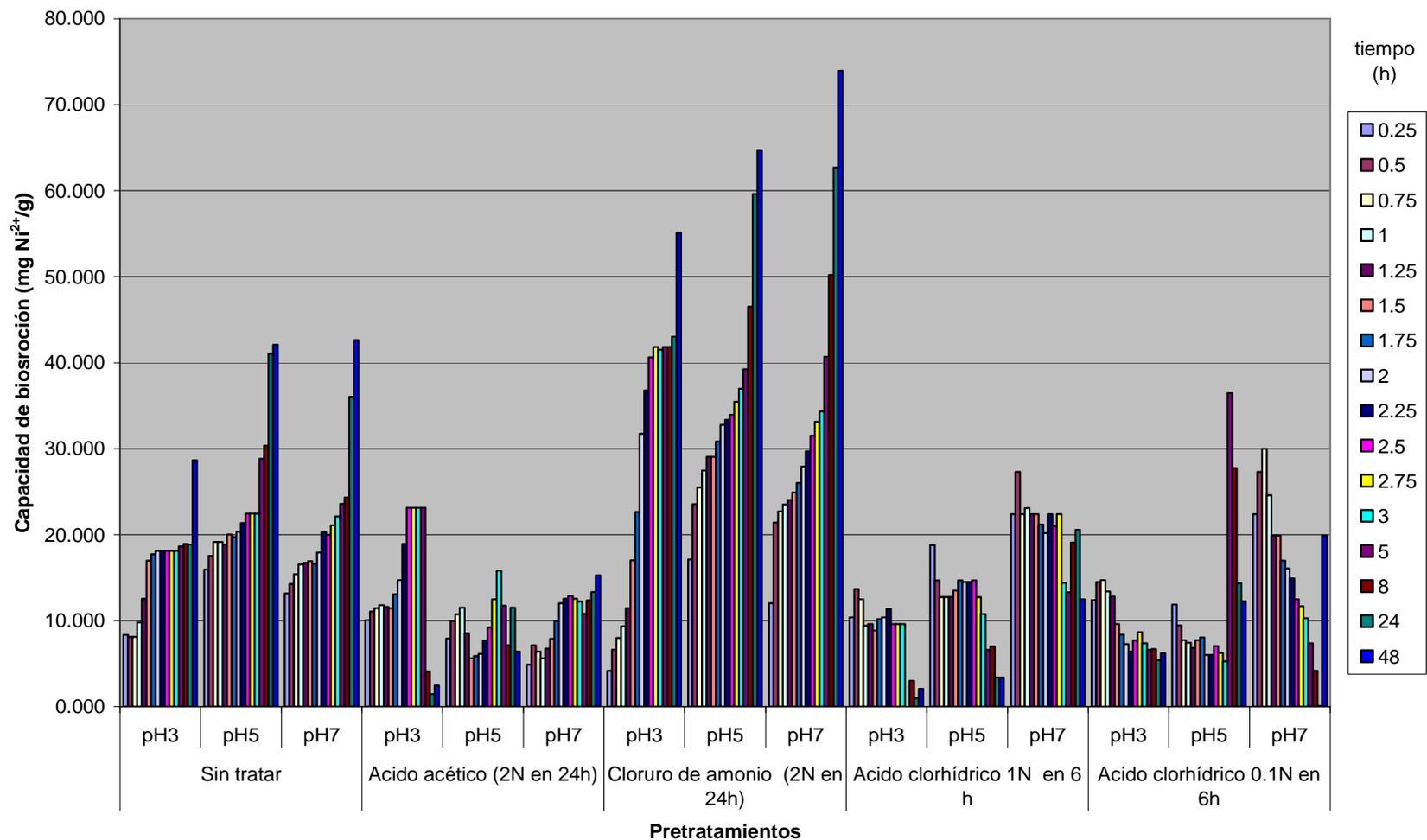


Figura 12. Perfiles de variación de las capacidades de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizaron valores iniciales de pH de 3, 5 y 7.

Los perfiles de variación de la velocidad volumétrica de remoción de níquel exhibidos por la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio se presentan en la figura 13. Se aprecia que las velocidades más altas se obtuvieron a tiempos de contacto muy cortos, mientras que a tiempos largos las velocidades fueron semejantes.

Con el material pretratado con ácido clorhídrico 1 N se obtuvieron altas velocidades iniciales de remoción de níquel, especialmente a valores iniciales de pH 5 y 7 y a tiempos de contacto inferiores a 1 h. En general, el material pretratado con ácido acético 2 N fue el que presentó las menores velocidades de remoción de níquel, sobre todo cuando el pH inicial fue de 5 y 7.

La cabeza de camarón pretratada con cloruro de amonio mostró velocidades aceptables de remoción de níquel a valores iniciales de pH de 5 y 7; en contraste, las velocidades alcanzadas a pH 3 fueron bajas.

La variación del pH de las soluciones a lo largo de los experimentos de remoción de níquel llevados a cabo con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio se muestra en la figura 14. Con el material no pretratado y con el pretratado con solución de cloruro de amonio, a los valores de pH inicial ensayados de 3.0 y 5.0, se observó que el pH de la solución se incrementó a medida que aumentó el tiempo de contacto, mostrando el comportamiento de una curva de saturación. Esto último podría deberse a la disolución del carbonato de calcio presente en el material. Este comportamiento no se observó cuando el material fue pretratado con ácidos, posiblemente porque los ácidos removieron parte o todo del carbonato de calcio y de algunos otros minerales presentes en la cabeza del camarón. Cabe señalar que se observó una correlación entre el pH de la solución y la capacidad de biosorción de níquel divalente del material pretratado y sin pretratamiento. Cuando se utilizó un pH inicial de 7.0, el pH de la solución disminuyó y posteriormente se incrementó gradualmente, tanto con el material sin pretratamiento como con el pretratado con solución de cloruro de amonio.

En el caso de los materiales pretratados con ácidos se observó un comportamiento similar al control durante la primera hora de contacto, a los tres valores de pH ensayados; sin embargo, a tiempos posteriores ocurrió un descenso de éste, hasta estabilizarse a partir de las 8 horas. Es probable que estos cambios bruscos en el pH sean la causa de la desorción del metal, como se comentó anteriormente.

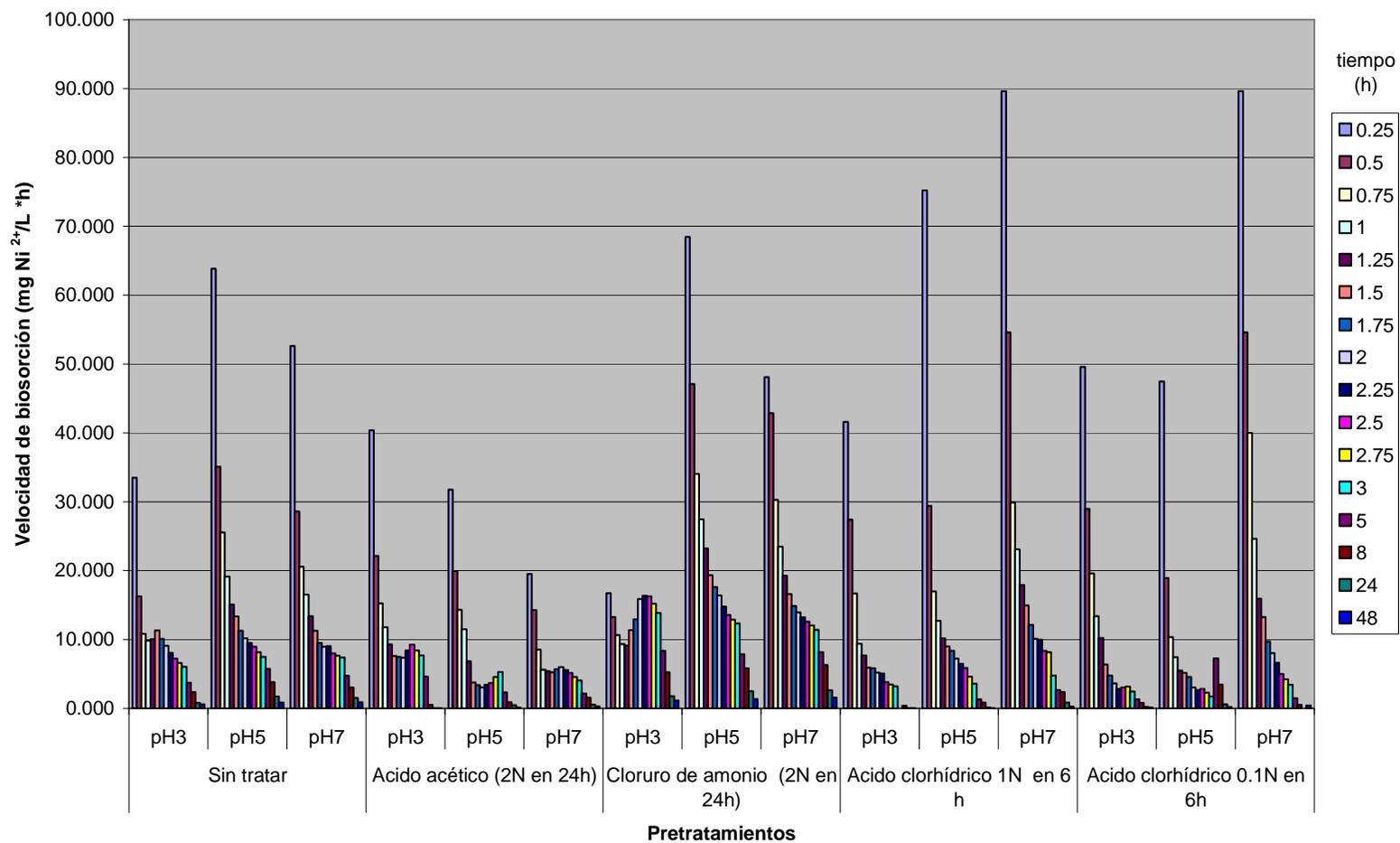


Figura 13. Perfil de variación de la velocidad volumétrica de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, cuando se utilizaron valores de pH inicial de 3, 5 y 7.

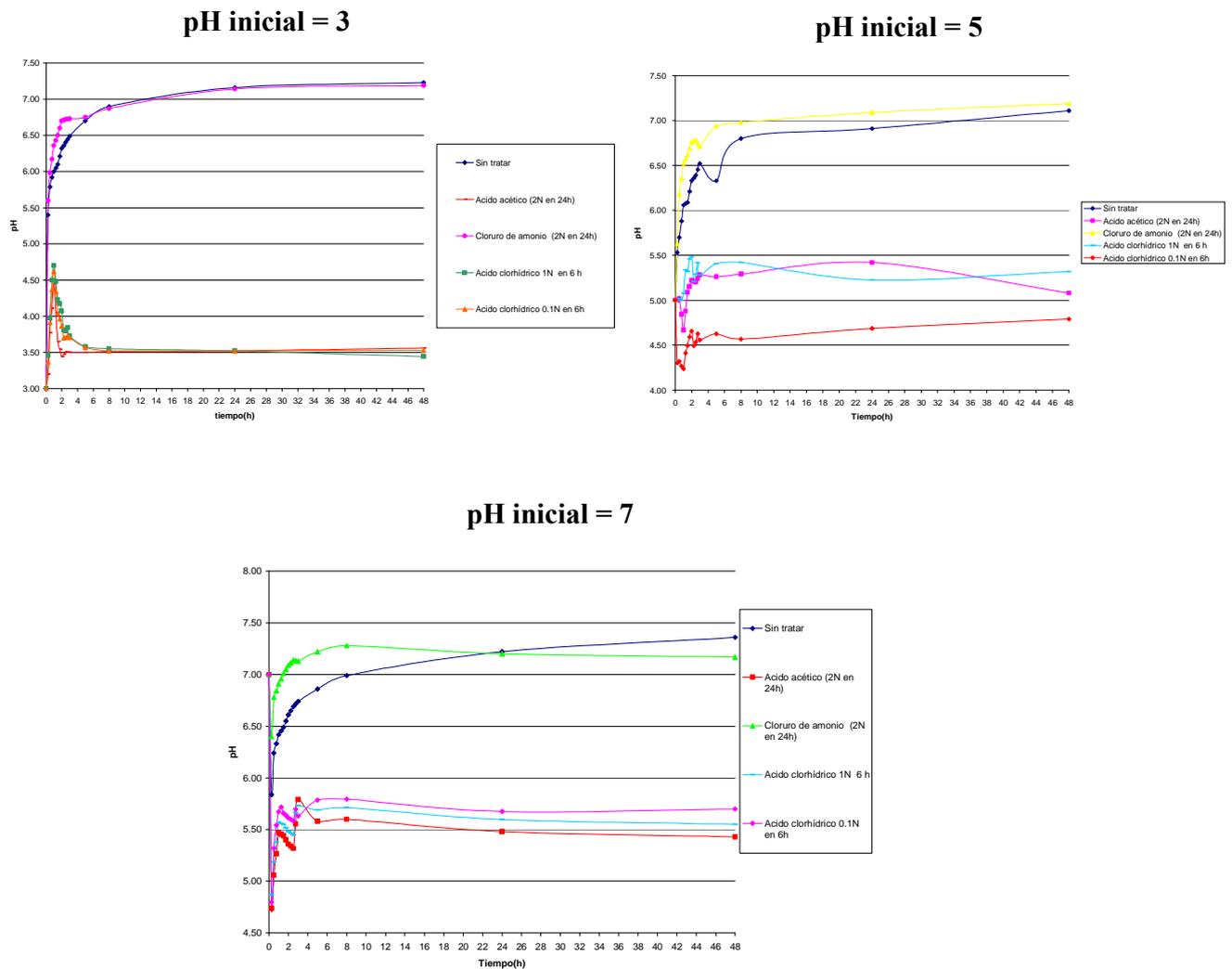


Figura 14. Variación del pH de la solución en función del tiempo de contacto, en los experimentos llevados con cabo con la cabeza de camarón pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio, a diferentes valores iniciales de pH.

Tomando en cuenta los resultados anteriores se concluye que el comportamiento exhibido por el material pretratado con ácido clorhídrico y con ácido acético no es conveniente para la remoción de níquel divalente a partir de soluciones acuosas, ya que el metal que es retenido por el biosorbente a tiempos de contacto cortos, es desorbido a tiempos largos. El uso de estos pretratamientos implicaría un cambio constante del biosorbente, tanto en régimen continuo como intermitente, lo que repercutiría en los costos de operación del proceso de biosorción.

De los pretratamientos analizados hasta el momento, el único que tuvo un efecto positivo sobre la biosorción de níquel fue el que se realizó con solución de cloruro de amonio, ya que incrementó la capacidad de biosorción en todos los tiempos de contacto, principalmente a tiempos largos, y se alcanzaron velocidades volumétricas de remoción del metal adecuadas.

8.2.3. Cinéticas de remoción de níquel exhibida por la cabeza de camarón pretratada con álcalis

A continuación se procedió a evaluar el efecto de los pretratamientos alcalinos sobre la remoción de níquel divalente. Se observó que la variación del porcentaje de níquel residual con respecto al tiempo de contacto de la cabeza de camarón pretratada con soluciones alcalinas tuvo una tendencia similar a la exhibida por el material pretratado con solución de cloruro de amonio. En general, los porcentajes de níquel residual alcanzados con este tipo de pretratamiento fueron inferiores a los alcanzados con la cabeza de camarón sin pretratar, así como con la pretratada con ácidos y con solución de cloruro de amonio. Además, con el material pretratado con álcalis no se observó desorción del metal.

La remoción de níquel por el material pretratado con bases dependió del tiempo de contacto, del agente químico utilizado para el pretratamiento y del pH inicial. Sin embargo, los niveles de níquel residual más bajos se alcanzaron con el material pretratado con hidróxido de sodio 0.5 M durante 15 minutos a ebullición.

Las capacidades de remoción de níquel obtenidas con el material pretratado con soluciones alcalinas se muestran en la figura 15. A tiempos de contacto superiores a 2.5 h, los valores más altos de capacidad se obtuvieron con el material pretratado con hidróxido de sodio 0.5 N a ebullición durante 15 minutos, a los tres valores de pH inicial ensayados; en contraste, a tiempos inferiores al antes mencionado las mayores capacidades se obtuvieron con el material pretratado con NaOH 1 N, KOH 1 N y bicarbonato de sodio 1 N.

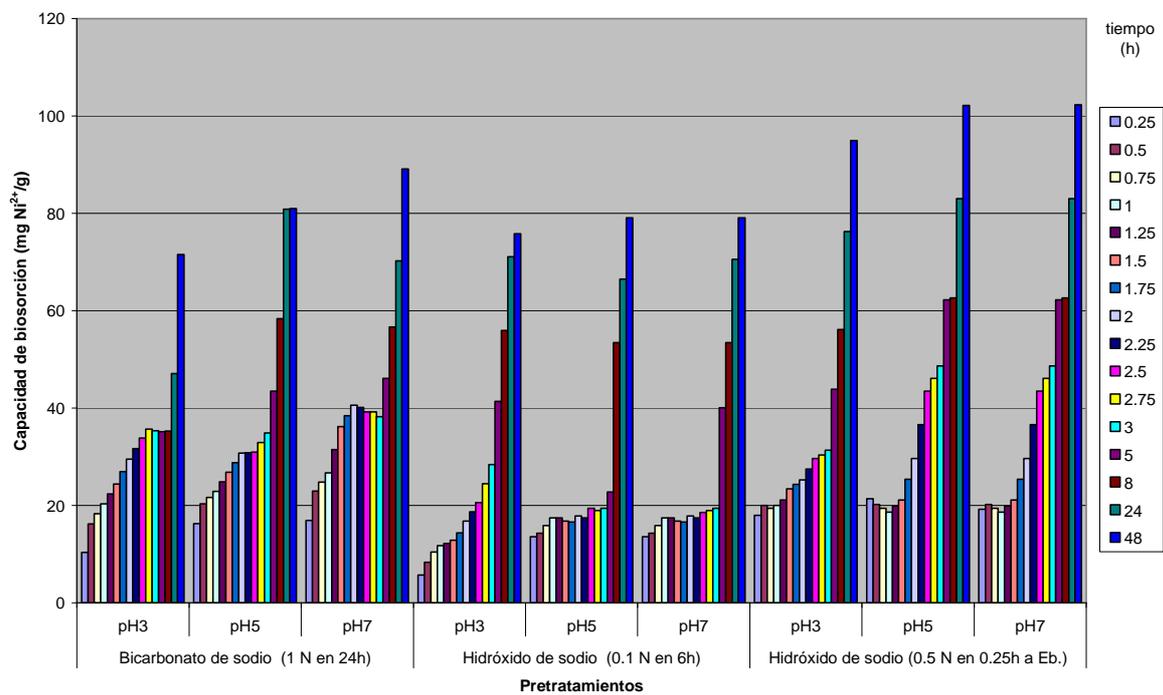
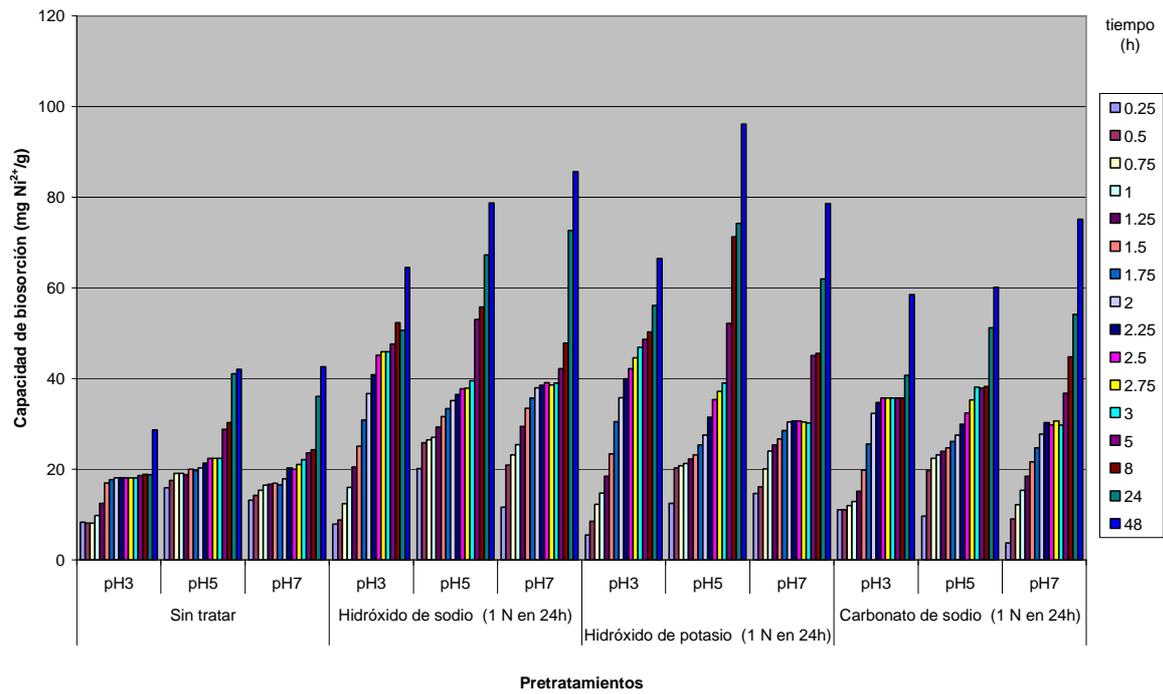


Figura 15. Perfiles de variación de la capacidad de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con soluciones alcalinas, cuando se utilizó un pH inicial de 3, 5 y 7.

Comparando el comportamiento exhibido por el material pretratado con hidróxido de sodio 1 N con el pretratado con hidróxido de potasio 1 N, se observa que la capacidad de remoción de níquel es semejante cuando se utilizó un pH inicial de 3.0, a todos los tiempos de contacto evaluados. Sin embargo, a pH's iniciales de 5.0 y 7.0 la capacidad de remoción del material pretratado con hidróxido de sodio fue superior a la del pretratado con hidróxido de potasio, a casi todos los tiempos de contacto. Es evidente que aun cuando el NaOH y KOH son bases fuertes, su efecto sobre la remoción del metal fue ligeramente diferente. Esto último podría deberse a la naturaleza química del catión que está unido al grupo hidroxilo.

Al final de los experimentos, la capacidad de remoción del material pretratado con NaOH 0.5 N a ebullición durante 15 minutos fue de 94.91, 102.12 y 102.30 mg/g, cuando el pH inicial fue de 3, 5 y 7, respectivamente. Estas capacidades fueron superiores a las del material no pretratado en 231%, 143% y 140%.

De los resultados mostrados anteriormente es evidente que, en general, el material pretratado con soluciones alcalinas exhibió capacidades de remoción de níquel más altas que las del material sin pretratamiento alguno. Esto podría deberse a que los álcalis son capaces de remover materia orgánica presente en la cabeza de camarón, entre las que se encuentran las proteínas, así como de desacetilar la quitina. Esto provocaría que los sitios de adsorción/intercambio iónico del material biológico estuvieran más accesibles al ión níquel. Además, algunos grupos funcionales presentes en el material podrían adquirir carga negativa a ciertos valores de pH, lo que favorecía la atracción electrostática con los iones níquel cargados positivamente.

Las velocidades volumétricas de remoción de níquel del material pretratado con agentes químicos alcalinos y del no pretratado, se muestran en la figura 16. A tiempos de contacto inferiores a 8 h, la velocidad de biosorción de níquel del material pretratado fue generalmente superior a la del control. A tiempos de contacto posteriores, las velocidades del material pretratado como las del no pretratado fueron semejantes.

En la mayoría de los tiempos de contacto evaluados, la velocidad volumétrica de biosorción de níquel del material pretratado con hidróxido de sodio 1 N fue superior a la del pretratado con hidróxido de potasio 1 N. Asimismo, las velocidades de remoción alcanzadas con el material pretratado con bicarbonato de sodio 1 N fueron superiores a las del material

pretratado con carbonato de sodio 1 N. Los resultados de velocidad obtenidos presentaron concordancia con las capacidades de remoción mostradas anteriormente.

Generalmente, las velocidades de remoción alcanzadas durante las primeras horas de contacto con el material pretratado con hidróxido de sodio 1 N, a valores iniciales de pH de 5 y 7, así como con el material pretratado con bicarbonato de sodio 1 M a pH inicial de 7, fueron de las más altas. En contraste, con el material pretratado con hidróxido de sodio 0.5 M durante 15 minutos a ebullición, se obtuvieron las velocidades iniciales más altas (tiempos de contacto menores a 30 minutos), pero a continuación la velocidad disminuyó considerablemente, pero los valores alcanzados fueron aceptables.

Con la mayoría de los pretratamientos alcalinos ensayados y cuando se utilizó un pH inicial de 3 y 5, se observó que el pH de la solución se incrementó rápidamente durante las tres primeras horas de contacto y, a tiempos posteriores a las 8 h, se mantuvo prácticamente constante. En cambio, cuando el pH inicial fue de 7.0, ocurrió una disminución del pH de la solución a tiempos de contacto muy cortos, y a continuación se incrementó. El pH final de la solución fue siempre superior al pH inicial. Un comportamiento semejante se observó previamente cuando se utilizó material pretratado con solución de cloruro de amonio. Con excepción de la solución que contenía material pretratado con carbonato de sodio y cuando el pH inicial fue de 5.0, el pH final de la solución fue superior a 7.0. Los cambios de pH de la solución podrían afectar, ya sea positivamente o negativamente, la retención del metal por el material biológico.

De los resultados anteriores es evidente que el pretratamiento del material con NaOH 0.5 N a ebullición durante 15 minutos fue el más adecuado para la biosorción del metal.

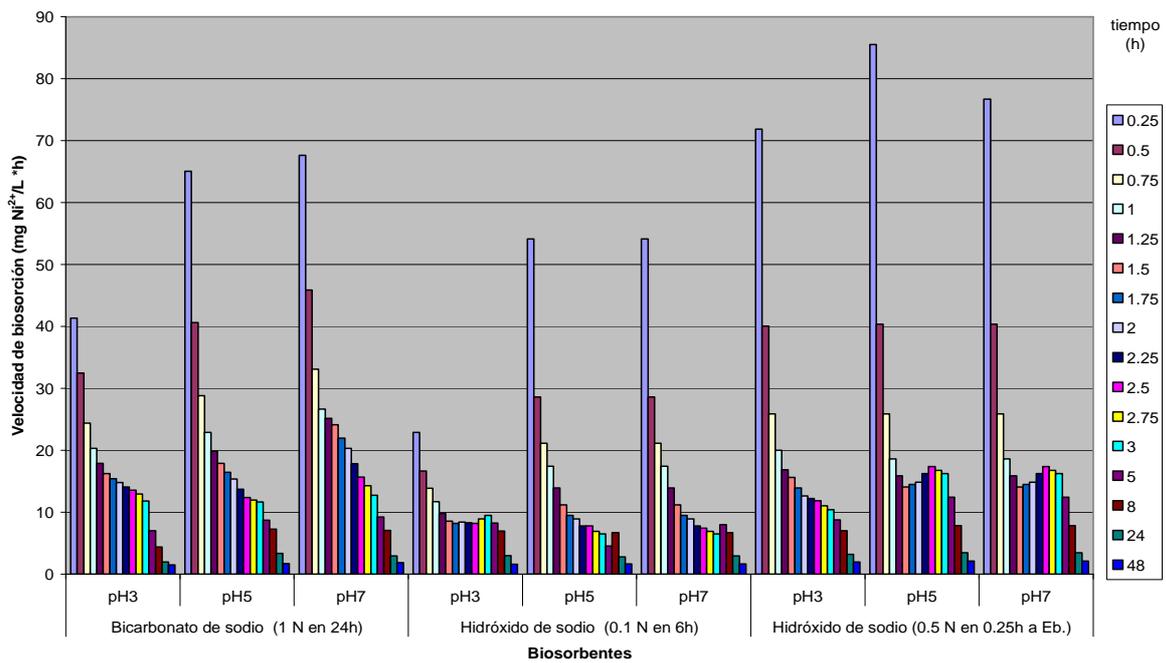
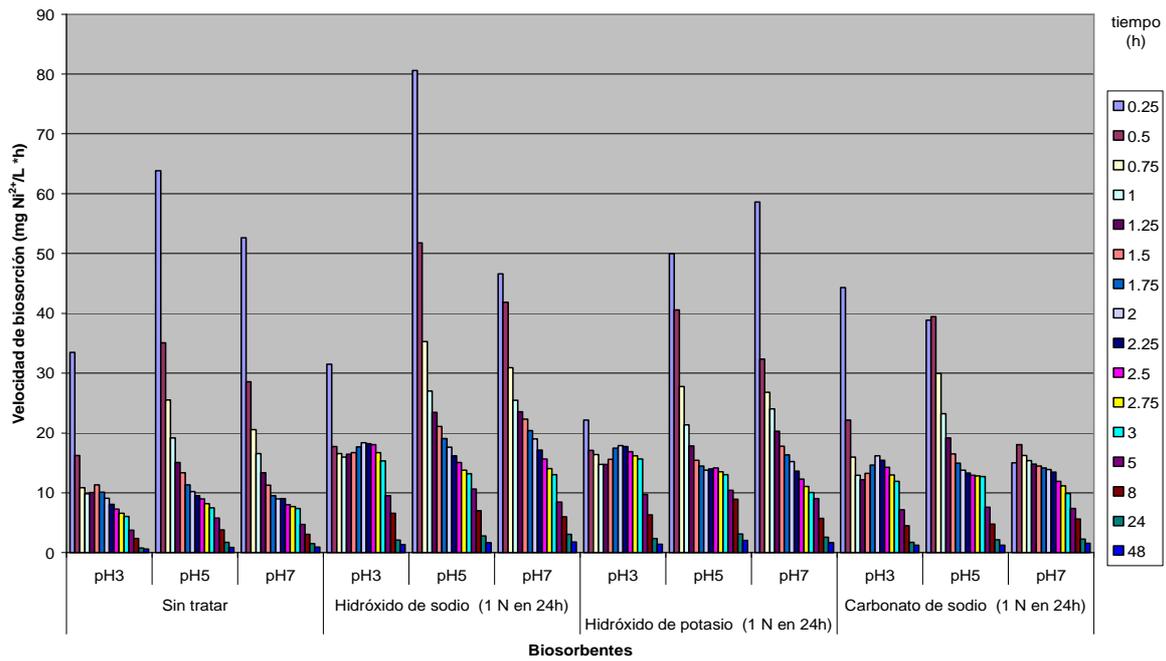


Figura 16. Perfiles de variación de las velocidades volumétricas de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con soluciones alcalinas, cuando se utilizaron valores de pH inicial de 3, 5 y 7.

8.2.4. Cinética de remoción de níquel exhibida por la cabeza de camarón pretratada con acetona

A continuación se evaluó el efecto del pretratamiento de la cabeza de camarón con un disolvente orgánico, específicamente con la acetona, sobre la biosorción de níquel. Para estos experimentos se procedió de la misma manera que con los pretratamientos con ácidos y álcalis. Con el uso de la acetona se pretendió remover componentes no polares presentes en el material biológico y posteriormente determinar el efecto que esto tenía sobre la biosorción del metal. Es conveniente mencionar que en otros estudios de biosorción de níquel no se ha reportado su efecto sobre la remoción del metal. Con base en los resultados que se obtuvieron con el material pretratado con acetona se decidió no evaluar otros disolventes orgánicos.

El porcentaje de níquel residual obtenido con la cabeza de camarón pretratada con acetona, a los tres valores de pH inicial ensayados, fue menor que el alcanzado con el material sin pretratamiento. Esto fue más evidente a tiempos de contacto posteriores a las 1.75, 3 y 1.25 horas cuando el pH inicial fue de 3, 5 y 7, respectivamente.

En la figura 17 se muestran los perfiles de variación de las capacidades de biosorción de níquel por el material pretratado con acetona y del no pretratado. Con el material pretratado y cuando el pH inicial fue de 3, se observó que a partir de las 2 h y hasta las 8 h de contacto la capacidad se mantuvo casi constante. A tiempos posteriores, la capacidad se incrementó muy ligeramente; estos resultados sugieren que el equilibrio se alcanzó prácticamente a las 2 h de contacto. En contraste, a los valores iniciales de pH de 5 y 7, la capacidad se incrementó progresivamente conforme aumentó el tiempo de contacto y, por consiguiente, no se alcanzó el estado de equilibrio dinámico. A tiempos de contacto inferiores a 24 h, las mayores diferencias en la capacidad de remoción entre el material pretratado con acetona y con el no pretratado se obtuvieron cuando el pH inicial fue de 3.0.

La mayor capacidad de biosorción de níquel se alcanzó a las 48 h con el material pretratado con acetona y cuando el pH inicial fue de 5.0. A este pH inicial y al término del experimento, la capacidad de remoción del material pretratado fue aproximadamente 50% superior a la del no pretratado.

De acuerdo a estos resultados, la eliminación de compuestos no polares por la acetona no afectó de manera importante el proceso de biosorción a tiempos inferiores a 5 horas. Por otro lado, a tiempos superiores a las 8 horas de contacto, se observó un incremento notable en la capacidad de biosorción del material (un 54% a pH inicial de 5, a las 48 horas de contacto). Sin embargo, la capacidad más alta obtenida no superó a la de algunos pretratamientos alcalinos ni a la del cloruro de amonio, lo cual hace que este pretratamiento no sea el más adecuado. Esto podría deberse a la baja cantidad de compuestos no polares presentes en la cabeza de camarón.

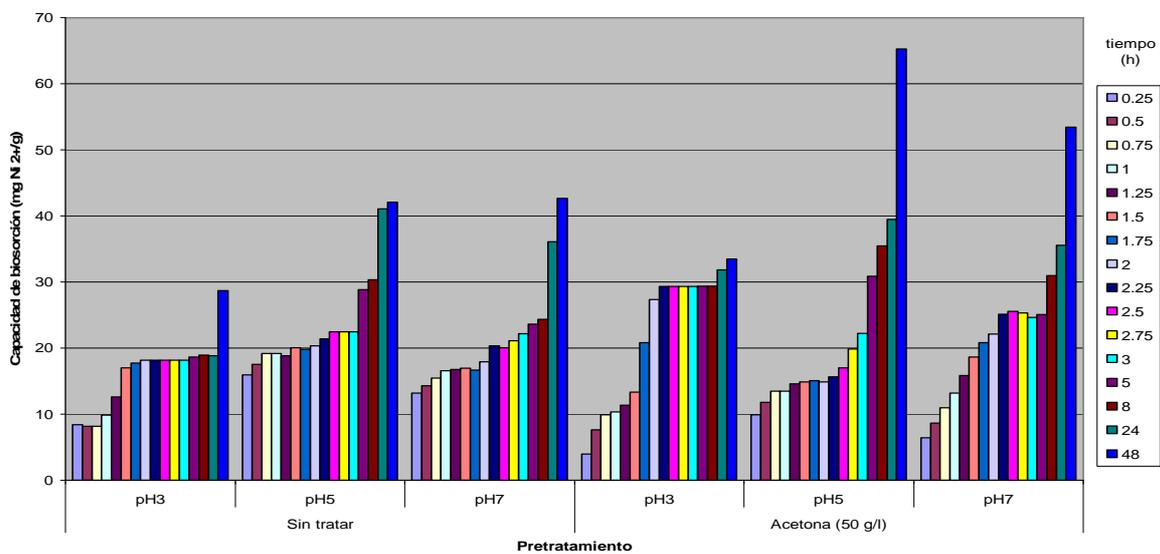


Figura 17. Perfil de variación de las capacidades de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con acetona, cuando se utilizaron valores iniciales de pH de 3, 5 y 7.

Las velocidades iniciales de biosorción de níquel del material pretratado con acetona fueron inferiores a las obtenidas con el material sin pretratar (figura 18). Se puede notar que, en general, los perfiles de variación de la velocidad volumétrica exhibidos por el material sin pretratamiento y del pretratado siguieron la misma tendencia, aunque los valores de velocidad alcanzados por el material pretratado con acetona fueron menores.

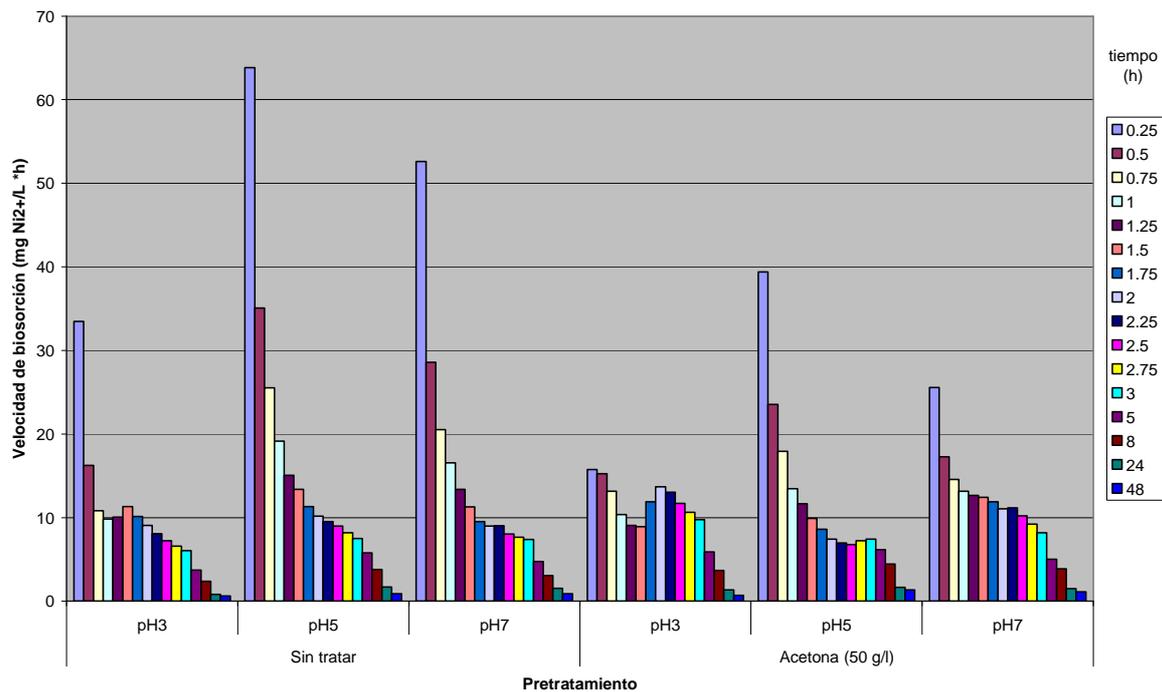


Figura 18. Perfil de variación de las velocidades volumétricas de biosorción de níquel de la cabeza de camarón pretratada con acetona, cuando se utilizaron valores iniciales de pH de 3, 5 y 7.

En cuanto a la variación del pH de la solución en función del tiempo de contacto, se observó que esta variable se incrementó progresivamente a medida que transcurrió el tiempo. En todos los casos, el pH final siempre fue superior al pH inicial.

Considerando los resultados obtenidos con el material pretratado con ácidos, solución de cloruro de amonio, soluciones alcalinas y con acetona, se puede afirmar que el pretratamiento con NaOH 0.5 M a ebullición durante 15 minutos es el más apropiado para la remoción de níquel por la cabeza de camarón, ya que con él se obtienen altas capacidades y velocidades adecuadas de biosorción del metal. Debido a esto, en los estudios posteriores se utilizó cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 M a ebullición durante 15 minutos, a la que se le denominará en lo sucesivo como HSE15.

8.3. Determinación del efecto del pH sobre la remoción de níquel por la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 M a ebullición durante 15 minutos

Como se ha mostrado en el presente trabajo desde la etapa de selección del material, así como en otros trabajos informados en la literatura, el pH de la solución influye en la capacidad de biosorción de níquel de los materiales biológicos inactivos (Malkoc, 2006; Zafar et al. 2007). Se conoce que el pH es una de las variables ambientales que más afectan la biosorción de metales pesados debido a que afecta tanto la carga de los grupos funcionales presentes en los materiales biológicos, como el tipo y proporción de especies químicas del metal en solución (Volesky, 2003). Debido a esto, la capacidad de biosorción de un metal por un determinado material biológico puede cambiar dramáticamente con el pH, por lo que este parámetro siempre debe ser evaluado.

Aun cuando en la sección 8.3 se determinó simultáneamente el efecto de los pretratamientos y del pH sobre la capacidad de remoción de níquel por la cabeza de camarón, es pertinente ensayar más valores de pH a fin de tener una idea más precisa del pH más conveniente, ya que la capacidad máxima se puede presentar a valores intermedios de pH, tal como fue el caso reportado por Chen et al. (2008) con el alga *Undaria pinnatifida* en el que, de acuerdo a las capacidades obtenidas a pH 3 y 5, se esperaba que a pH 4 se presentara un valor aproximado a los adyacentes; sin embargo la capacidad de biosorción alcanzada a este último pH fue superior.

En los experimentos llevados a cabo con HSE15 (sección 8.3.3) se mostró que a medida que transcurrió el tiempo de contacto, el pH de la solución aumentó y tanto el grado de incremento de la capacidad como la velocidad de biosorción de níquel disminuyeron (figuras 15 y 16). Debido a esto en el presente trabajo se propuso evaluar la capacidad y velocidad de remoción del metal manteniendo constante el pH a lo largo de las cinéticas de remoción, con la finalidad de determinar si el pH constante tenía un efecto positivo o negativo sobre la remoción de níquel por la cabeza de camarón pretratada con hidróxido de sodio 0.5 M a ebullición durante 15 minutos. Asimismo, se realizaron experimentos a diferentes valores de pH en los que se permitió que el pH variara libremente.

Tanto en los experimentos llevados a cabo con pH constante como variable, se observó que los porcentajes de níquel residual disminuyeron paulatinamente a medida que se incrementó

el tiempo de contacto. Asimismo, a medida que se incrementó el pH los niveles de níquel residual disminuyeron. Los valores más bajos de porcentaje de níquel residual se alcanzaron cuando el pH no se mantuvo constante.

En los experimentos llevados a cabo sin control del pH se notó que el pH de la solución se incrementó hiperbólicamente; además, independientemente del pH inicial que se utilizó, al final de los experimentos se obtuvieron valores de pH comprendidos entre 7.5 y 8.0.

La dependencia de la capacidad de remoción de níquel de HSE15 con respecto al pH y al tiempo de contacto se muestra en la figura 19. Cuando el pH no se mantuvo constante se encontró que la capacidad de biosorción del material obtenida al final de los experimentos se incrementó a medida que el pH inicial aumentó hasta 5; a valores superiores de pH inicial, la capacidad se mantuvo prácticamente constante. Esto podría ser de utilidad si se utilizaran procesos de biosorción largos, ya que la capacidad no sería afectada de manera importante por el pH del efluente industrial, si éste se encuentra dentro del intervalo de valores de 5 a 7. Los resultados anteriores contrastan con lo obtenido con *Undaria pinnatifida*, en donde los pH's adyacentes a aquél en el que se logra la máxima capacidad de biosorción de níquel afectaron considerablemente la remoción del metal (Chen et al., 2008).

Cuando el pH se mantuvo constante, la capacidad de remoción de níquel se incrementó al aumentar el pH de la solución; sin embargo, los valores de capacidad alcanzados fueron inferiores a los obtenidos en los experimentos sin control de pH.

Como se mencionó anteriormente, en diversas investigaciones realizadas con níquel se ha documentado que la capacidad de biosorción de los materiales es fuertemente dependiente del pH (Vijayaraghavan et al., 2006; Malkoc, 2006; Zafar et al., 2007), y que ésta se incrementa conforme aumenta el pH (Zafar et al., 2007). Este comportamiento se ha explicado con base en la carga eléctrica del material y de las especies químicas presentes en la solución. A pH bajos se tiene una alta concentración de iones hidronio en la solución, que al poseer carga positiva compiten con el níquel por los sitios de adsorción presentes en el material biológico, además existen fuerzas de repulsión entre los sitios cargados positivamente del material y las cargas positivas del níquel (Zafar et al., 2007). Por otra parte, los valores altos del pH de la solución incrementan el número de cargas eléctricas negativas del material, de tal modo que los iones níquel tendrán menos competencia por los

sitios de unión y pueden ser atraídos electrostáticamente por el material, lo que en consecuencia resulta en un incremento de la adsorción.

El hecho de que las capacidades de biosorción de níquel obtenidas a pH constante fueran inferiores a las logradas en los ensayos sin control de pH podría deberse a que a lo largo de los experimentos de remoción del metal a pH controlado se alcanzaron valores de pH más bajos, que posiblemente favorecieron la disolución del carbonato de calcio presente en la cabeza de camarón, el cual tiene propiedades adsorbentes. Esto último podría explicar los resultados obtenidos previamente con el material biológico pretratado con ácidos, en donde las capacidades de remoción del metal fueron inferiores a las alcanzadas con otros pretratamientos que no remueven las sales presentes en el material. Cabe destacar que el carbonato de calcio no es el único componente responsable de la sorción de níquel por la cabeza de camarón, ya que cuando ésta se pretrata con ácidos para desmineralizarla, se logran remover cantidades apreciables del metal. Otra posible causa de que la capacidad de remoción fuera más alta cuando no se controló el pH de la solución es que, a los pocos minutos de haber iniciado los experimentos, el pH de la solución se incrementó hasta valores cercanos a 7.0, el cual es más conveniente para la biosorción de níquel.

En la figura 20 se aprecia que las velocidades volumétricas de biosorción de níquel más altas se obtuvieron en los primeros minutos de contacto, tanto en los experimentos llevados a cabo con y sin control de pH. A tiempos de contacto superiores a las 2.5 h, las velocidades alcanzadas fueron semejantes.

Con base en los resultados anteriores se concluye que no es conveniente controlar el pH de la solución para lograr niveles altos de remoción de níquel y que el pH más apropiado para la biosorción del metal por la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 M a ebullición durante 15 minutos es de 7.0. Debido a esto, los experimentos posteriores se llevaron a cabo utilizando un pH inicial de 7.0 y sin control de pH.

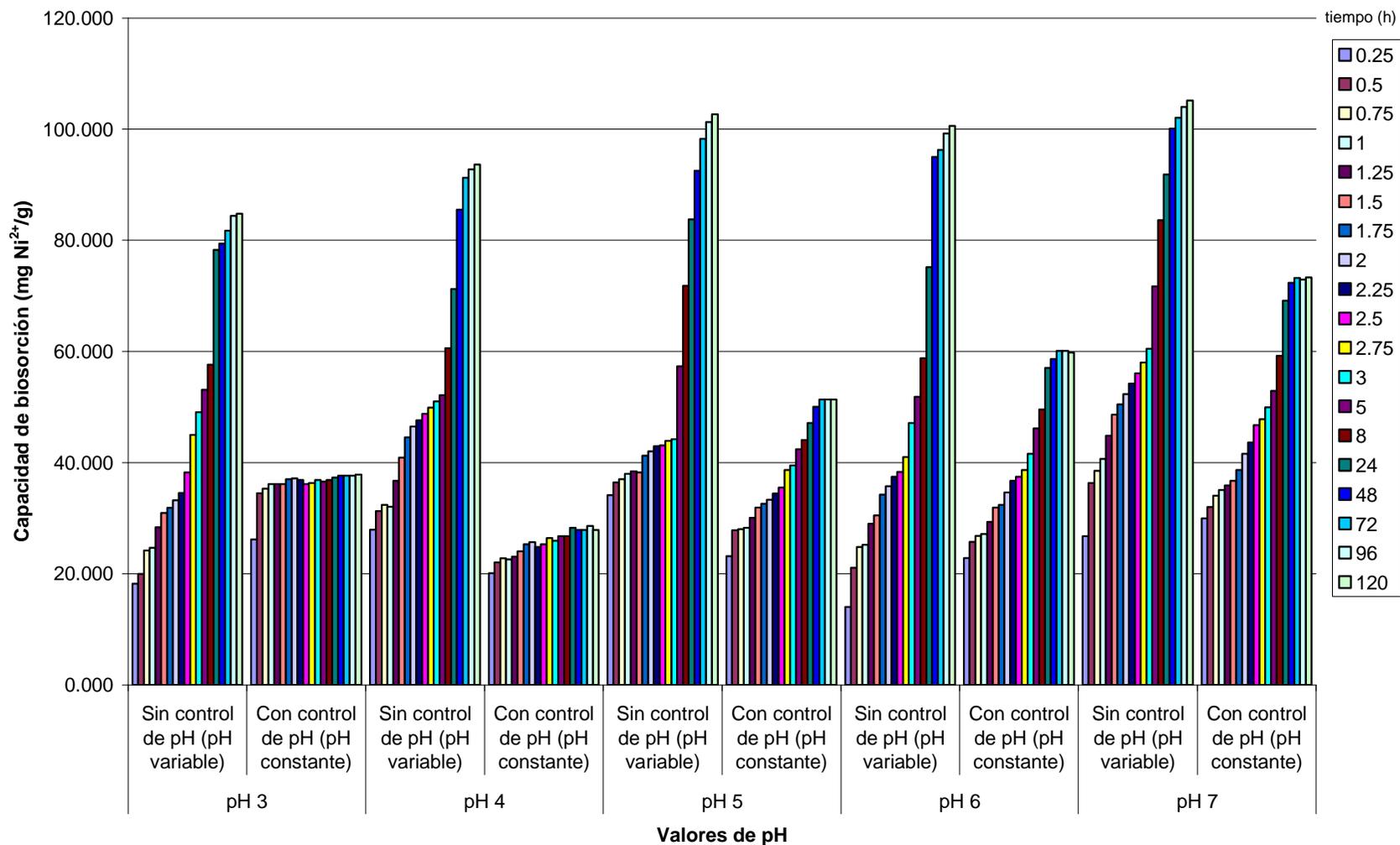


Figura 19. Variación de la capacidad de biosorción de níquel divalente de HSE15, a los diferentes valores de pH ensayados.

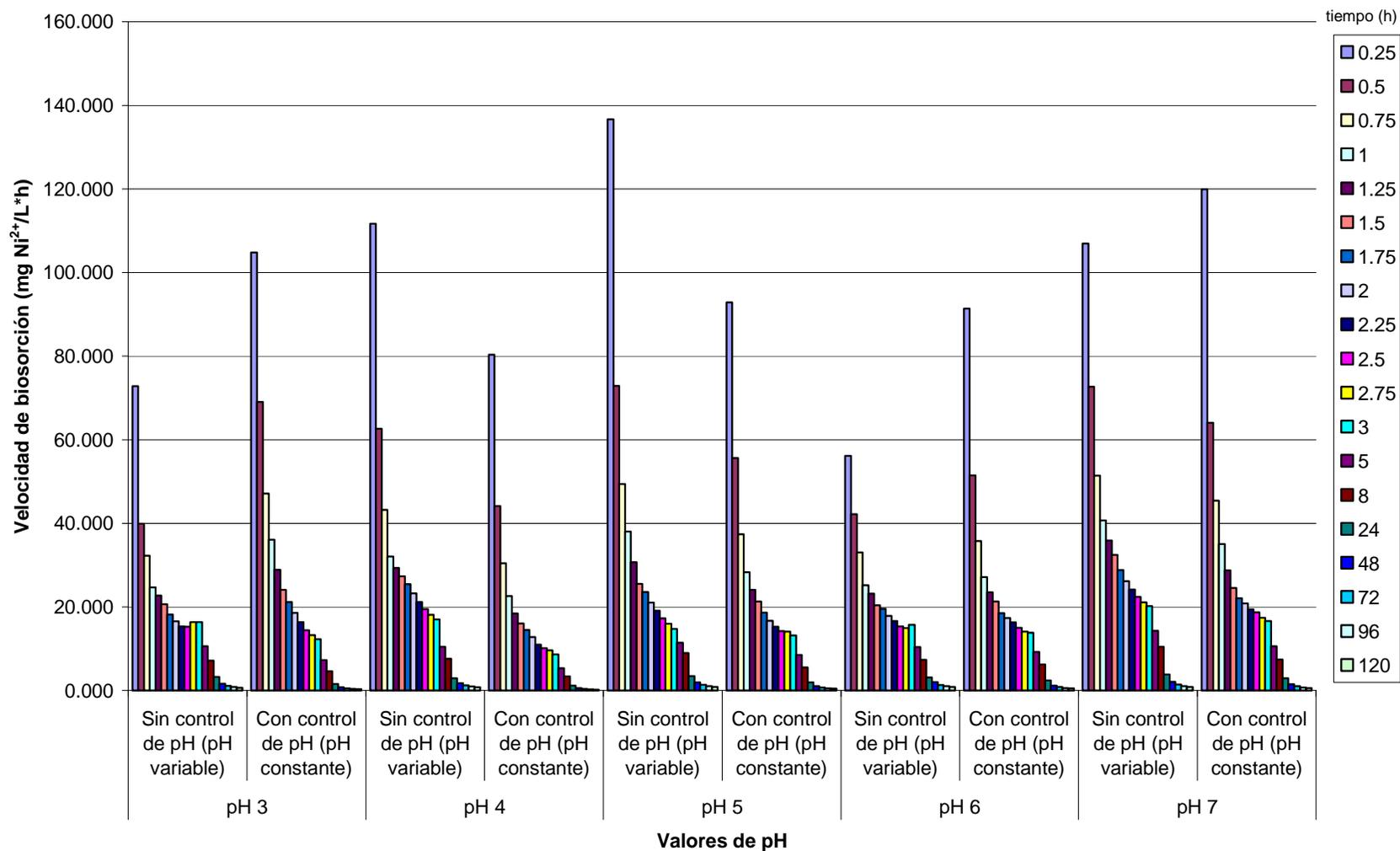


Figura 20. Perfil de variación de las velocidades volumétricas de biosorción de níquel en los experimentos llevados a cabo con HSE15, a los diferentes valores de pH constantes ensayados.

8.4. Evaluación del efecto de la concentración inicial de níquel sobre la remoción del metal

Para evaluar el efecto de la concentración inicial de níquel divalente sobre la biosorción del metal por HSE15 se llevaron a cabo experimentos de remoción del metal a diferentes concentraciones iniciales del metal, en el intervalo de 20 a 300 mg/L, y a un pH inicial de 7. Para asegurar que se alcanzara el estado de equilibrio dinámico a todas las concentraciones ensayadas, los experimentos se prolongaron hasta 168 h.

En la figura 21 se muestran los porcentajes de níquel residual y de eficiencia de remoción del metal obtenidos a las 168 horas de contacto, en función de la concentración inicial de níquel. Como era de esperarse, la eficiencia de remoción del metal disminuyó y el porcentaje de níquel residual aumentó a medida que se incrementó la concentración inicial ensayada. A bajas concentraciones iniciales de níquel se lograron altas eficiencias de remoción. A concentraciones altas de níquel se requeriría emplear un sistema de etapas múltiples para lograr alcanzar eficiencias altas de remoción. En las primeras etapas se removería la mayor cantidad de níquel y en las siguientes se alcanzaría a remover el metal remanente.

La variación de la capacidad de biosorción de níquel con respecto al tiempo de contacto se muestra en la figura 22, a todas las concentraciones iniciales ensayadas del metal. En la figura se aprecia que la capacidad de remoción se incrementó gradualmente al aumentar el tiempo de contacto, hasta alcanzar un valor prácticamente constante, lo cual ocurrió a cierto tiempo. A esta capacidad constante se le conoce como "capacidad en el equilibrio" (q_e) y al tiempo en el que se alcanza se le denomina como "tiempo de equilibrio" o "tiempo requerido para alcanzar el equilibrio". En la misma figura se puede observar que los tiempos de contacto en los que se empezó a alcanzar el equilibrio fueron: 8, 24, 48, 48, 48, 72, 120 y 144 horas, para las concentraciones iniciales de níquel de 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 y 300 ppm, respectivamente. Es conveniente mencionar que las capacidades de biosorción de níquel obtenidas a una concentración inicial del metal de 150 ppm no siguieron la tendencia esperada y esto se atribuye a errores experimentales, por lo que para la construcción de la isoterma de adsorción no se tomó en cuenta la capacidad alcanzada a esta concentración.

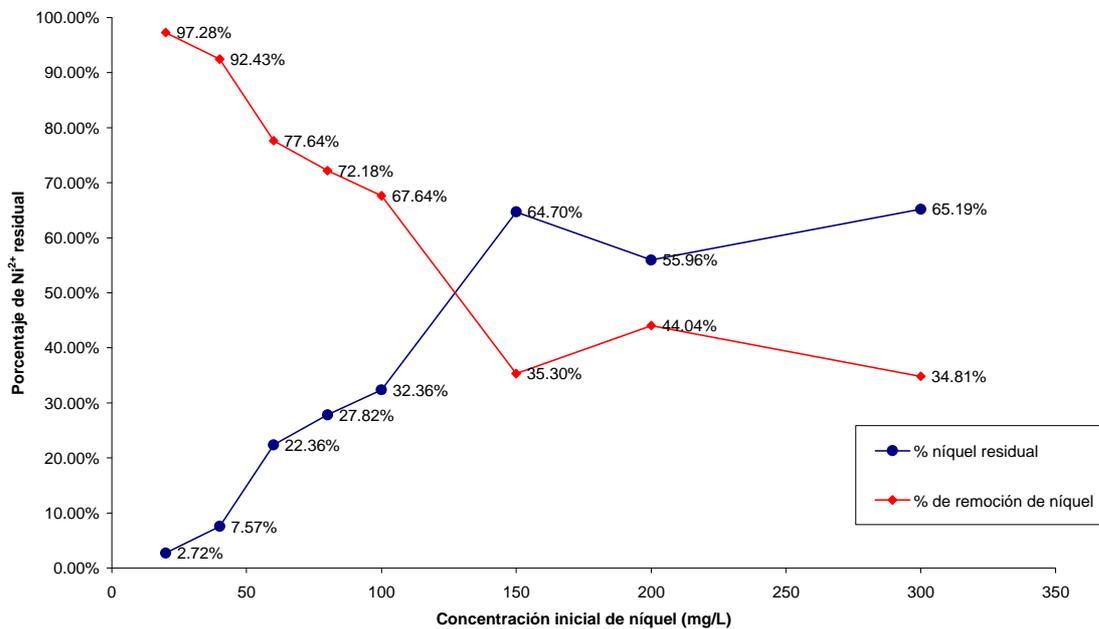


Figura 21. Porcentaje de níquel residual y eficiencia de remoción de níquel con HSE15, a diferentes concentraciones iniciales del metal.

La capacidad de biosorción de níquel en el equilibrio dependió de la concentración inicial del metal, pues ésta aumentó al incrementarse la cantidad de iones presentes en la solución (figura 23). Este comportamiento podría deberse a que al haber un mayor número de iones en la solución se favoreció la interacción de éstos con los sitios de adsorción/intercambio iónico presentes en el biosorbente. La curva hiperbólica obtenida es la típica de los sistemas de saturación.

En la figura 24 se presenta la relación entre la capacidad de biosorción de níquel en el equilibrio y la concentración del metal en equilibrio, también llamada "isoterma de sorción". La curva cóncava de la isoterma sugiere que la relación entre la concentración del metal remanente en solución y del adsorbido sobre el sólido disminuyó cuando la concentración del soluto (metal) se incrementó. Este comportamiento sugiere una progresiva saturación del sólido. A este tipo de isothermas se le denomina como "isoterma L" (Limousin et al., 2007).

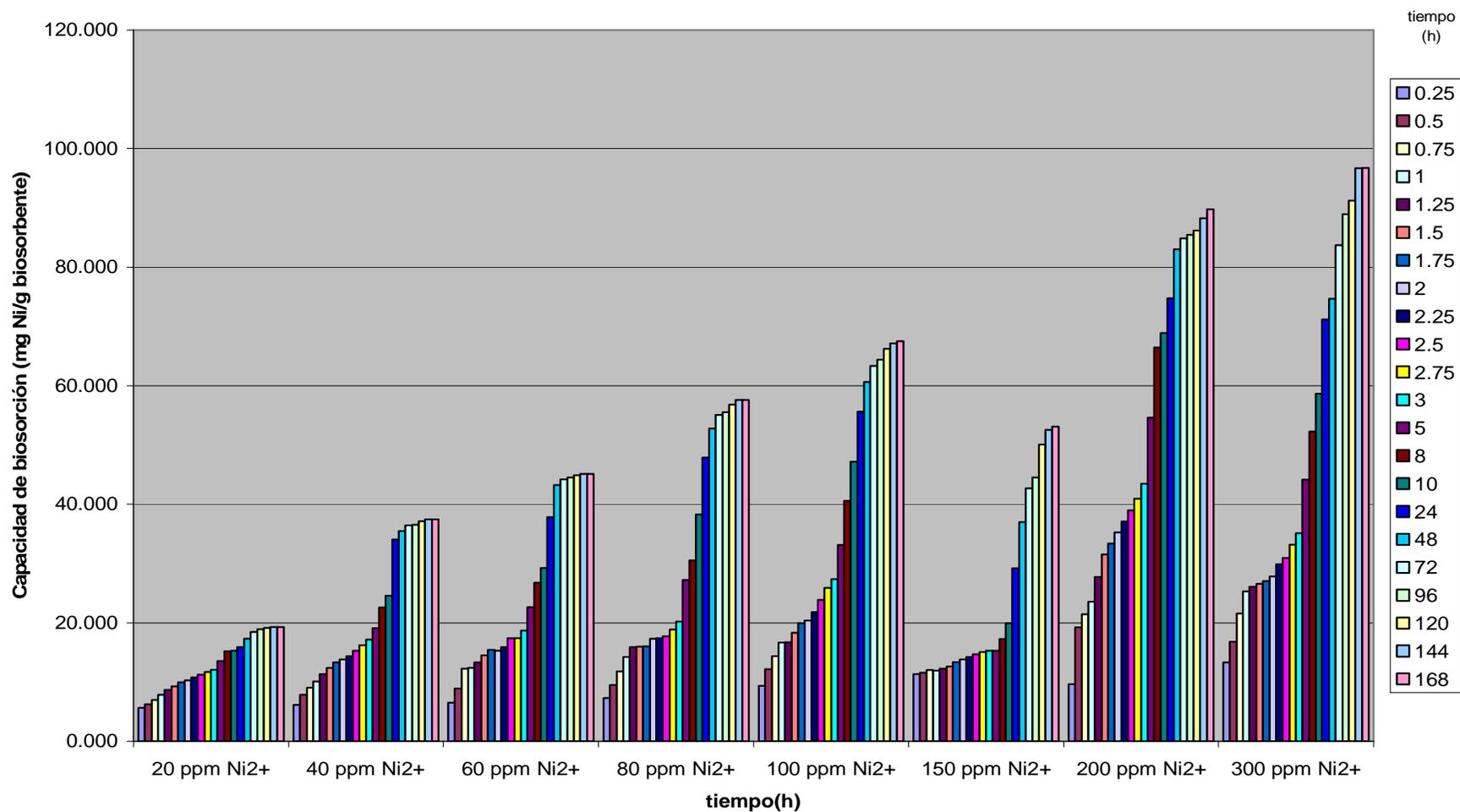


Figura 22. Variación de las capacidades de biosorción de níquel en los experimentos llevados a cabo con HSE15, a diferentes concentraciones iniciales del metal.

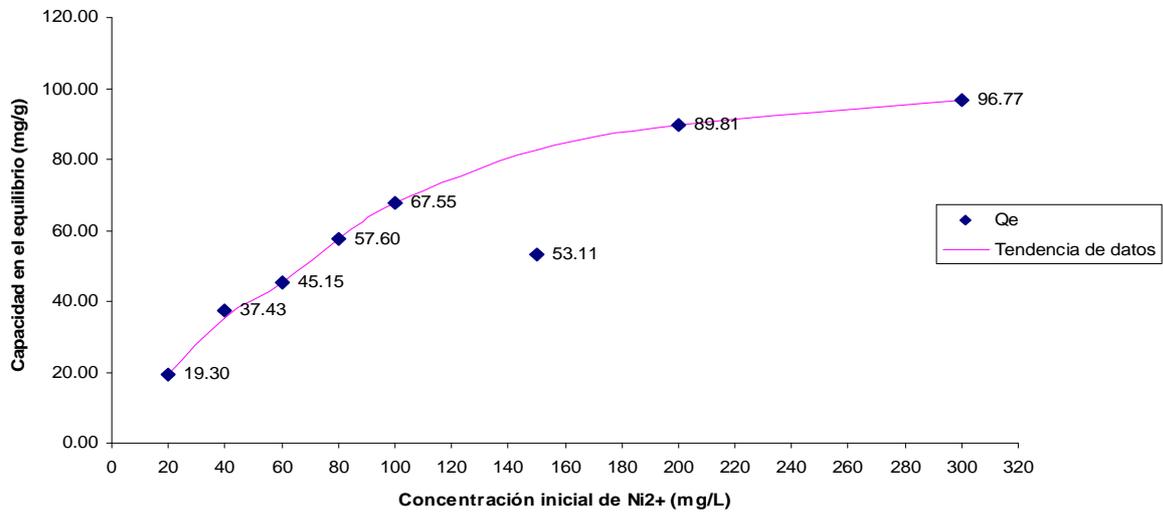


Figura 23. Dependencia de la capacidad de biosorción de níquel en el equilibrio con respecto a la concentración inicial del metal.

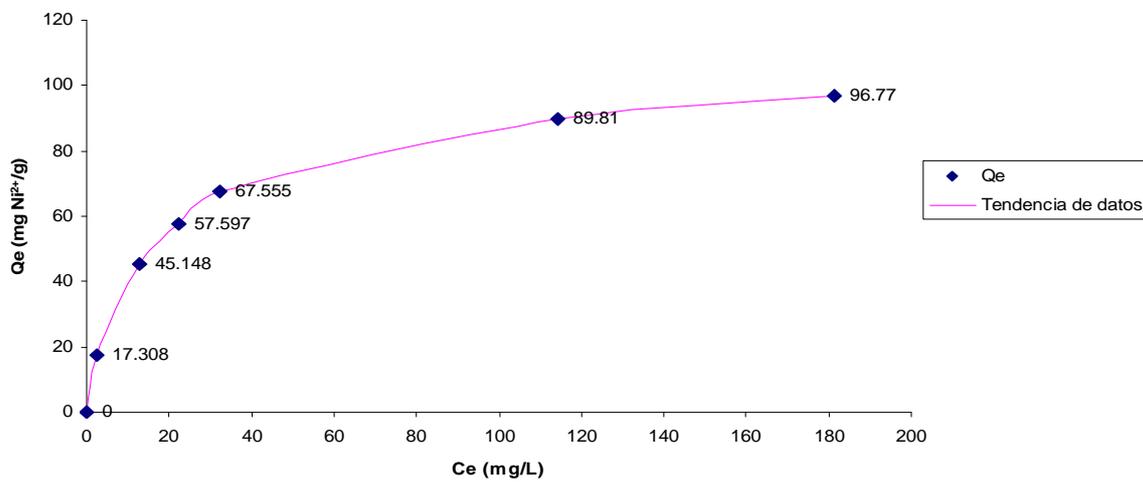


Figura 24. Isoterma experimental de biosorción de níquel.

En la figura 25 se presentan las velocidades volumétricas de biosorción de níquel alcanzadas a las diferentes concentraciones iniciales del metal ensayadas. Es evidente que las velocidades se incrementaron a medida que aumentó la concentración del metal. Este comportamiento se puede deber a que en la biosorción, como en todos los fenómenos de transferencia de masa, la velocidad del proceso depende del gradiente de potencial químico (lo cual se puede expresar como un gradiente de concentración). Así, el flux másico de iones níquel hacia el biosorbente depende de la diferencia de concentraciones del metal; es decir, a mayor diferencia de concentraciones de níquel entre la solución y la del sólido, mayor será la velocidad de transferencia. Asimismo, como se mencionó anteriormente, a mayor número de iones níquel en la solución, se favorece la interacción de éstos con los sitios disponibles de adsorción, lo que ocasiona un incremento de la velocidad.

También se puede apreciar que la velocidad de biosorción de níquel disminuyó al incrementarse el tiempo de contacto. Esto se debe a que al aumentar el tiempo los sitios disponibles para que el metal se adsorba van disminuyendo; asimismo, la fuerza motriz para que los iones níquel se transfieran de la solución líquida al biosorbente van disminuyendo como consecuencia de la disminución del gradiente de potencial químico (disminuye la diferencia de concentraciones de níquel de la solución y del sólido).

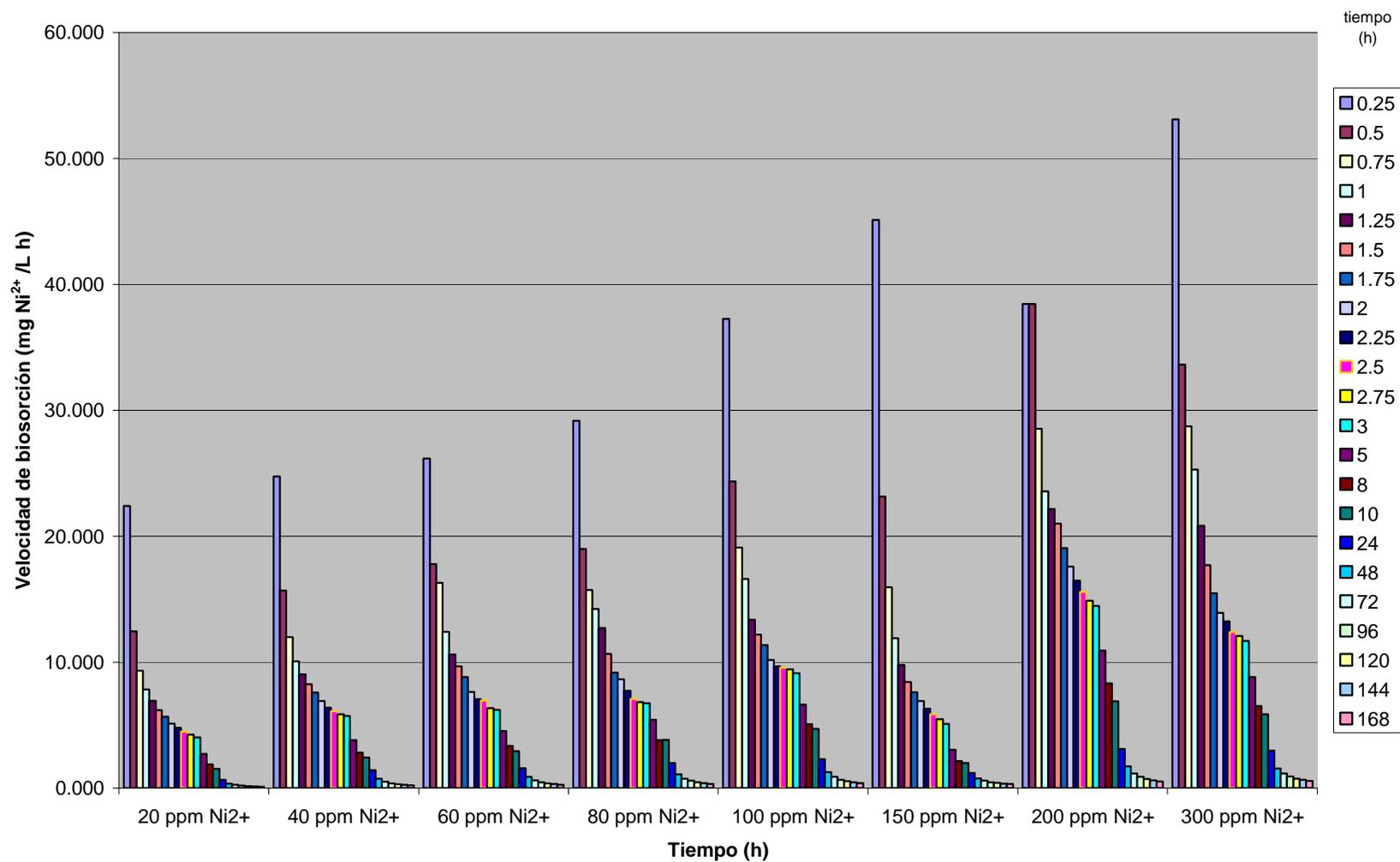


Figura 25. Variación de las velocidades de biosorción de níquel de HSE15 a diferentes concentraciones iniciales del metal.

El pH final de de las soluciones a diferentes concentraciones iniciales de níquel aumentó conforme se incrementó la concentración inicial de níquel.

8.5. Modelado matemático de la isoterma de biosorción de níquel

El modelado matemático de los procesos de biosorción es de gran utilidad para su aplicación industrial. Los modelos matemáticos proporcionan información valiosa en distintas condiciones de operación, así como para la caracterización, diseño y optimización de los procesos.

El análisis de los procesos de sorción requiere de datos de equilibrio que se expresan normalmente en forma de “isotermas de sorción”, las cuales son esenciales para modelar la adsorción y, por consiguiente, para el diseño, cálculo de eficiencias y costos del proceso. Las isotermas también permiten determinar el grado de separación que puede alcanzarse, la cantidad de adsorbente requerido y la sensibilidad del proceso con respecto a la concentración del soluto.

En el presente trabajo se construyó la isoterma de biosorción de níquel a partir de las capacidades de remoción en el equilibrio (q_e) y de las concentraciones de níquel en el equilibrio (c_e) obtenidas previamente en la sección 8.5 (figura 24). Estos datos se utilizaron para obtener los modelos matemáticos que describieran la isoterma de sorción de níquel.

Ho (2006) comparó el método de regresión lineal (para diversas formas de linealización de un modelo) con un método no lineal, de tres isotermas bien conocidas (entre ellas el modelo de Langmuir), usando datos de adsorción de cadmio (II) en el equilibrio. Este investigador concluyó que el método no lineal es más apropiado para obtener los parámetros de las isotermas (Ho, 2006). Con base en el estudio antes mencionado, en el presente trabajo se utilizó el método de regresión no lineal para obtener los parámetros de algunos modelos descritos en la literatura.

Para realizar el ajuste de datos experimentales a modelos matemáticos se usó el siguiente software: Wolfram Mathematica © 4.0 y Oakdale Engineering DataFit © 8.2, empleando el método de regresión no lineal de Levenberg-Marquardt.

8.5.1. Reseña de algunos modelos matemáticos que describen las isotermas de sorción

A continuación se presenta una reseña bibliográfica de los modelos matemáticos utilizados en este trabajo para representar la isoterma de sorción de níquel. Los modelos se seleccionaron con base en la frecuencia en la que han sido empleados en diversos estudios de biosorción (Febrianto et al., 2008).

Modelo de la isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = q_{\max} \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad \text{Ec. 3}$$

donde q_e es la cantidad de adsorbato retenido por la unidad de masa de adsorbente [mg/g], C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase líquida [mg/L], q_{\max} y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa [mg/g], y con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato [L/mg], respectivamente.

Este modelo considera a la adsorción como un fenómeno químico. La constante de Langmuir $b = 1/K$ está relacionada con la energía de adsorción a través de la ecuación de Arrhenius. Entre mayor sea el valor de b , y menor el valor de K , mayor será la afinidad del adsorbente por el adsorbato. El valor de q_{\max} se refiere a la cantidad máxima de adsorbato que puede retener el adsorbente, y se puede interpretar como el número total de sitios disponibles para la adsorción, y q_e como el número de sitios de unión que están ocupados por el sorbato a la concentración C_e (Volesky, 2003).

Aunque el modelo de Langmuir no explica los aspectos mecanísticos de la sorción, proporciona información sobre las capacidades de adsorción y es capaz de reflejar el comportamiento común de un proceso de adsorción en equilibrio. Langmuir supuso que las fuerzas que son ejercidas por los átomos químicamente no saturados de la superficie (número total de sitios de unión), no se extienden más allá del diámetro de una molécula

adsorbida y que, por consiguiente, la sorción está restringida a una monocapa (Volesky, 2003).

Para este modelo se hacen las siguientes consideraciones:

- Existe un número fijo de sitios para la adsorción,
- En el equilibrio, a cualquier temperatura y presión de gas, una fracción de los sitios de la superficie (θ) está ocupada por las moléculas adsorbidas, y la fracción $1-\theta$ está libre,
- Todos los sitios de adsorción son uniformes, es decir, el calor de adsorción es constante,
- Solamente hay un adsorbato,
- Una molécula de adsorbato interactúa con un sitio activo,
- No hay interacción entre las especies adsorbidas.

Modelo de la isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica. A diferencia del modelo de Langmuir, no indica una capacidad finita de adsorción del adsorbente y se utiliza en el intervalo de concentraciones bajas a intermedias. Sin embargo, es fácil de manejar matemáticamente en cálculos más complejos, como por ejemplo en el modelado del comportamiento dinámico de una columna de adsorción, por lo que con frecuencia aparece en trabajos de biosorción (Volesky, 2003; Febrianto et al., 2008).

El modelo de Freundlich se expresa mediante la siguiente expresión:

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 4}$$

donde k_f es la constante de Freundlich $[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$ y está relacionada con la capacidad de adsorción del biosorbente; n es una constante adimensional relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, por lo que es un indicador de la intensidad de la

adsorción del adsorbente; q_e es la capacidad en equilibrio del biosorbente [mg/g]; y C_e es la concentración en el equilibrio (Chen, 2008; Padmavathy, 2008).

El modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan los sitios de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto; asimismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

Modelo de la isoterma de Redlich - Peterson

El modelo de Redlich–Peterson es otra ecuación empírica y se le denomina como la “ecuación de tres parámetros”; este modelo es capaz de representar el equilibrio de adsorción en un intervalo amplio de concentración. La isoterma de Redlich-Peterson incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esta isoterma tiene una dependencia lineal con la concentración y una función exponencial en el denominador; se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{K_{RP}c_e}{1 + a_{RP}c_e^{\beta_{RP}}} \quad \text{Ec. 5}$$

donde K_{RP} es una constante del modelo de Redlich–Peterson (L/g); a_{RP} es otra constante del modelo (L/mg) $^{\beta_{RP}}$; β_{RP} es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando $\beta_{RP} = 1$ resulta la isoterma de Langmuir, y cuando $\beta_{RP} = 0$ resulta la ley de Henry (Vijayaraghavan et al., 2006; Febrianto et al., 2008).

Modelo de la isoterma de Sips

La isoterma de Sips, también conocida como isoterma de Langmuir-Freundlich, tiene la siguiente forma:

$$q_e = \frac{K_S c_e^{\beta_S}}{1 + a_S c_e^{\beta_S}} \quad \text{Ec. 6}$$

donde K_s y a_s son constantes de la isoterma de Sips, en unidades de $[(\text{mg/g})(\text{mg/L})^{-\beta_s}]$ y $[(\text{L/mg})^{\beta_s}]$, respectivamente; y β_s es el exponente del modelo de Sips. A bajas concentraciones de adsorbato, la isoterma de Sips se reduce a la isoterma de Freundlich y por tanto no obedece la ley de Henry. A concentraciones altas de adsorbato, predice la capacidad de sorción en monocapa, característico de la isoterma de Langmuir (Vijayaraghavan et al., 2006).

Modelo de la isoterma de Khan

La forma simplificada del modelo de Khan se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{\max} b_K c_e}{(1 + b_K c_e)^{a_K}} \quad \text{Ec. 7}$$

donde b_K es la constante del modelo de Khan; a_K es el exponente del modelo; q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente y C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato (Vijayaraghavan et al., 2006).

Modelo de la isoterma de Toth

La isoterma de Toth se deriva de la teoría del potencial, ha sido útil para describir la adsorción en sistemas heterogéneos, tales como la adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón. Asume una distribución asimétrica quasi-Gausiana de energía, lo que se traduce en que la mayoría de los sitios tienen una energía de adsorción menor que la del promedio (Do, 1998). Se representa por la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{\max} b_T c_e}{\left(1 + (b_T c_e)^{n_T}\right)^{\frac{1}{n_T}}} \quad \text{Ec. 8}$$

donde q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción; b_T es la constante del modelo; y n_t es el exponente del modelo de Toth. En diversos trabajos de adsorción, el parámetro n_t se utiliza para caracterizar la heterogeneidad del sistema, ya que entre más lejano esté su valor de la

unidad, más heterogéneo será (Do, 1998). Si $n_t = 1$, el modelo de Toth se reduce a la ecuación de Langmuir.

8.5.2. Resultados del ajuste de datos en equilibrio a modelos matemáticos de isothermas

De acuerdo con los coeficientes de determinación obtenidos y al análisis de varianza de la regresión (tablas 6 y 7), en general se obtuvo un buen ajuste de los datos en equilibrio a los modelos de isothermas utilizados. En la figura 26 se presentan la isoterma de sorción de níquel y los perfiles descritos por los diversos modelos de adsorción empleados en este trabajo.

De todos los modelos ensayados, el de Freundlich fue el que describió menos satisfactoriamente la isoterma de sorción de níquel, aun cuando se obtuvo un coeficiente de determinación alto. Esto podría deberse a que el modelo de Freundlich predice una capacidad que se incrementa conforme aumenta la concentración en el equilibrio; en cambio, experimentalmente se observó que la capacidad tiende a alcanzar un máximo. El modelo de Freundlich es adecuado para describir la adsorción en sistemas heterogéneos, como por ejemplo en la adsorción de níquel divalente por *Chlorella vulgaris* (Aksu y Donmez, 2006).

De los modelos que involucran capacidades máximas (Langmuir, Khan y Toth), el de Langmuir predice una capacidad máxima cercana a la obtenida experimentalmente (96.7 mg/g, a una concentración inicial de níquel de 300 mg/L), con un valor de 104.22 mg/g. En contraste, la capacidad máxima predicha por el modelo de Khan fue inferior (86.52 mg/g) y la del modelo de Toth fue superior (111.57 mg/g) a la alcanzada experimentalmente. Aun cuando los coeficientes de determinación obtenidos con los modelos de Khan y Toth fueron muy altos, de 0.9993 y 0.9996 respectivamente, es evidente que las capacidades máximas predichas por estos modelos no están acordes con lo experimental. Con los modelos de Redlich-Petersen y de Sips también se obtuvieron coeficientes de determinación altos, sin embargo los parámetros de estos modelos no pueden ser corroborados experimentalmente. Sin embargo, el valor de las constantes β_{RP} y β_S , de los modelos de Redlich-Peterson y Sips respectivamente, sugieren que el perfil de la isoterma tiende a ser semejante a la descrita por el modelo de Langmuir.

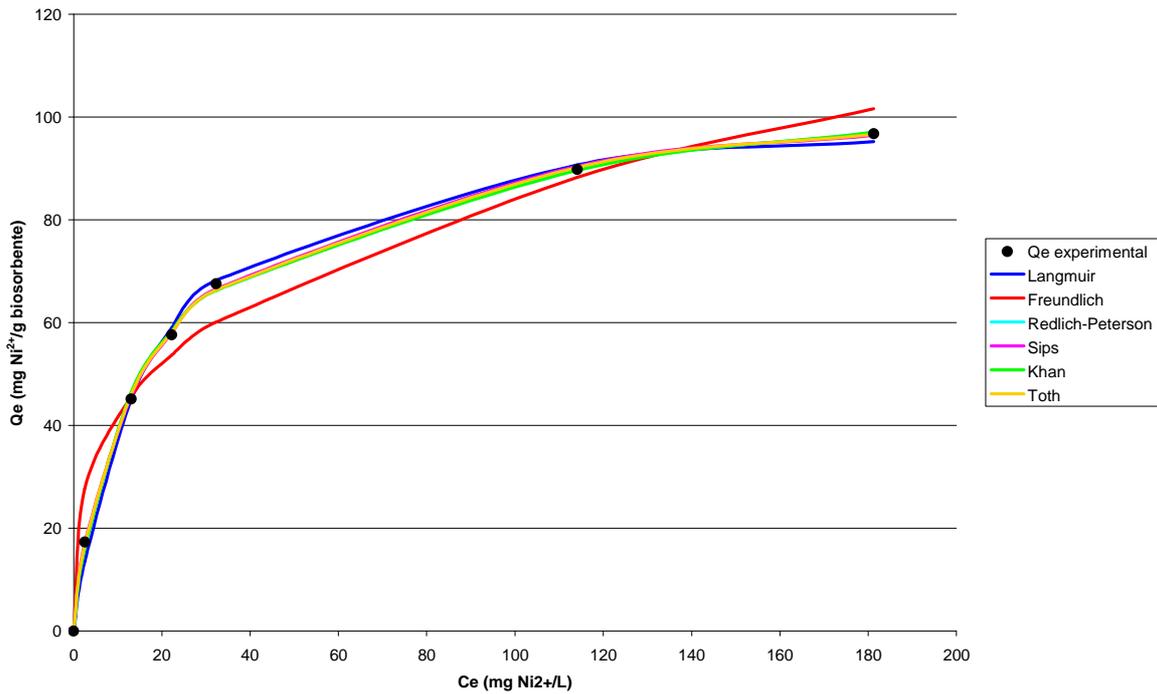


Figura 26. Isotherma de sorción de níquel, ajustada a modelos matemáticos.

Tabla 6. Coeficientes de determinación (r^2) e intervalo de valores con 95% de confianza, para parámetros estimados de los modelos matemáticos de isotermas .

Variable	Valor	95% (+/-)	Límite inferior	Límite superior
Langmuir				
q_{max} (mg/g)	104.2200	5.3942	98.8258	109.6142
b (L/g)	0.0586	0.0107	0.0479	0.0693
$r^2 = 0.9974$				
Freundlich				
k_f (mg/g)(L/mg) ^{3.2862}	20.8776	8.5997	12.2778	29.4773
$b=1/n$ (adim.)	0.3043		0.2114	0.3972
Como $n = 1/b$, los nuevos intervalos para n son:				
n	3.2862		4.7305	2.5176
$r^2 = 0.9732$				
Redlich-Peterson				
K_{RP} (L/g)	8.3972	2.2112	6.1860	10.6080
a_{RP} (L/mg) ^{0.9036}	0.1339	0.0759	0.0580	0.2097
β_{RP}	0.9036	0.0598	0.8438	0.9634
$r^2 = 0.9994$				

Tabla 6. (Continuación)

Variable	Valor	95% (+/-)	Límite inferior	Límite superior
Sips				
K_S (mg/g)(mg/L) ^{-0.8223}	9.3266	1.7294	7.5973	11.0560
a_S (L/mg) ^{0.8223}	0.0828	0.0125	0.0703	0.0953
β_S	0.8223	0.0783	0.7440	0.9006
$r^2 = 0.9997$				
Khan				
q_{max} (mg/g)	70.5728	21.4998	49.0730	92.0726
b_K	0.1109	0.0593	0.0516	0.1702
a_K	0.8796	0.0771	0.8025	0.9567
$r^2 = 0.9993$				
Toth				
q_{max} (mg/g)	117.8854	10.9743	106.9112	128.8597
b_T	0.0862	0.0234	0.0628	0.1096
n_T	0.6949	0.1413	0.5536	0.8362
$r^2 = 0.9996$				

Tabla 7. Análisis de varianza de la regresión de datos experimentales a modelos matemáticos de isoterma.

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (S ²)	Razón de varianzas	Prob.(F)
Langmuir					
Regresión	1	7627.0371	7627.0371	1920.8614	P << 0.01
Error	5	19.8532	3.9706		
Total	6	7646.8903			
Freundlich					
Regresión	1	7441.7138	7441.7138	181.3812	P << 0.01
Error	5	205.1402	41.0280		
Total	6	7646.8540			
Redlich-Peterson					
Regresión	2	7642.5034	3821.2517	3484.2136	P << 0.01
Error	4	4.3869	1.0967		
Total	6	7646.8903			
Sips					
Regresión	2	7644.8673	3822.4336	7557.8737	P << 0.01
Error	4	2.0230	0.5058		
Total	6	7646.8903			

Tabla 7. (Continuación)

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (S2)	Razón de varianzas	Prob.(F)
<u>Khan</u>					
Regresión	2	7641.2986	3820.6493	2733.0772	P << 0.01
Error	4	5.5917	1.3979		
Total	6	7646.8903			
<u>Toth</u>					
Regresión	2	7644.1730	3822.0865	5626.3412	P << 0.01
Error	4	2.7173	0.6793		
Total	6	7646.8903			

Con base en la capacidad máxima predicha por el modelo de Langmuir y por su sencillez se considera que este modelo es muy adecuado para describir los datos en el equilibrio de sorción de níquel por la cabeza de camarón pretratada con NaOH.

En la tabla 7 se muestran los valores de los parámetros del modelo de Langmuir para algunos sistemas de adsorción de níquel reportados en la literatura y los obtenidos en el presente trabajo. En la mayoría de los casos los coeficientes de determinación fueron altos. En la tabla se puede apreciar que, de acuerdo a la constante b del modelo de Langmuir, algunos biosorbentes tienen una alta afinidad por el níquel, sin embargo su capacidad máxima de adsorción es baja, como por ejemplo la levadura de panificación y el lodo activado. Lo opuesto ocurre con *Cassia fistula*, en donde se alcanzan altas capacidades de biosorción del metal, pero la afinidad del biosorbente por el níquel es baja. En la misma tabla se puede apreciar que la cabeza de camarón utilizada en este trabajo exhibe una capacidad de biosorción de níquel superior a la reportada para otros biosorbentes.

Tabla 8. Parámetros del modelo de Langmuir para la biosorción de níquel por diferentes materiales biológicos

Biosorbente	Parámetros del modelo de Langmuir		r^2	Referencia
	b (L/mg.)	q_{\max} (mg/g)		
Alginato de calcio	0.0880	15.26	0.992	Vijaya et al., 2008
<i>Cassia fistula</i> ("caña fístula" o "casia purgante")				
Hojas	0.01260	163.93	0.971	Hanif et al., 2007
Corteza del tallo	0.0020	172.41	0.959	
Corteza de la vaina	0.0345	196.07	0.981	
Cascarilla de arroz protonada con H_3PO_4	9.43×10^{-6}	46.51	0.941	Zafar et al., 2007
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.003	70.90	0.999	Aksu y Donmez, 2006
Cultivo ureolítico mixto (activo)	8×10^{-5}	12.58	0.888	Isik, 2008
Levadura de panificación	0.2120	9.01	0.954	Padmavathy, 2008
Lodo activado	0.1697	7.78	0.940	Hammami et al., 2007
<i>Sargassum wightii</i>	0.0054	63.20	0.982	Vijayaraghavan et al., 2006
HSE15	0.0586	104.2200	0.997	Presente estudio

8.6. Modelado matemático del proceso cinético de sorción de níquel

Con el fin de caracterizar el proceso cinético de sorción de níquel por HSE15, se intentó modelar los perfiles de remoción del metal, utilizando para ello ecuaciones de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden. Estos modelos son útiles ya que proporcionan información sobre la velocidad de sorción de un contaminante, la cual se utiliza para el dimensionamiento de los reactores y define los tiempos de residencia del adsorbato, por lo se utiliza para el diseño de un sistema de sorción.

8.6.1 Modelo de pseudo-primer orden

La ecuación de Lagergren de pseudo-primer orden expresa la rapidez de cambio de la capacidad de sorción del sorbente con respecto al tiempo, y se expresa mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{Ec. 9}$$

En donde q_e es la capacidad de sorción en condiciones de equilibrio (mg/g)
 k_1 , constante del modelo de pseudo-primer orden (h^{-1})

Al integrar la ecuación anterior, teniendo como límites a $t = 0, q = 0$ y $t = t, q = q$, se tiene:

$$\int_{t=0}^q \frac{dq}{q_e - q} = \int_{t=0}^t k_1 dt \quad \text{Ec. 10}$$

La ecuación resultante es la siguiente:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. 11}$$

Si se linealiza la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ec. 12}$$

Al realizar el ajuste de los datos obtenidos en los experimentos descritos en las secciones 8.5 y 8.4 al modelo de pseudo-primer orden, se observó que el comportamiento predicho por el modelo no describió satisfactoriamente los perfiles experimentales de remoción de níquel. Se ha informado que esto podría deberse a la presencia de una capa límite o de una resistencia externa que controla el proceso cinético inicial de sorción (Febrianto et al., 2008).

En diversos trabajos de biosorción de metales pesados se ha utilizado el modelo de pseudo-primer orden para tratar de representar los datos experimentales; sin embargo, en la mayoría de ellos se han reportado discrepancias entre los datos experimentales y los predichos por el modelo (Febrianto et al., 2008).

8.7. Modelo de pseudo-segundo orden

En comparación con el modelo de pseudo-primero orden, se considera que el modelo de pseudo-segundo orden es más apropiado para representar los datos cinéticos en los sistemas de biosorción. Se ha informado que el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a datos experimentales es indicativo de que el paso limitante en la biosorción de metales pesados son la quimisorción que involucra fuerzas de valencia a través del compartimento o intercambio de electrones entre el sorbente y el sorbato, la complejación, coordinación y/o quelación (Febrianto et al., 2008; Zafar et al., 2007).

El modelo de pseudo-segundo orden se basa en la suposición de que la biosorción sigue un mecanismo de segundo orden. Por consiguiente, la velocidad a la que se ocupan los sitios de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados (Zafar et al., 2007).

La ecuación de pseudo-segundo orden se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Ec. 13}$$

Al despejar se obtiene:

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 dt \quad \text{Ec. 14}$$

Integrando la ecuación anterior con límites de $t = 0, q = 0$ y $t = t, q = q$:

$$\int_{t=0}^q \frac{dq}{(q_e - q)^2} = \int_{t=0}^t k_2 dt \quad \text{Ec. 15}$$

La ecuación resultante es la siguiente:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Ec. 16}$$

Expresando la ecuación anterior en forma lineal:

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \text{Ec. 17}$$

La expresión anterior fue utilizada para obtener las constantes del modelo para las cinéticas de remoción de níquel llevadas a cabo a diferentes valores de pH y de concentración inicial del metal.

8.7.1. Ajuste de datos cinéticos obtenidos a diferentes valores de pH al modelo de pseudo-segundo orden

De acuerdo con los coeficientes de determinación y al análisis de varianza de la regresión (tablas 9 y 10), se deduce que el modelo de pseudo-segundo orden se ajustó adecuadamente a los datos experimentales obtenidos a todos los valores de pH ensayados.

En la figura 27 se muestran los datos experimentales y los predichos por el modelo de pseudo-segundo orden, para el experimento de remoción de níquel llevado a cabo a pH 7. Es evidente que el modelo describió satisfactoriamente el perfil experimental. Esto mismo ocurrió a los otros valores de pH ensayados.

Tabla 9. Coeficientes de determinación (r^2) e intervalo de valores con 95% de confianza, para el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los datos cinéticos obtenidos a diferentes valores iniciales de pH

Variable	Valor	95% (+/-)	Límite inferior	Límite superior
pH = 3				
$r^2 = 0.9995$				
a ($1/q_e$)	1.1607×10^{-2}	1.3526×10^{-4}	1.1472×10^{-2}	1.1743×10^{-2}
b ($1/h$)	3.1155×10^{-2}	5.5346×10^{-3}	2.5620×10^{-2}	3.6689×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	86.1530	-	85.1606	87.1688
$h=k \cdot q_e^2$ (g h/ mg)	32.0981	-	27.2561	39.0321
k_2 (g/mg h)	4.3245×10^{-3}	-	3.7583×10^{-3}	5.1369×10^{-3}
pH = 4				
$r^2 = 0.9979$				
a ($1/q_e$)	1.0560×10^{-2}	2.5395×10^{-4}	1.0306×10^{-2}	1.0814×10^{-2}
b ($1/h$)	2.9162×10^{-2}	1.0676×10^{-2}	1.8486×10^{-2}	3.9838×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	94.6984	-	92.4745	97.0319
$h=k \cdot q_e^2$ (g h/ mg)	34.2912	-	25.1019	54.0943
k_2 (g/mg h)	3.8238×10^{-3}	-	2.9354×10^{-3}	5.7454×10^{-3}
pH = 5				
$r^2 = 0.9967$				
a ($1/q_e$)	9.5500×10^{-3}	2.9300×10^{-4}	9.2600×10^{-3}	9.8400×10^{-3}
b ($1/h$)	2.8086×10^{-2}	9.1200×10^{-3}	1.8969×10^{-2}	3.7204×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	104.7205	-	101.6013	108.0372
$h=k \cdot q_e^2$ (g h/ mg)	35.6046	-	26.8791	52.7178
k_2 (g/mg h)	3.2467×10^{-3}	-	2.6039×10^{-3}	4.5166×10^{-3}
pH = 6				
$r^2 = 0.9927$				
a ($1/q_e$)	9.75×10^{-3}	4.58×10^{-4}	9.29×10^{-3}	1.02×10^{-2}
b ($1/h$)	3.66×10^{-2}	1.01×10^{-2}	2.65×10^{-2}	4.67×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	102.5776	-	97.9701	107.6399
$h=k \cdot q_e^2$ (g h/ mg)	27.3294	-	21.4335	37.7000
k_2 (g/mg h)	2.5973×10^{-3}	-	2.2331×10^{-3}	3.2538×10^{-3}
pH = 7				
$r^2 = 0.9984$				
a ($1/q_e$)	9.196×10^{-3}	1.910×10^{-4}	9.005×10^{-3}	9.387×10^{-3}
b ($1/h$)	4.044×10^{-2}	7.814×10^{-3}	3.262×10^{-2}	4.825×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	108.9676	-	107.6349	110.3338
$h=k \cdot q_e^2$ (g h/ mg)	24.7297	-	20.7247	30.6535
k_2 (g/mg h)	2.0913×10^{-3}	-	1.8262×10^{-3}	2.4857×10^{-3}

Tabla 10. Análisis de la regresión de los datos experimentales de remoción de níquel obtenidos a diferentes valores de pH con el modelo de pseudo-segundo orden

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (S^2)	Razón de varianzas	Prob.(F)
pH = 3					
Regresión	1	3.1933	3.1933	32777.5936	P << 0.01
Error	17	1.66×10^{-3}	9.74×10^{-5}		
Total	18	3.1949			
pH = 4					
Regresión	1	2.5939	2.5939	7770.2745	P << 0.01
Error	16	5.34×10^{-3}	3.34×10^{-4}		
Total	17	2.5993			
pH = 5					
Regresión	1	1.2114	1.2114	4768.1084	P << 0.01
Error	16	4.0649×10^{-3}	2.5406×10^{-4}		
Total	17	1.2154			
pH = 6					
Regresión	1	0.6045	0.60455	2053.951614	P << 0.01
Error	15	0.004415	0.000294		
Total	16	0.60896149			
pH = 7					
Regresión	1	2.00436749	2.00436749	10320.2106	P << 0.01
Error	17	3.30×10^{-3}	1.94×10^{-4}		
Total	18	2.00766919			

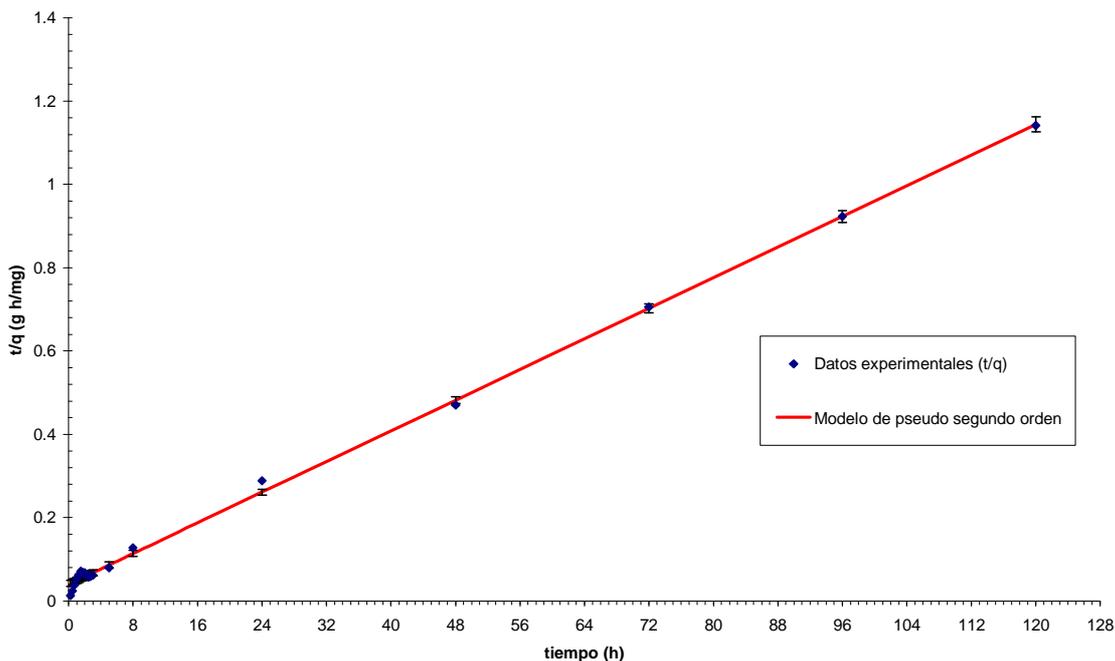


Figura 27. Datos experimentales ajustados al modelo de pseudo-segundo orden linealizado, para la cinética de remoción de níquel llevada a cabo a pH de 7.

8.7.2. Relación entre la velocidad de sorción inicial de níquel y el pH

En la tabla 11 se muestran los valores de capacidad de sorción de níquel obtenidos experimentalmente y de los predichos por el modelo, así como la constante de velocidad (k) y la velocidad de adsorción inicial (h), para todos los valores de pH inicial ensayados.

Las capacidades de sorción en el equilibrio obtenidas con el modelo de pseudo-segundo orden fueron muy cercanas a las experimentales, con una variación de hasta 2.35%. Asimismo, se encontró que la velocidad de sorción inicial disminuyó a medida que se incrementó el pH, lo que indica que a valores bajos de pH el proceso de sorción inicial del metal es más rápido. Es conveniente mencionar que hasta el momento no se han encontrado trabajos de biosorción de níquel en los que se determine la relación entre la velocidad de sorción inicial y el pH.

Tabla 11. Parámetros obtenidos del ajuste de datos al modelo de pseudo-segundo orden, a los diferentes valores de pH ensayados

pH	q_e experimental (mg g ⁻¹)	q_e teórica (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	k g mg ⁻¹ h ⁻¹	r^2	C.V. q_e
3	84.793	86.153	32.0981	4.3245×10^{-3}	0.9995	1.13%
4	93.656	94.698	34.2912	3.8238×10^{-3}	0.9979	0.78%
5	103.689	104.720	35.6046	3.2467×10^{-3}	0.9967	0.70%
6	104.686	102.578	27.3294	2.5973×10^{-3}	0.9927	1.44%
7	105.182	108.968	24.7297	2.0913×10^{-3}	0.9984	2.35%

8.7.3. Relación entre la velocidad de sorción inicial de níquel y la concentración inicial del metal

Los coeficientes de determinación obtenidos en el ajuste de datos experimentales al modelo de pseudo-segundo orden, cuando se utilizaron diferentes concentraciones iniciales de níquel divalente, fueron adecuados (tabla 12). Los análisis de varianza de la regresión corroboraron lo antes mencionado (tabla 13). Por consiguiente, el modelo de pseudo-segundo orden es adecuado para representar el proceso cinético de remoción de níquel divalente por la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 N durante 15 minutos a ebullición, a todas las concentraciones iniciales del metal ensayadas. Esto último se puede observar en la figura 28, la cual muestra los perfiles experimentales y los predichos por el modelo de pseudo-segundo orden cuando se utilizó una concentración inicial del níquel de 300 mg/L. Un comportamiento semejante se obtuvo a todas las otras concentraciones ensayadas.

Tabla 12. Coeficientes de determinación (r^2) e intervalo de valores con 95% de confianza obtenidos en el ajuste de los datos cinéticos a diferentes concentraciones iniciales de níquel divalente con el modelo de pseudo-segundo orden.

Variable	Valor	95% (+/-)	Límite inferior	Límite superior
$C_0 = 20 \text{ ppm Ni}^{2+}$				
$r^2 = 0.9994$				
a ($1/q_e$)	5.15×10^{-2}	5.99×10^{-4}	5.09×10^{-2}	5.21×10^{-2}
b (1/h)	1.09×10^{-1}	3.63×10^{-2}	7.27×10^{-2}	1.45×10^{-1}
q_e teórica (mg/g)	19.4083	-	19.1851	19.6368
$h=k*q_e^2$ (g h/ mg)	9.1676	-	6.8767	13.7475
k_2 (g/mg h)	2.4338×10^{-2}	-	1.8683×10^{-2}	3.5652×10^{-2}
$C_0 = 40 \text{ ppm Ni}^{2+}$				
$r^2 = 0.9996$				
a ($1/q_e$)	2.62×10^{-2}	2.38×10^{-4}	2.60×10^{-2}	2.64×10^{-2}
b (1/h)	9.08×10^{-2}	1.44×10^{-2}	7.64×10^{-2}	1.05×10^{-1}
q_e teórica (mg/g)	38.1694	-	37.8256	38.5195
$h=k*q_e^2$ (g h/ mg)	11.0125	-	9.5020	13.0940
k_2 (g/mg h)	7.5588×10^{-3}	-	6.6411×10^{-3}	8.8250×10^{-3}
$C_0 = 60 \text{ ppm Ni}^{2+}$				
$r^2 = 0.9995$				
a ($1/q_e$)	2.16×10^{-2}	2.22×10^{-4}	2.14×10^{-2}	2.18×10^{-2}
b (1/h)	8.22×10^{-2}	1.34×10^{-2}	6.88×10^{-2}	9.56×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	46.2500	-	45.7810	46.7288
$h=k*q_e^2$ (g h/ mg)	12.1669	-	10.4579	14.5436
k_2 (g/mg h)	5.6879×10^{-3}	-	4.9897×10^{-3}	6.6604×10^{-3}
$C_0 = 80 \text{ ppm Ni}^{2+}$				
$r^2 = 0.9993$				
a ($1/q_e$)	1.69×10^{-2}	2.07×10^{-4}	1.67×10^{-2}	1.71×10^{-2}
b (1/h)	8.01×10^{-2}	1.26×10^{-2}	6.76×10^{-2}	9.27×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	59.0367	-	58.3234	59.7676
$h=k*q_e^2$ (g h/ mg)	12.4778	-	10.7873	14.7964
k_2 (g/mg h)	3.5801×10^{-3}	-	3.1712×10^{-3}	4.1422×10^{-3}
$C_0 = 100 \text{ ppm Ni}^{2+}$				
$r^2 = 0.9994$				
a ($1/q_e$)	1.46×10^{-2}	1.68×10^{-4}	1.44×10^{-2}	1.47×10^{-2}
b (1/h)	6.32×10^{-2}	1.02×10^{-2}	5.30×10^{-2}	7.33×10^{-2}
q_e teórica (mg/g)	68.6316	-	67.8499	69.4315
$h=k*q_e^2$ (g h/ mg)	15.8302	-	13.6336	18.8705
k_2 (g/mg h)	3.3608×10^{-3}	-	2.9615E-03	3.9144E-03

Tabla 12. (Continuación).

Variable	Valor	95% (+/-)	Límite inferior	Límite superior
<u>C₀ = 150 ppm Ni²⁺</u>				
r ² = 0.9837				
a (1/q _e)	1.88 x 10 ⁻²	1.13 x 10 ⁻³	1.77 x 10 ⁻²	2.00 x 10 ⁻²
b (1/h)	1.60 x 10 ⁻¹	6.87 x 10 ⁻²	9.12 x 10 ⁻²	2.28 x 10 ⁻¹
q _e teórica (mg/g)	53.0856	-	50.0749	56.4814
h=k*q _e ² (g h/ mg)	6.2570	-	4.3766	10.9706
k ₂ (g/mg h)	2.2203 x 10 ⁻³	-	1.7454 x 10 ⁻³	3.4389 x 10 ⁻³
<u>C₀ = 200 ppm Ni²⁺</u>				
r ² = 0.9996				
a (1/q _e)	1.11 x 10 ⁻²	1.10 x 10 ⁻⁴	1.10 x 10 ⁻²	1.12 x 10 ⁻²
b (1/h)	3.48 x 10 ⁻²	6.66 x 10 ⁻³	2.82 x 10 ⁻²	4.15 x 10 ⁻²
q _e teórica (mg/g)	89.8767	-	88.9980	90.7729
h=k*q _e ² (g h/ mg)	28.7081	-	24.1001	35.4947
k ₂ (g/mg h)	3.5539 x 10 ⁻³	-	3.0427 x 10 ⁻³	4.3078 x 10 ⁻³
<u>C₀ = 300 ppm Ni²⁺</u>				
r ² = 0.9958				
a (1/q _e)	1.03 x 10 ⁻²	3.12 x 10 ⁻⁴	1.00 x 10 ⁻²	1.06 x 10 ⁻²
b (1/h)	5.55 x 10 ⁻²	1.89 x 10 ⁻²	3.66 x 10 ⁻²	7.44 x 10 ⁻²
q _e teórica (mg/g)	96.9993	-	94.1513	100.0250
h=k*q _e ² (g h/ mg)	18.0247	-	13.4433	27.3432
k ₂ (g/mg h)	1.9157 x 10 ⁻³	-	1.5165 x 10 ⁻³	2.7330 x 10 ⁻³

Tabla 13. Análisis de varianza de la regresión de datos experimentales de la remoción de níquel, a diferentes valores iniciales de pH, con el modelo de pseudo-segundo orden.

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (S ²)	Razón de varianzas	Prob.(F)
<u>C₀ = 20 ppm Ni²⁺</u>					
Regresión	1	27.3120	27.3120	398.0329	P <<0.01
Error	18	1.2351	0.0686		
Total	19	28.5471			
<u>C₀ = 40 ppm Ni²⁺</u>					
Regresión	1	35.1758	35.1758	283.5716	P <<0.01
Error	18	2.2328	0.1240		
Total	19	37.4086			

Tabla 13. (Continuación).

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (S^2)	Razón de varianzas	Prob.(F)
<u>$C_0 = 60 \text{ ppm Ni}^{2+}$</u>					
Regresión	1	44.5280	44.5280	680.8240	P <<0.01
Error	18	1.1773	0.0654		
Total	19	45.7053			
<u>$C_0 = 80 \text{ ppm Ni}^{2+}$</u>					
Regresión	1	28.6555	28.6555	449.9972	P <<0.01
Error	18	1.1462	0.0637		
Total	19	29.8017			
<u>$C_0 = 100 \text{ ppm Ni}^{2+}$</u>					
Regresión	1	22.5691	22.5691	335.5929	P <<0.01
Error	18	1.2105	0.0673		
Total	19	23.7796			
<u>$C_0 = 150 \text{ ppm Ni}^{2+}$</u>					
Regresión	1	9.1561	9.1561	937.4236	P <<0.01
Error	18	0.1758	0.0098		
Total	19	9.3319			
<u>$C_0 = 200 \text{ ppm Ni}^{2+}$</u>					
Regresión	1	17.2590	17.2590	112.5969	P <<0.01
Error	18	2.7591	0.1533		
Total	19	20.0180			
<u>$C_0 = 300 \text{ ppm Ni}^{2+}$</u>					
Regresión	1	11.7118	11.7118	386.8560	P <<0.01
Error	18	0.5449	0.0303		
Total	19	12.2567			

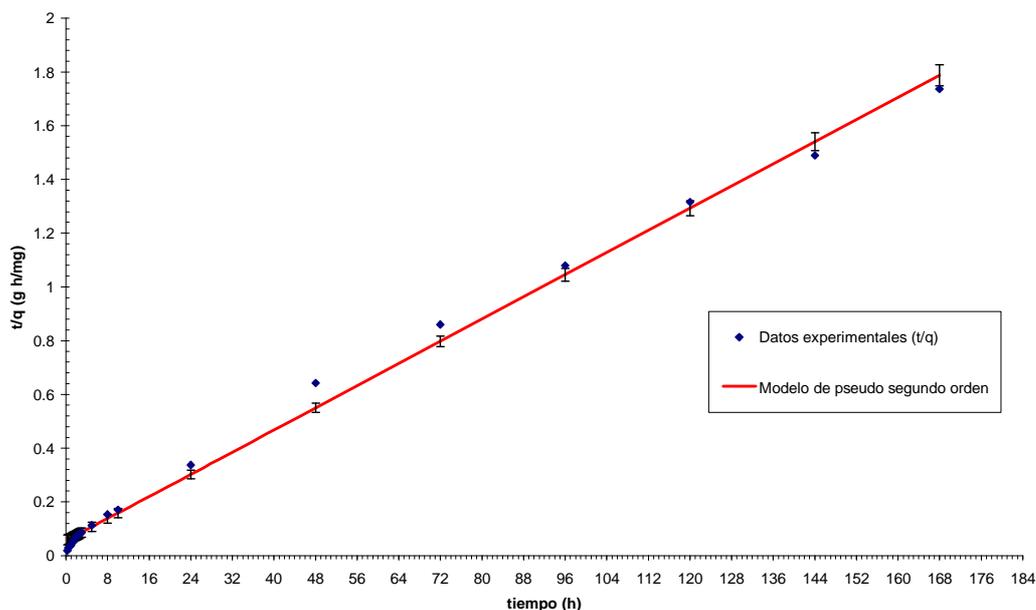


Figura 28. Datos experimentales ajustados al modelo de pseudo-segundo orden linealizado, para el experimento de remoción del metal llevado a cabo a una concentración inicial de 300 ppm

8.7.4. Relación entre la constante de velocidad de pseudo-segundo orden y la concentración inicial de níquel divalente

En la tabla 14 se presentan la capacidad experimental de sorción de níquel y la estimada con el modelo de pseudo-segundo orden, así como la constante de velocidad (k) y la velocidad de adsorción inicial (h), para cada una de las concentraciones iniciales de níquel ensayadas.

Es evidente que las capacidades de sorción experimentales y las obtenidas con el modelo de pseudo-segundo orden son semejantes. Además, se encontró que la velocidad de sorción inicial (h) aumentó cuando la concentración inicial de níquel se incrementó; sin embargo, la constante cinética del proceso (k) disminuyó a medida que se elevó la concentración inicial del metal (figura 29), lo que indica que aunque la biosorción se produjo en su fase inicial de forma más rápida al aumentar la concentración inicial, posteriormente el proceso transcurrió de forma más lenta hasta alcanzar el equilibrio.

Tabla 12 . Parámetros del modelo de pseudo-segundo orden para las diferentes concentraciones de níquel ensayadas

Concentración inicial (mg L ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e teórica (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	k (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	r ²	C.V. q _e
20	19.304	19.408	9.1676	2.4338 x 10 ⁻²	0.9994	0.38%
40	37.432	38.169	11.0125	7.5588 x 10 ⁻³	0.9996	1.38%
60	45.148	46.250	12.1669	5.6879 x 10 ⁻³	0.9995	1.71%
80	57.597	59.037	12.4778	3.5801 x 10 ⁻³	0.9993	1.75%
100	67.555	68.632	15.8302	3.3608 x 10 ⁻³	0.9994	1.12%
150	53.106	53.086	6.2570	2.2203 x 10 ⁻³	0.9837	0.03%
200	89.810	89.877	28.7081	3.5539 x 10 ⁻³	0.9996	0.05%
300	96.770	96.999	18.0247	1.9157 x 10 ⁻³	0.9958	0.17%

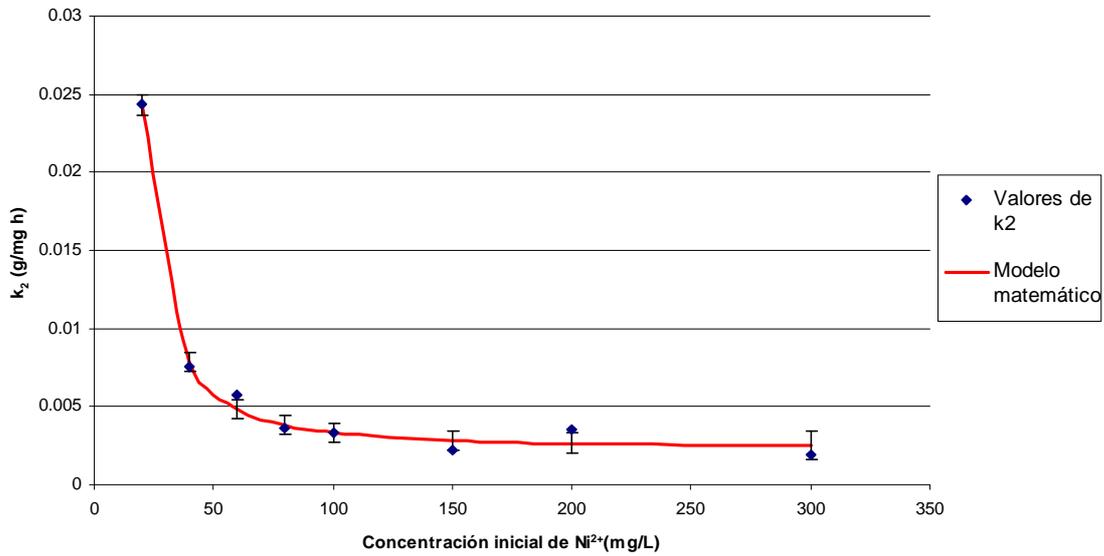


Figura 29. Dependencia de la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden con respecto a la concentración inicial de níquel divalente

La relación entre la constante de velocidad (k) y la concentración inicial de níquel puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$k_2 = a + \frac{b}{[Ni^{2+}]^{1.5}} + ce^{-[Ni^{2+}]}$$

Ec. 19

De acuerdo al coeficiente de determinación (tabla 15), al análisis de varianza de la regresión (tabla 16), así como a la dispersión de los datos experimentales con respecto a lo descrito por el modelo propuesto (figura 29), se deduce que la ecuación 19 es adecuada para representar la dependencia de la constante de velocidad y la concentración inicial del metal.

Tabla 13. Coeficiente de determinación (r^2) e intervalo de las constantes con 95% de confianza, del modelo matemático propuesto para describir la relación entre la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (k) y la concentración inicial de níquel

Variable	Valor	95% (+/-)	Límite inferior	Límite superior
$r^2 = 0.9946$				
a ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	2.01×10^{-3}	9.44×10^{-4}	1.07×10^{-3}	2.96×10^{-3}
b ($\text{g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	1.4365	0.5133	0.9232	1.9498
c ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	3038823.64	2591238.84	447584.806	5630062.48

Tabla 14. Análisis de varianza de la regresión con el modelo matemático propuesto para describir la relación entre la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (k) y la concentración inicial de níquel

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (S^2)	Razón de varianzas	Prob.(F)
Regresión	2	3.84×10^{-4}	1.92×10^{-4}	457.956774	0
Error	5	2.10×10^{-6}	4.20×10^{-7}		
Total	7	3.86×10^{-4}			

En la tabla 17 se presentan los resultados de capacidad experimental y teórica, así como las constantes cinéticas del proceso de sorción obtenidas con diferentes biosorbentes, cuando se ha utilizado el modelo de pseudo-segundo orden para describir el proceso cinético de remoción de níquel. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos en el presente trabajo con la cabeza de camarón, utilizando las mismas unidades que las reportadas en los trabajos de investigación señalados en la tabla, a fin de poder comparar. Se aprecia que las constantes cinéticas del proceso de sorción de níquel divalente por la cabeza de camarón es superior a la de otros materiales, lo que sugiere que la velocidad de sorción inicial es más rápida.

Tabla 15. Constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden reportadas para diferentes materiales biológicos

Biosorbente	Conc. inicial de Ni ²⁺ (mg/L)	k (g·mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg·g ⁻¹)		r ²	Referencia
			Exp.	Teórica		
Alginato de calcio	100	0.0012	-	-	0.988	Vijaya et al., 2008
	250	0.0028	-	-	0.995	
	500	0.0019	-	-	0.996	
<i>Cassia fistula</i> (“caña fístula” o “casia purgante”) Hojas	-	4.29 x 10 ⁻⁴	145.29	135.13	0.999	Hanif et al., 2007
	Corteza del tallo	1.67 x 10 ⁻⁴	148.40	140.84	0.996	
	Corteza de la vaina	8.14 x 10 ⁻⁴	188.40	169.49	0.982	
Cascarilla de arroz protonada con H ₃ PO ₄	100	0.0088	25.04	25.20	1.000	Zafar et al., 2007
Cultivo ureolítico mixto (inactivo)	86.50	0.0730	13.50	13.72	0.984	Isik, 2008
HSE15	20	2.43 x 10 ⁻²	19.304	19.408	0.999	Presente estudio
	40	7.56 x 10 ⁻³	37.432	38.169	1.000	
	60	5.69 x 10 ⁻³	45.148	46.250	0.999	
	80	3.58 x 10 ⁻³	57.597	59.037	0.999	
	100	3.36 x 10 ⁻³	67.555	68.632	0.999	
	150	2.22 x 10 ⁻³	53.106	53.086	0.984	
	200	3.55 x 10 ⁻³	89.810	89.877	1.000	
300	1.92 x 10 ⁻³	96.770	96.999	0.996		
Levadura de panificación	100	0.0035	8.2	8.1	0.991	Padmavathy, 2008

De los resultados anteriores es evidente que el modelo de pseudo-segundo orden es capaz de describir el proceso cinético de biosorción de níquel por la cabeza de camarón pretratada con NaOH. Se conoce que este modelo representa la quimisorción o adsorción química

debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie (Febrianto et al., 2008).

9. Conclusiones

- 1) La cabeza de camarón es un residuo de bajo costo, fácilmente disponible y con una alta capacidad de biosorción de níquel divalente, por lo que en el presente trabajo se seleccionó para llevar a cabo estudios posteriores.
 - 2) El pretratamiento de la cabeza de camarón con NaOH 0.5 N durante 15 minutos a ebullición incrementó significativamente (130%) su capacidad de sorción de níquel.
 - 3) El pH inicial más adecuado para la biosorción de níquel divalente por la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 N fue de 7.0.
 - 4) El modelo de Langmuir describió adecuadamente la biosorción de níquel en el equilibrio. La capacidad máxima de sorción del metal predicha por el modelo fue de 104.22 mg/g.
 - 5) El modelo de pseudo-segundo orden representó satisfactoriamente los perfiles cinéticos de remoción de níquel divalente, a los diferentes valores de pH y concentración inicial del metal ensayados. Estos resultados indican que el proceso de remoción de níquel por la cabeza de camarón pretratada con NaOH 0.5 N a ebullición durante 15 minutos puede ser descrito como quimisorción.
 - 6) Las características de sorción de níquel divalente exhibidas por la cabeza de camarón pretratada sugieren que este material podría ser una alternativa potencialmente útil para la remoción de níquel divalente de soluciones acuosas.
-

10. Referencias

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1993. Toxicological Profile for Nickel. Washington, D.C. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. pp. 53-129.
 2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Nickel. Washington, D.C. : US Department of Health and Human Services. Public Health Service. 1-262.
 3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2000. Toxicological Profile for Nickel. Washington, D.C. : US Department of Health and Human Services. Public Health Service. 1-147.
 4. Aksu, Z.; Donmez, G. 2006. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry* **41**: 860–868
 5. Anke, M.; Grun M.; Dittrich, G.; Groppe, B.; Henning, A. 1974. En: Trace Element Metabolism in Animals. Hoekstra, W.; Suttie, J.; Ganther, H.; Mertz, W. (eds.). Baltimore: University Park Press. pp. 715-718.
 6. Ashkenazy, R.; Gottlieb, L.; Yannai, S. 1997. Characterization of acetone-washed yeast biomass functional groups involved in lead biosorption, *Biotechnol. Bioeng* **55**: 1–10
 7. Barceloux, D.G. 1999. *Clin.Toxicol.* **37**: 239-258.
 8. Benítez G.2004. Equihua, M. 2004. Capulín, iluminado y resistente: *Prunus serotina*. [en línea] <http://www.mexicoforestal.gob.mx/nuestros_arboles.php?id=75> [consulta 15 de noviembre 2008].
 9. Brady, D.; Duncan, J.; Duncan, R. 1994. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **91**: 149-154.
 10. Campbell, N. A. (1996) *Biology* (4th edition) Benjamin Cummings, New Work. p.69 ISBN 0-8053-1957-3.
 11. Can, M. Y.; Kaya Y.; Algur, O. F. 2006. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology* **97**: 1761–1765.
 12. Chen, Z.; Ma, W. Han, M. 2008. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. . *J. Hazard. Mater.* **155**:327-333.
-

13. Cervantes, C.; Ramírez, M.I.; Alavarez A.H.; Vargas, E. 2000. Interacciones bacterianas con metales y metaloides tóxicos. En: Biotecnología de Minerales. Medrano-Roldán, H.; Galán-Wong, . Y L. J. Galán Wong (Eds.). CONACYT-COCYTED. México.
 14. Cetinkaya, G.; Aksu, Z.; Ozturk, A.; Kutsal, T. 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry* **34**: 885–892.
 15. Conde, M. 2007. Las promesas de la quitina. [en línea] <http://www.ambienteplastico.com/artman/publish/article_769.php> [consulta: 14 de septiembre 2008].
 16. Cushnie, G.C. 1985. Electroplating Wastewater pollution control technology Review N° 115 Noyes Publications, Park Ridge , N.J. pp. 96-112, 181-197.
 17. Çabuk, A.; Ülhan, S.; Fülük, C.; Çaliskan, F. 2005. Pb²⁺ Biosorption by Pretreated Fungal Biomass. *Turk J Biol.* **29**: 23-28
 18. Dabeka, R.W.; McKenzie, A.D. 1995. Survey of lead, cadmium, fluoride, nickel and cobalt in food composites and estimation of dietary intakes of these elements by Canadians in 1986-1988 *J. AOAC Int.* **78**:897-909
 19. Demchenko, N. P.; Kalimova, I. B.; Demchenko, K. N. 2005. Effect of nickel on growth, proliferation, and differentiation of root cells in *Triticum aestivum* seedlings *Russ. J. Plant Physiol.*, **52**: 220–228.
 20. Do, D.D. 1998. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press. London. pp. 49-84.
 21. Environmental Defense. 2006. The World Unites Against Inco -Backgrounder-. [en línea] <<http://www.incowatch.ca/content/backgrounder.htm>> [18 Agosto 2006].
 22. Environmental Protection Agency (EPA). 2002. Nickel and Nickel Compounds. Office of Pollution Prevention. Ohio, USA. pp. 1-4.
 23. Febrianto J.; Kosasiha, A. N.; Sunarsob, J.; Ju, Y.; Indraswati, N.; Ismadjia, S. 2008. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.042. Artículo en publicación.
 24. Fulkerson, J.F; Garner R.M.; Mobley, H.L. 1998. *J. Biol Chem* **273**:234-241
 25. Gajewska E.; Sklodowska, M. 2005. Antioxidative responses and proline level in leaves and roots of pea plants subjected to nickel stress. *Act. Physiol. Plant.* **27**: 329–339
 26. Hach water analysis handbook. 2002. Hach Company. 4th Edition. USA.
-

-
27. Hammami a.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Blazquez, M.L.; Munoz, J.A. 2007. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, *Journal of Environmental Management* **84**: 419–426.
 28. Hanif, M.A. ; Nadeem, R.; Bhatti, N.R.; Ahmad, T.M. 2007. Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *J. Hazard. Mater.* **B139**: 345–355.
 29. Ho, Y.S. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Res.* **40**: 119-125.
 30. Huang, C.; Ying-Chien, C.; Ming-Ren, L. 1996. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by palletized biopolymer, *J. Hazard. Mater.* **45**: 265–267.
 31. Isik, M. 2008. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* **62**: 97–104.
 32. Jiménez-Cisneros, B.E. 1997. La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa.
 33. Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K.; Namasivayam, C. 2001. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Separation and Purification Technology* **24**: 497–505.
 34. Kapoor, A.; Viraraghavan, T. 1997. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. *Bioresource Technology.* **63**: 109–113.
 35. Kasprzak, K.S.; Salnikow K. .2007. Nickel toxicity and carcinogenesis. En: Sigel A.; Sigel H.; Sigel R. K.O.(Eds.). *Metal Ions in Life Sciences Nickel and Its Surprising Impact in Nature.* John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, England. **2**: 619-660.
 36. Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme S., Choi A.H. 2006. Nickel - toxicity, ecological toxicity and regulatory information. [en línea]
<http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35171> [consulta 21 agosto 2006].
 37. Kuligowski J.; Halperin, K.M. 1992. *Arch Environ. Toxicol.* **23**:27-36.
 38. Küpper, H.; Kroneck P. M. H. 2007. Nickel in the Environment and Its Role in the Metabolism of Plants and Cyanobacteria. En: Sigel A.; Sigel H.; Sigel R. K.O.(Eds.). *Metal Ions in Life Sciences Nickel and Its Surprising Impact in Nature.* John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, England. **2**: 31-62.
 39. Limousin, G.; Gaudet, J.P.; Cgarlet, L.; Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* **22**: 249-275.
 40. Lumb, G.; Sunderman, F.W. 1988. The mechanism of malignant tumor induction by nickel sulfide. *Ann. Clin. Lab. Sci.* **18**: 353-366.
-

-
41. Malkoc, E. 2006. Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. J. Hazard. Mater. **B137**: 899–908
 42. Nieboer, E.; Nriagu, J. 1992. Nickel and Human Health. Current perspectives. John Wiley & Sons, Inc USA. pp. 1-352.
 43. Nieminen, T.M.; Ukonmaanaho, L.; Rausch, N.; Shotyk, W. 2007. Biogeochemistry of Nickel and Its Release into the Environment. En: Sigel A.; Sigel H.; Sigel R. K.O.(Eds.). Metal Ions in Life Sciences Nickel and Its Surprising Impact in Nature. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, England. **2**: 1-21.
 44. Niu, C. H.; Volesky, B.; Cleiman, D. 2007. Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells. Water Res. **41**: 2473-2478.
 45. Noll, K.; Gounaris, V.; Hou, W.S. 1991. Adsorption Technology for air and water pollution control. Lewis publishers, Inc. USA.
 46. Norma Oficial Mexicana NOM-001-EOL-1996, que establece los límites máximos permisibles para descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
 47. Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles para descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
 48. Ozdemir, G.; Ceyhan, N.; Manav, E. 2005. Utilization in alginate beads for Cu(II) and Ni(II) adsorption of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM05. World J. Microbiol. Biotechnol. **21**: 163-167.
 49. Padmavathy, V. 2008. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. Bioresource Technology. **99**: 3100–3109.
 50. Pandolfini, T.; Gabbrielli, R. & Comparini, C. 1992. Nickel toxicity and peroxidase activity in seedlings of *Triticum aestivum* L. Plant Cell Environ., **15**:719-725.
 51. Pane, E.F.; Richards, J.G.; Wood, C.M. 2003. Acute waterborne nickel toxicity in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) occurs by a respiratory rather than ionoregulatory mechanism. Aquatic Toxicology **63**: 65–82.
 52. Park, D.; Yun, Y.S.; Jo, J.H.; Park, J.M. 2005. Mechanism of Cr(VI) removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. Water Res. **39**:533-540.
 53. Roberts, R.S.; Julian, J.A.; Muir, D.C.; Shannon, S.S. 1989. Toxicology & Industrial Health : 975-993.
 54. Roberts, G.A.F. 1992. Chitin Chemistry. Macmillan. London, U.K. 56-58.
 55. Sarkar, B. 2002. Heavy metals in the Environment. Marcel Dekker, Inc. USA. pp. 349-407.
 56. Schiewer, S.; Volesky, B. 2000. Biosorption processes for heavy metal removal. En: Environmental Microbe-Metal Interactions, Lovley, D.R. (ed.). pp. 329-362.
-

-
57. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). 2005. Comunicación Social. Núm. 329/05 [en línea] <<http://www.sagarpa.gob.mx/cgcs/boletines/2005/noviembre/B329.pdf>> [consulta: 28 Agosto 2008].
58. SEMARNAT. 2005. Dirección General de Gestión integral de Materiales y Actividades Riesgosas. [en línea] <<http://www.semarnat.gob.mx/dgmic/suelos/programa.shtml>> [consulta: 20 Agosto 2006]
59. Smialowicz, R.J.; Zelikoff, J.T.; Thomas, P.T. 1998. Immunotoxicology of Environmental and Occupational Metals. London. Taylor & Francis, Ltd. 163-194.
60. Sprol. 2005. Worst Places in the World: Nickel pollution. [en línea] <<http://www.sprol.com/?s=nickel>> [25 Octubre 2007]
61. Sud, D.; Majan, G.; Kaur, M.P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology* **99**: 6017-6027.
62. Sunderman, F.W.; Neill, K.O.; Schuller, P.; Fishbein, L. 1986. Environmental Carcinogens: Selected methods of Analysis, Lyon, Francia. pp. 79-92.
63. Tunali, S.; Akar, T. 2006. Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass. *J. Hazard. Mater* **B131**: 137–145.
64. Uo, M; Watari, F; Yokoyama, A.; Matsuno, H.; Kawasaki, T. 1999. *Biomaterials* **20**: 747-755.
65. US Environmental Protection Agency. 1995. EPA Ground Water & Drinking Water breadcrumb Technical Factsheet on Nickel. [en línea] <<http://www.epa.gov/ogwdw000/dwh/t-ioc/nickel.html>> [consulta: 20 agosto 2006].
66. Vázquez, A.; Justine, L.; Siebe, C.; Alcantar, G.; De la Isla, M. 2001. Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. pp. 267-274.
67. Vijaya, Y.; Popuri, S.R.; Boddu, V.M.; Krishnaiah, A.. 2008. Modified chitosan and calcium, *Carbohydrate polymers* **72**: 261–271.
68. Vijayaraghavan, K; Palanivelub, K; Velana, M. 2004. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *J. Hazard. Mater.* **B113**: 223-230
69. Vijayaraghavan, K; Palanivelub, K; Velana, M. 2005. Crab shell-based biosorption technology for the treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents. *J. Hazard. Mater.* **B119**: 251-254.
-

-
70. Vijayaraghavan, K.; Padmesh, T.V.N.; Palanivelu K.; Velan, M. 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application two-parameter and three-parameter isotherm models. J. Hazard. Mater. **B133**: 304-308.
 71. Volesky, B.; Holan, Z.R. 1995. Biosorption of Heavy metals. Biotechnol. Prog. **11**: 235-250.
 72. Volesky, B. 2003. Sorption and biosorption. B.V. Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Québec, Canada.
 73. Wang, H.K.; Wood, J.M. 1984. Bioaccumulation of nickel by algae. Environ. Sc. Technol. **18**: 106-109.
 74. Webster, J.D.; Parker, T.F.; Alfrey, A.C.; Smythe, W.R.; Kubo, H.; Neal, G.; Hull, A.R. 1980. An. Intern. Med. **92**: 631-633.
 75. Yazici, H.; Kiliç, M.; Solak, M. 2008. Biosorption of copper(II) by *Marrubium globosum* subsp. *globosum* leaves powder: Effect of chemical pretreatment. J. Hazard. Mater. **151**: 669–675.
 76. Zafar, M., N.; Zafar, R.; Hanif, M. A. 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran. J. Hazard. Mater. **143**: 478-485.
-