



**Universidad de Oriente
Facultad de Ciencias Naturales
Centro de Estudios de Biotecnología Industrial**

**BIOADSORCIÓN DE NÍQUEL DISUELTO EN RESIDUAL DE LA
EMPRESA “COMANDANTE ERNESTO CHE GUEVARA” USANDO
BIOMASA DE *PHYLLANTHUS ORBICULARIS*.**

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MÁSTER
EN BIOTECNOLOGÍA**

Mención Ambiental

Autor: Lic. Ariel Díaz Puig

Tutora: Dra. Rosa María Pérez Silva

**SANTIAGO DE CUBA
2016**



**Universidad de Oriente
Faculta de Ciencias Naturales
Centro de Estudios de Biotecnología Industrial**

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MÁSTER EN
BIOTECNOLOGÍA**

MENCIÓN AMBIENTAL

**BIOADSORCIÓN DE NÍQUEL DISUELTO EN RESIDUAL DE LA EMPRESA
“COMANDANTE ERNESTO CHE GUEVARA” USANDO BIOMASA DE
*PHYLLANTHUS ORBICULARIS***

AUTOR: Lic. Ariel Díaz Puig

TUTORA: Dra. C. Rosa María Pérez Silva (PT)

Santiago de Cuba, 2016

*Donde haya un árbol que plantar, plántalo tú.
Donde haya un error que enmendar, enmiéndalo tú.
Donde haya un esfuerzo que todos esquivan, hazlo tú.*

Gabriela Mistral

En toda empresa, siempre hay con quien compartir esfuerzos.

En esta oportunidad quiero agradecer en primer lugar a la Dirección técnica de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” que apoya materialmente el proyecto, especialmente a Jorgito que pacientemente atiende todos los requerimientos de tiempo y análisis químicos.

Al resto de mis compañeros de trabajo, Josefina, los dos Osmany, Fausto, David, Roberto, Carlos, Galindo, Osvaldo, Bety, Oriol, Elba, Sarah, Lourdes, Milagrito, Alexander, Jorge Lázaro, Yovany, por su ayuda, preocupación e incitación constante para que continuara el trabajo

Al grupo de estudiantes que coincidimos en esta ocasión para cursar la maestría...

A Catalina, por coordinar un programa que nos sirvió para mucho más que una formación docente.

A Rosa, que aceptó la tutoría de este trabajo y ha debido echar mano de su paciencia para verlo concluido.

Al resto de los profesores y trabajadores del CEBI, Suyén, Serrat, Teresa, Bernardo, Janet, Miladis, Nemecio, que contribuyeron a nuestra formación.

Por último, agradezco a mi familia, mis padres y mi esposa, por disculpar el tiempo que he tenido que quitarles para compartirlo con este trabajo y mis otras obligaciones y a mis hijos, que perdonan mi falta de atención compensándolo con el vivo desinterés que han mostrado por lo que su padre ha estado haciendo.

RESUMEN y ABSTRACT

RESUMEN

Las aguas residuales contaminadas con metales pesados provenientes de las industrias minero-metalúrgicas, son un problema ambiental de gran preocupación. Los métodos tradicionales de tratamiento en ocasiones resultan caros y pueden crear problemas ambientales adicionales. La bioadsorción es un método de tratamiento alternativo que utiliza biomateriales de bajo costo para recuperar iones metálicos presentes en soluciones acuosas. En este trabajo, se evaluó la bioadsorción de iones de níquel (II) disueltos en soluciones sintéticas y en el licor residual final de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” usando para ello biomasa de *Phyllanthus orbicularis*. Se estableció que la capacidad de adsorción máxima de níquel por *Phyllanthus orbicularis* fue de 44.05 mg/g en las soluciones sintéticas y de 26.25 mg/g en el residual industrial. Se comprobó que la capacidad de adsorción se incrementa con el aumento del pH y la concentración inicial de níquel y se reduce con el incremento de la dosis de biomasa utilizada. La bioadsorción es un proceso rápido y alcanza el equilibrio en una hora aproximadamente. Se estableció que el proceso de adsorción de níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* sigue una cinética de pseudo-segundo orden y la naturaleza de la misma se corresponde con un proceso mediado por la adsorción química. Se comprobó la factibilidad técnica del proceso de bioadsorción continua en columna de lecho fijo, lográndose una eficiencia de adsorción efectiva de 97.57% con una capacidad de adsorción de 15.95 mg/g.

ABSTRACT

Nickel contaminated wastewater from mining industries is a major environmental concern. Current treatment methods are often expensive and can create additional problems. Biosorption is an alternative treatment method that uses inexpensive biomaterials to sequester metals from aqueous solutions. In this study, biosorption of the nickel (II) ions on *Phyllanthus orbicularis* biomass was evaluate for both, synthetic solutions and industrial wastewater from “Comandante Ernesto Che Guevara” Enterprise. It was establish that maximum nickel adsorption capacity of *Phyllanthus orbicularis* biomass was 44.05 mg/g for synthetic solutions and 26.25 mg/g for industrial wastewater. An increase in the initial nickel concentration increased the equilibrium nickel uptake. Increasing the pH increased the equilibrium nickel uptake too. For the other hand, an increase in biomass dose, reduce de nickel uptake. The adsorption process was rapid and the equilibrium was reach in about an hour. The nickel biosorption follow a pseudo-second order kinetic and it was establish that the adsorption process is chemical in nature. It was confirm the technical factibility of biosorption in fixed bed column, reaching a nickel remotion efficiency of 97.57% with a maximum nickel uptake of 15.95 mg/g.

ÍNDICE

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Contaminación por metales pesados	4
2.2 Remoción de metales pesados presentes en las aguas residuales	6
2.2.1 Bioadsorción	6
2.3 Factores que afectan la bioadsorción de iones metálicos	8
2.3.1 Efecto del pH	8
2.3.2 Efecto de la concentración inicial del ión metálico.....	9
2.3.3 Efecto de la dosis de biomasa	10
2.3.4 Efecto del tiempo de contacto	10
2.4 Cinética de la bioadsorción	10
2.5 Tipos de isotermas de adsorción	11
2.5.1 Isoterma de Langmuir	12
2.5.2 Isoterma de Freundlich	12
2.5.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	13
2.6 Plantas hiperacumuladoras.....	13
2.6.1 <i>Phyllanthus orbicularis</i> H.B.K.....	14
2.7 Descripción del proceso de producción de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.....	15
2.7.1 Efluentes de la industria.....	15
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
3.1 Colecta y preparación de la biomasa de <i>Phyllanthus orbicularis</i>	17
3.2 Preparación de las soluciones sintéticas de níquel.....	18
3.3 Estudios de adsorción en “batch” utilizando soluciones sintéticas de níquel.....	18
3.4 Estudios de adsorción en “batch” utilizando el licor residual final de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.....	19
3.5 Evaluación de la cinética de la bioadsorción del níquel presente en el licor residual sobre biomasa de <i>Phyllanthus orbicularis</i>	20
3.6 Evaluación del efecto del pH, la concentración inicial de níquel y la concentración de biomasa en la adsorción del níquel por <i>Phyllanthus orbicularis</i>	21
3.7 Aplicación de modelos de isotermas de adsorción a los datos experimentales.....	23
3.8 Experimento de bioadsorción en columna del níquel presente en el licor residual industrial por <i>Phyllanthus orbicularis</i>	24

3.9 Comparación de la capacidad de adsorción de biomasa de plantas hiperacumuladoras y tolerantes de níquel.....	26
3.10 Determinación de la concentración de níquel disuelto en las soluciones sintéticas en el licor residual industrial.....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
4.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de <i>Phyllanthus orbicularis</i>	28
4.2 Efecto del pH en la adsorción de níquel por <i>Phyllanthus orbicularis</i> en soluciones sintéticas.....	31
4.3 Evaluación de la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de <i>Phyllanthus orbicularis</i> utilizando un residual industrial.....	33
4.4 Evaluación cinética de la bioadsorción del níquel presente en el licor residual industrial en biomasa de <i>Phyllanthus orbicularis</i>	35
4.5 Efecto del pH, la concentración inicial de níquel y la concentración de biomasa en la adsorción del níquel por <i>Phyllanthus orbicularis</i>	36
4.6 Bioadsorción en columna del níquel presente en el licor residual industrial utilizando biomasa de <i>Phyllanthus orbicularis</i>	40
4.7 Comparación de la capacidad de adsorción de biomasa de plantas hiperacumuladoras y tolerantes de níquel.....	43
CONCLUSIONES.....	46
RECOMENDACIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La acumulación de metales pesados en el medio constituye un factor de riesgo para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas (Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014). La gran mayoría de estos elementos (Ni, Cd, Co, Cr, Pb, Hg, Zn) son introducidos a la esfera de interacción de la biosfera a través de los desechos generados por la actividad humana, destacándose la actividad industrial como principal fuente de emisión de metales pesados debido a la incapacidad de muchas de las tecnologías en uso para impedir que éstos pasen al medio a través de los efluentes de proceso constituyendo en ocasiones pérdidas adicionales para la industria.

Debido a las limitaciones de las tecnologías convencionales para el tratamiento de residuales, en la actualidad existe un marcado interés en la utilización de sistemas biológicos para recuperar iones de metales pesados contenidos en las soluciones de desechos originadas en los procesos industriales (Macek y Mackova, 2011).

Recientemente la biorremediación ha emergido como una tecnología alternativa con potencialidades para convertirse en vía de preferencia para este fin. Esto se debe a que además de las probadas capacidades adsorptivas sobre iones metálicos que poseen los diferentes tipos de biomasa utilizados, esta es en ocasiones altamente selectiva, fácilmente manejable y de obtención relativamente barata (Esmaeili y Beni, 2015).

En este sentido, las plantas hiperacumuladoras resultan potencialmente atractivas para el desarrollo de tecnologías para la biorremediación de residuales industriales altamente eficientes, ambientalmente limpias y menos costosas que las tecnologías convencionales. Estas plantas que evolucionaron en suelos con altas concentraciones de metales pesados, tienen la habilidad de acumular elevadas concentraciones de estos en su biomasa por lo que existe un creciente interés en su estudio para el desarrollo de la fitominería (Kidd y col. 2007)

El presente estudio está dirigido a la evaluación de la bioadsorción del níquel disuelto en el licor residual final de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” usando para ello biomasa de *Phyllanthus orbicularis* la cual es una planta hiperacumuladora de níquel que se encuentra formando parte de la flora autóctona en zonas con suelos ultramáficos.

Teniendo esto en cuenta se formulan el problema y la hipótesis siguientes:

Problema real

Tradicionalmente la remoción de iones de metales pesados contenidos en los efluentes de procesos industriales se realiza a través de tecnologías que tienen un elevado costo e introducen elementos que se convierten ellos mismos en contaminantes del medio.

Problema científico

Las capacidades adsorptivas de la biomasa obtenida de plantas hiperacumuladoras así como la cinética de los fenómenos de adsorción que se desarrollan en la superficie de estos medios no han sido suficientemente estudiadas por lo que su uso en el tratamiento de efluentes resulta muy limitado.

Hipótesis

Si se demuestra la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*, es posible diseñar un proceso en el que se utilice este material como matriz de adsorción para la remoción y posterior recuperación del níquel y otros metales pesados presentes en soluciones de desecho del proceso Caron de la Industria del níquel.

El trabajo se propone los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL:

Evaluar la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* como medio adsorbente para la recuperación del níquel disuelto en el licor residual final de la Empresa del níquel “Comandante Ernesto Che Guevara”.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Determinar los factores de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* y sobre la eficiencia de remoción de níquel del residual de la planta de Calcinación de la Empresa del níquel “Comandante Ernesto Che Guevara”.
2. Establecer la cinética y naturaleza de los procesos de adsorción del níquel en la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*.
3. Definir las condiciones óptimas para lograr la recuperación eficiente del níquel disuelto en el residual industrial.
4. Comprobar el proceso de bioadsorción de níquel en condiciones de flujo continuo en columna de lecho fijo de biomasa de *Phyllanthus orbicularis*.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminación por metales pesados

La presencia de contaminantes inorgánicos tales como los iones metálicos pesados, causan grandes problemas ambientales (Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014).

Entre los metales considerados tóxicos se encuentran el arsénico (As), cadmio (Cd), cromo hexavalente (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (V) y zinc (Zn) (EPA, 2013). Estos constituyen uno de los grupos de contaminantes ambientales sujetos a una mayor investigación y preocupación, fundamentalmente debido a su movilidad y a las bajas concentraciones a las que comienzan a manifestar sus efectos tóxicos. Además, no son compuestos biodegradables y tienen una alta persistencia en el ambiente, por tanto pueden acumularse en los tejidos causando varias enfermedades y desórdenes metabólicos (Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014).

La toxicidad por metales pesados es función de la naturaleza del elemento y la tolerancia y resistencia de los organismos vivos. En la tabla 2.1 se exponen algunos de los efectos sobre la salud que provoca la exposición prolongada a niveles superiores a los niveles límites establecidos para estos elementos (US EPA, 2009. Ruchita y col. 2015).

El contenido de metales pesados en el ambiente, debería ser únicamente función de la composición del material original. Pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el suelo y en otros compartimientos del medio en cantidades considerables, siendo esta, sin dudas, la causa más frecuente de la presencia de concentraciones tóxicas en el ambiente (Galán y Baena, 2008).

El problema de la contaminación por metales tóxicos lo originan diversos factores, entre ellos, la cantidad y la variedad de las fuentes que los emiten. Entre las fuentes principales se encuentran la extracción minera, refinamiento de productos

mineros, la inadecuada disposición de residuos metálicos, la industria metalúrgica y la industria química. Una gran variedad de aguas residuales contienen metales pesados en solución, a menudo estas aguas se descargan en el sistema de alcantarillado o en cuerpos de aguas superficiales. (Guo y col. 2013, Alomá y col. 2012).

En muchos países han sido adoptadas legislaciones estrictas que establecen concentraciones permisibles de metales pesados en los ecosistemas acuáticos y en dependencia del uso que se le den a las aguas del cuerpo receptor (Ahmaruzzaman, (2011). Al igual que en el resto del mundo, la legislación cubana referente a metales pesados es dispersa. Con respecto a los residuales líquidos, la normativa cubana cuenta con tres normas. La NC 24:1999 que establece los requisitos técnicos que deberán cumplirse en los talleres galvanicos para garantizar los valores límites de concentraciones de contaminantes a la entrada de las plantas de tratamiento y los parámetros de vertimiento de los mismos al medio ambiente. También se cuenta con las NC 27:2012 y la NC 521:2007 que regulan las concentraciones máximas admisibles en los residuales a verter en el alcantarillado y en las zonas costeras respectivamente.

Por su parte la NC 521:2007 establece que los residuales líquidos a verter en las zonas costeras y los cuerpos receptores marinos deberán cumplir con los límites máximos permisibles relacionados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1 Efectos potenciales a la salud por exposición a metales pesados

Elementos	Límites regulatorios EPA (ppm)	Efectos potenciales a la salud
Mercurio	2.0	Enfermedades autoinmunes, depresión, fatiga, caída del pelo, pérdida de memoria, insomnio, psicosis, daños cerebrales, fallos en pulmones y riñones.
Cadmio	5.0	Carcinogénico, mutagénico, disruptor endocrino, daño pulmonar, fragilidad ósea, afecta la regulación del calcio.
Plomo	15	El exceso de exposición en los niños causa desarrollo dispar, reduce la inteligencia, pérdidas de memoria a corto plazo, problemas de coordinación, riesgo de enfermedades cardiovasculares.
Cromo	0.1	Sobre la piel causa dermatitis y sensibilización de la piel. Produce tos, bronquitis crónica, ulceraciones del tabique nasal y piel, dolores respiratorios y de cabeza, hemorragia nasal, dermatitis aguda.
Arsénico	0.01	Afecta procesos celulares esenciales como la fosforilación oxidativa y síntesis de ATP.
Níquel	0.2	La exposición a largo plazo puede causar pérdida de peso corporal, daño al corazón y al hígado y la irritación de piel. Algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos.
Selenio	50	Afecta la función endocrina, deficiencias en la actividad de las células NK, hepatotoxicidad y disturbios gastrointestinales. Se acumula en el tejido vivo.
Cinc	0.5	Puede afectar al sistema inmunológico y enzimático de los niños. Causa fatiga y disnea.
Cobre	1.3	Daños en el cerebro y los riñones, niveles elevados causan cirrosis hepática y anemia crónica, irrita el estómago e intestinos.
Cobalto	0.2	Causa vómitos y náuseas, problemas de visión, cardiopatías y daño de las tiroides.

Tabla 2.2 Límites máximos permisibles para la descarga de aguas residuales a la zona costera y cuerpos receptores marinos (NC 521:2007).

Parámetro	UM	Límite Máximo Permisible Categoría A y C	Límite Máximo Permisible. Categoría D, E y F
Aluminio	mg/l	1,000	5,000
Arsénico	mg/l	0,200	0,300
Cadmio	mg/l	0,050	0,200
Cianuro Total	mg/l	0,500	1,000
Cobre	mg/l	1,000	2,000
Compuestos Fenólicos	mg/l	0,500	0,500
Cromo Total	mg/l	2,500	5,000
Cromo Hexavalente	mg/l	0,100	0,200
Hierro Total	mg/l	5,000	10,000
Mercurio	mg/l	0,005	0,010
Níquel	mg/l	2,000	4,000
Organoclorados	mg/l	1,500	1,500
Plomo	mg/l	0,100	0,200
Tolueno	mg/l	0,700	0,700
Tricloroetano	mg/l	0,040	0,040
Triclorometano	mg/l	0,020	0,020
Zinc	mg/l	4,000	10,000

2.2 Remoción de metales pesados de aguas residuales

La remoción de metales pesados presentes en las aguas residuales tradicionalmente se realiza a través de varios procesos que incluyen: precipitación química, coagulación química, extracción por solventes, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción (Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014).

La precipitación química en muchos casos es inefectiva desde el punto de vista ambiental debido a que introduce compuestos que resultan por sí mismos contaminantes. Este tipo de tratamiento también produce grandes cantidades de lodos que requieren de tratamiento, en ocasiones con un alto grado de dificultad. En el caso del intercambio iónico, la ósmosis inversa y la extracción con solventes, resultan extremadamente costosos cuando se trata grandes volúmenes de aguas residuales que contienen bajas concentraciones de metales. Estas tecnologías consumen cantidades considerables de reactivos químicos o energía (Ding y col. 2012).

Dentro de las tecnologías convencionales, los procesos de adsorción pueden ser efectivos siempre y cuando se seleccionen los adsorbentes adecuados. En estos casos son de preferencia materiales con una gran capacidad de adsorción como el carbón activado, la alúmina, la sílice o el óxido férrico. Sin embargo, estos materiales resultan caros y difíciles de separar del residual después de su uso (Agarwal y col. 2013).

Se puede decir que los métodos convencionales para la remoción de metales en solución están limitados por barreras económicas, técnicas y ambientales, especialmente cuando la concentración de los metales en el residual es baja, en el orden de los 100 ppm (Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014).

2.2.1 Bioadsorción

El desarrollo e implementación de procesos de bajo costo para la remoción de metales presentes en las aguas residuales, es esencial para incrementar la competitividad de las industrias y mejorar sus relaciones con el entorno. Las desventajas de las tecnologías convencionales junto a la necesidad de métodos

más económicos y efectivos para lograr este objetivo, ha resultado en el desarrollo de tecnologías de tratamiento alternativas (Macek y Mackova, 2011).

En este sentido, la bioadsorción ha emergido como una estrategia sostenible teniendo en cuenta que utiliza biomateriales baratos que secuestran los elementos contaminantes a través de un amplio rango de mecanismos que incluyen el intercambio iónico, la quelación, formación de complejos, adsorción física y la microprecipitación superficial. Estos biomateriales son llamados bioadsorbentes (Flores-Garnica y col. 2013).

La bioadsorción es un proceso físico-químico, que se define como la remoción de sustancia de una solución a través de materiales biológicos. Es realizada por organismos o sus componentes tanto en estado vivo como muerto y se ha impulsado como una tecnología promisorio debido a su simplicidad, analogía operativa con el intercambio iónico, eficiencia aparente y disponibilidad de la biomasa y bioproductos de desechos (Kelly-Vargas y col. 2012).

La utilización a escala industrial de los bioadsorbentes aun se encuentra lejos de la realidad. Para que un bioadsorbente pueda llegar a ser considerado como un material competitivo y valioso a escala industrial, debe cumplir varias características importantes (Macek y Mackova, 2011): Debe tener una alta capacidad de adsorción; debe estar disponible en cantidades suficientes en una localidad determinada; debe ser barato y no tener valor para otros usos; el metal adsorbido debe ser fácilmente recuperado y el adsorbente tiene que ser capaz de ser reutilizado.

Varios materiales han sido reportados como bioadsorbentes para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas. Entre ellos se han citado bacterias, hongos, levaduras, algas, plantas, desechos de industrias alimenticias y agrícolas, entre otros (Ghaedi y col. 2013).

Los desechos agrícolas y forestales representan una fuente potencial para la producción de bioadsorbentes. Estos materiales usualmente están compuestos por lignina y celulosa como constituyentes mayoritarios y también incluyen grupos funcionales polares como hidroxilos, carbonilos, fenoles, carboxilos, entre otros.

Estos grupos poseen la habilidad de unirse a los metales al donar un par de electrones para formar complejos con los metales en solución (Hossain y col. 2012).

Otra fuente de bioadsorbentes descrita en la literatura son las algas debido a su abundancia, alta relación área/volumen, gran capacidad de adsorción y potencial de regeneración (Pahlavanzadeh y col. 2010). La capacidad de adsorción en las algas ha sido atribuida a las propiedades de la pared celular donde las interacciones electrostáticas y la formación de complejos juegan un papel fundamental. La biomasa proveniente de las algas como las de los géneros *Sargassum* y *Rivularia*, contiene gran cantidad de grupos carboxilos correspondientes a los ácidos manurónico y glucorónico presentes en los polisacáridos de la pared celular (Ibrahim, 2011).

Igualmente, en el caso de microorganismos como bacterias y hongos, los grupos funcionales presentes en la pared celular son los responsables de la adsorción de los iones metálicos en solución. Los grupos funcionales presentes en las bacterias incluyen carboxilos, aminas, hidroxilos, fosfatos y sulfidrilos. Los mecanismos de adsorción presentes en estos casos son la formación de complejos y compuestos por coordinación, quelación, intercambio iónico, precipitación inorgánica, o una combinación de estos procesos (Joo y col. 2010).

2.3 Factores que afectan la bioadsorción de iones metálicos

Varios son los factores que afectan la bioadsorción de iones metálicos en la biomasa, entre otros, son de mayor importancia el pH, la dosis de biomasa utilizada, la concentración inicial del ión metálico y el tiempo de contacto.

2.3.1 Efecto del pH

En los fenómenos de bioadsorción, el pH tiene marcada influencia en dos aspectos fundamentales: la solubilidad del ión metálico y la carga total del bioadsorbente a partir de la cual los protones pueden ser adsorbidos o liberados (Romera y col. 2007).

La acidez del medio afecta la capacidad competitiva de los iones metálicos con los iones hidronios por los sitios activos en la superficie del bioadsorbente. Generalmente se ha reportado que a un pH cercano a 2, la remoción de los iones metálicos es prácticamente nula y esta se incrementa con el aumento del pH hasta ciertos límites (Gupta y col. 2010). De acuerdo con Feng y col. (2011) la mínima adsorción obtenida a valores de pH bajos es debido a que por la alta concentración de iones hidronios y su gran movilidad, estos son preferentemente adsorbidos en detrimento de los iones metálicos. En cambio, a valores de pH superiores, la menor concentración de iones hidronios y la gran disponibilidad de ligandos con cargas negativas debido a la desprotonación de los grupos funcionales ácidos, resultan en una mayor bioadsorción de los iones metálicos.

Otro aspecto que debe tenerse en cuenta es la especiación de los iones metálicos, la cual es también dependiente del pH (Feng y col. 2011). Para el caso del níquel, por ejemplo, a valores de pH entre 2 y 3, la especie predominante es Ni^{2+} , en el rango de pH entre 4,5 y 6, ocurre la hidrólisis parcial de los iones metálicos, lo que resulta en la formación de $\text{Ni}(\text{OH})^+$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ el que predomina a valores de pH superiores. Comportamientos similares presentan otros iones metálicos como el cobre y el cobalto (Rao e Ikram, 2011, Onundi y col. 2010).

2.3.2 Efecto de la concentración inicial del ión metálico

La concentración inicial en la solución del ión metálico juega un papel clave en la bioadsorción al actuar como fuerza motriz para vencer la resistencia a la transferencia de masa entre la solución y la fase sólida (Dang y col. 2009). Existe consenso general de que la capacidad de adsorción se incrementa cuando la concentración inicial en la solución aumenta mientras que la eficiencia de remoción se reduce.

A bajas concentraciones de iones metálicos, estos interactúan en su totalidad con los sitios activos del bioadsorbente dando como resultado prácticamente un 100% de remoción, mientras que a concentraciones superiores los sitios activos se saturan quedando en la solución iones sin adsorber (Naiya y col. 2009).

2.3.3 Efecto de la dosis de biomasa

La biomasa provee sitios activos para la adsorción de los iones metálicos, por tanto su concentración afecta fuertemente la bioadsorción de los mismos (Kumar y Gaur, 2011). La cantidad de biomasa usada para los estudios de bioadsorción es un importante parámetro que determina el potencial del bioadsorbente para remover un ión metálico de la solución a una concentración inicial determinada (Rathinam y col. 2010).

Para una determinada concentración inicial de iones metálicos, al incrementarse la dosis de bioadsorbente, se suministra una mayor superficie de adsorción y un mayor número de sitios activos aumentándose de esta forma la adsorción de los iones metálicos (Kumar y Gaur, 2011). A bajas dosis de biomasa la cantidad de iones adsorbidos por unidad de peso de adsorbente es alta.

2.3.4 Efecto del tiempo de contacto

En los experimentos de adsorción en “batch”, la determinación del tiempo óptimo de contacto para lograr el máximo de remoción, es uno de los factores claves evaluados ya que es un parámetro importante para la selección de los sistemas de tratamiento (Abdel-Ghani y col. 2014). Varios autores coinciden en afirmar que la tasa de adsorción de los iones metálicos es alta, pero decrece gradualmente con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio. La tasa de adsorción es alta en el inicio del contacto debido a la gran superficie y al número de sitios disponibles en ese momento. A medida que se tiende al equilibrio, la adsorción disminuye debido a la reducción de la disponibilidad de sitios activos y al incremento de la competencia entre los iones metálicos que quedan en solución (Abdel-Ghani y col. 2009).

2.4 Cinética de la bioadsorción

La cinética de adsorción es un elemento significativo en el tratamiento de un residual debido a que provee de información sobre los pasos y los mecanismos de las reacciones de adsorción (Gupta y col. 2010). A los procesos de bioadsorción le han sido aplicados varios modelos cinéticos entre los que se pueden destacar por su uso extendido el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden.

El modelo de pseudo-primer orden, también denominado modelo de Lagergren, asume que el ión metálico se une solo a un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente (Ghaedi y col. 2013).

El modelo cinético de pseudo-segundo orden asume que el paso limitante de la reacción involucra interacciones químicas que conducen a la unión del ion metálico a la superficie a través de enlaces tan fuertes como los enlaces covalentes (Gupta y Bhattacharyya, 2011).

El criterio para determinar la conveniencia del ajuste de un modelo a una serie de datos experimentales incluye el coeficiente de correlación (R^2) y el valor de q_e calculado. Cuando la R^2 del modelo se acerca a la unidad y la q_e calculada es igual a la q_e experimental, entonces se asume que el modelo muestra el mejor ajuste a los datos experimentales.

La bioadsorción de los iones metálicos sobre varios bioadsorbentes ha sido reportada por varios autores que sigue una cinética de pseudo-segundo orden. Esto sugiere que el paso limitante en la bioadsorción de los iones metálicos puede deberse a la quimiadsorción incluyendo fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el sorbato y el bioadsorbente, formación de complejos por coordinación y quelación (Kushwaha y Sudhakar, 2013).

2.5 Tipos de isothermas de adsorción

La relación en equilibrio entre un adsorbente y un soluto son explicadas satisfactoriamente a través de las isothermas de adsorción (Mittal y col. 2010). Las isothermas de adsorción describen la relación entre la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de este soluto en la solución. Las isothermas de adsorción son caracterizadas por parámetros definidos que expresan las propiedades superficiales y la afinidad de un adsorbente y también pueden ser usados para comparar las capacidades de los adsorbentes para diferentes solutos bajo determinadas condiciones físico-químicas (Bulgariu y Bulgariu, 2012).

En la literatura son empleados varios modelos de isothermas de adsorción para ajustar los datos experimentales con el objetivo de estudiar la naturaleza de los

procesos de bioadsorción. Estos modelos incluyen isothermas de dos parámetros como son la de Langmuir, la de Freundlich y la de Dubinin-Radushkevich (Abdel-Ghani y col. 2014).

2.5.1 Isotherma de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir asume una superficie con sitios de adsorción distribuidos uniformemente, con energías de adsorción equivalentes y sin interacción entre las especies adsorbidas. Este modelo fue desarrollado por Irving Langmuir en 1916 y asume que una vez que el sitio ha sido ocupado, no podrá continuar la adsorción en él. De esta forma, la superficie eventualmente alcanzará un punto de saturación que representa el estado máximo de adsorción (Farhan y col. 2013).

La característica esencial de la isoterma de Langmuir puede ser expresada en términos de un parámetro adimensional denominado Factor de separación (R_L). Este parámetro indica si la naturaleza de la adsorción será favorable o desfavorable. El proceso de adsorción como función del Factor de separación puede ser descrito como desfavorable si $R_L > 1$, lineal si $R_L = 1$, favorable si $0 < R_L < 1$ e irreversibles en caso de que $R_L = 0$ (Esmaeili y Beni, 2015).

2.5.2 Isotherma de Freundlich

El modelo de la isoterma de Freundlich se aplica para describir los procesos de adsorción sobre superficies heterogéneas con la interacción entre las especies adsorbidas. La aplicación de la ecuación de Freundlich también sugiere que la energía de adsorción decrece exponencialmente al ocuparse los centros de adsorción de un adsorbente (Farhan y col. 2013). La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica basada en la adsorción de los iones sobre una superficie heterogénea (Esmaeili y Beni, 2014).

Los valores de n indican el grado de no linealidad entre la masa de soluto adsorbido y su concentración en la solución de tal forma que si $n=1$, entonces la adsorción es lineal, si $n < 1$, se dice que la adsorción es un proceso químico y si $n > 1$, entonces la adsorción es un proceso físico (Farhan y col. 2013).

2.5.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

El modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich es una ecuación semi-empírica donde el proceso de adsorción sigue un mecanismo de llenado de los poros del adsorbente. Este modelo asume que la adsorción tiene un carácter multicapas, que involucra las fuerzas de van der Waals y es aplicable a los procesos de adsorción física (Boparai y col. 2011). La Energía libre media de adsorción (E) por mol de bioadsorbente que es transferida a la superficie del sólido desde un distancia infinita en el seno del fluido puede ser obtenida a partir de las constantes dadas por el modelo de Dubinin-Radushkevich y es un parámetro habitualmente usado para distinguir un proceso de adsorción física de uno de adsorción química (Itodo e Itodo, 2010,

Dada y col. 2012, Esmaeili y Beni, 2015). Para valores de E menores de 8 kJ/mol, se infiere que el proceso de bioadsorción es de naturaleza física en la que intervienen las fuerzas de interacción débiles electrostáticas de van der Waals; valores de E entre 8 y 16 kJ/mol, indican que en el proceso de bioadsorción predomina el intercambio de iones y para valores de E superiores a 16 kJ/mol, entonces se considera que la bioadsorción es de naturaleza química, predominando la formación de enlaces estables entre el adsorbente y los iones metálicos (Boparai y col. 2011).

2.6 Plantas hiperacumuladoras

Muchas especies toleran las elevadas concentraciones de metales en el suelo porque restringen su absorción y/o translocación hacia las hojas, lo que les permite mantener concentraciones constantes y relativamente bajas en la biomasa aérea independientemente de la concentración metálica del suelo en un intervalo amplio. Sin embargo, otras absorben los metales activamente a partir del suelo y los acumulan en formas no tóxicas en su biomasa aérea (Kidd y col. 2007).

Entre las acumuladoras se han reconocido diferentes grados de acumulación metálica, desde pequeñas elevaciones sobre el nivel de fondo hasta concentraciones excepcionalmente elevadas de metales pesados como el níquel y el cinc en su biomasa aérea sin mostrar ningún síntoma visible de toxicidad.

Algunas de estas plantas debido al nivel de metales en sus tejidos se denominan plantas hiperacumuladoras (Ruchita y col. 2015). El término “hiperacumuladora” fue acuñado por Brooks y Reeves (1977) para referirse a plantas desarrolladas en campo capaces de acumular $>1.000 \text{ mg Ni kg}^{-1}$ de materia seca en algún tejido de su biomasa aérea. De forma general, las hiperacumuladoras alcanzan concentraciones de metales en hojas entre 10 y 100 veces las concentraciones de fondo. Actualmente se utiliza el término hiperacumuladora de metales para designar plantas que acumulan $>10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de Mn y Zn, $>1.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de Co, Cu, Pb, Ni, As y Se y $>100 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd (Rascio y Navari-Izzo, 2011).

Hasta la actualidad, se han identificado aproximadamente 400 especies hiperacumuladoras, distribuidas entre 45 familias, lo que representa sólo un 0,2% de las angiospermas (McGrath y Zhao, 2003). Las hiperacumuladoras de níquel son mucho más numerosas que las de otros metales. Se conocen al menos 317 especies que hiperacumulan níquel (Kidd y col. 2007). Reeves y col. (1999) reportan más de 130 especies hiperacumuladoras de níquel para Cuba, superior a las 53 encontradas en Nueva Caledonia y representan cerca del 40% de las especies hiperacumuladoras conocidas en el mundo. Es particularmente notable que la mayoría de estas plantas sean predominantemente endémicas de los suelos serpentínicos más antiguos como los encontrados en las Sierras de Cajalbana, Nipe, Cristal y Moa-Baracoa. Destacan los géneros *Buxus*, *Leucocroton* y *Phyllanthus*.

2.6.1 *Phyllanthus orbicularis* H.B.K.

Phyllanthus orbicularis H.B.K. es una planta endémica de las áreas ultramáficas de Cuba y los individuos colectados han sido identificados como hiperacumuladores de níquel y se han encontrado concentraciones significativas de este metal en sus tejidos (Berazaín y col. 1999). En la figura B.1 de los Anexos se muestra una imagen de la planta.

Desde el punto de vista botánico *Phyllanthus orbicularis* H.B.K. ha sido descrito como un arbusto de 1 y hasta 2 m de altura, muy ramoso, con ramitas rojizas y la epidermis separándose con la edad. Posee estípulas pequeñas, lanceoladas y

acuminadas. Sus hojas son de orbiculares a elípticas, en ocasiones obovadas, mayormente de 6-10 mm de largo y 7-8 mm de ancho, coriáceas, subsentadas, redondeadas en el ápice, con la base obtusa a redondeada, subacorazonadas, los nervios prominulos en el envés, tienen el margen aplanado, a menudo rojizo en hojas jóvenes. Las flores son de color blanco crema, las masculinas con pedúnculos de 3-4 mm. El fruto es una cápsula de 3-4 mm. Es común encontrarla en poblaciones relativamente abundantes en los matorrales xeromorfos subespinosos sobre serpentinitas (Hermano León y Hermano Alain, 1953).

2.7 Descripción del proceso de producción de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”

El proceso tecnológico de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” está basado en el Proceso CARON, para lo cual el mineral oxidado de níquel es reducido selectivamente, siendo luego sometido a la lixiviación con una solución carbonato-amoniacal, donde el níquel metálico pasa a solución junto a una parte del cobalto y otros metales presentes en el mineral reducido. La solución rica en níquel se somete a una destilación, precipitando los metales en forma de carbonato básico. El carbonato básico de níquel húmedo se somete a un proceso de calcinación donde es transformado en óxido de níquel, el cual es reducido y aglomerado para obtener el principal producto de la industria denominado óxido de níquel sinterizado con un contenido superior al 90 % de níquel (Taylor, 2013).

Las instalaciones de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” comprenden el yacimiento, las plantas de proceso y de servicio y la presa de colas. Un esquema general del proceso tecnológico se presenta en la figura 2.1.

2.7.1 Efluentes de la industria

Las aguas residuales de la industria constituyen una de las mayores fuentes de emisión de metales del proceso tecnológico y son vertidas a través de 5 emisarios hacia los ríos y el entorno costero. Entre los metales presentes en esta agua se encuentran el hierro, aluminio, manganeso, níquel y magnesio. Acompañando a estos metales es posible encontrar en solución diferentes especies de aniones de azufre y carbonatos, silicatos y otros compuestos como el amoniaco (CEAC, 2014).

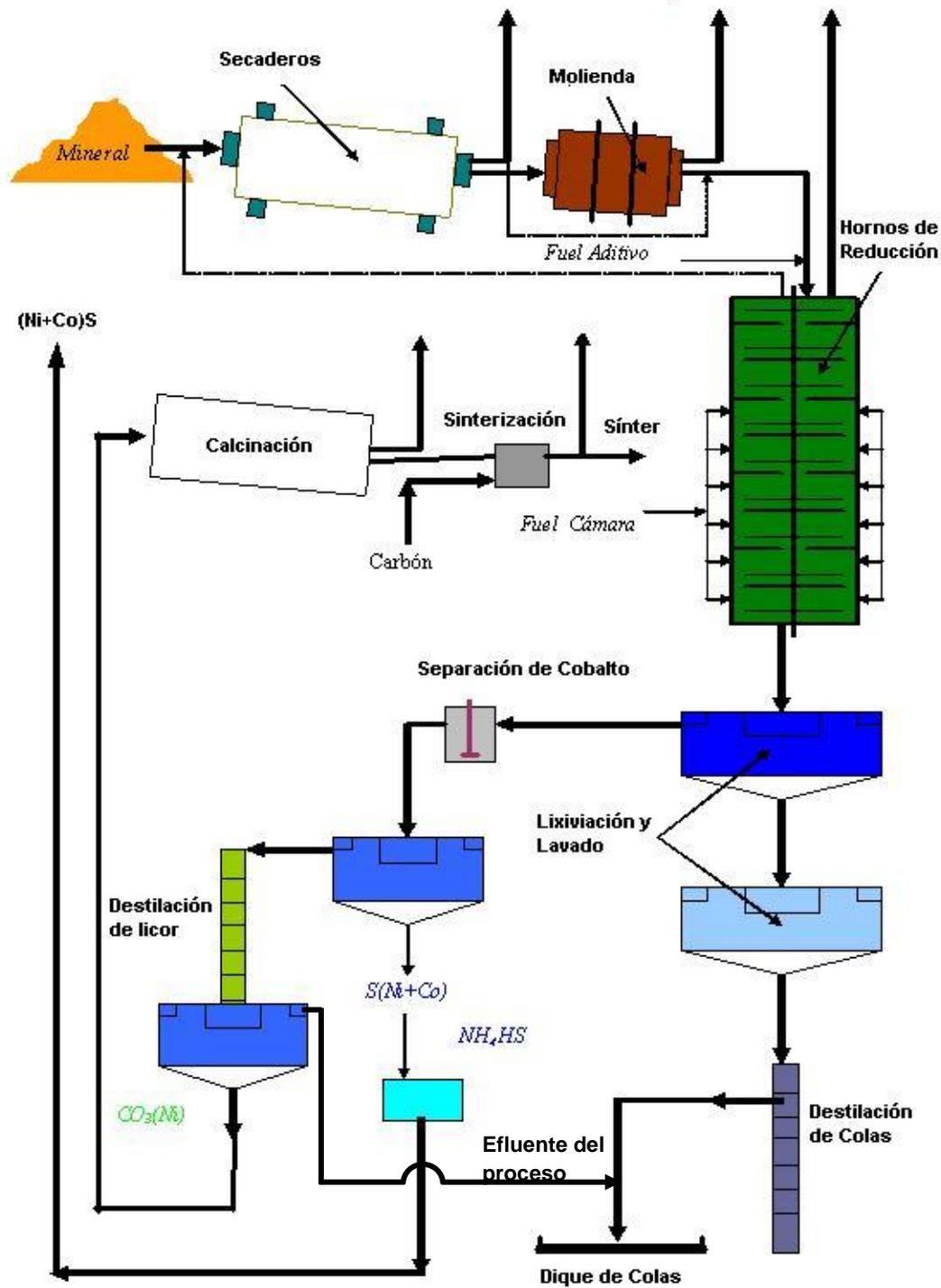


Figura 2.1 Esquema del proceso de producción de Ni y Co a través de la tecnología Caron.

El efluente final del proceso es el licor proveniente de las columnas de destilación que se separa por sedimentación de la pulpa de carbonato básico de níquel. Este licor contiene níquel en solución en concentraciones que varían entre 75 y 250 mg/L el cual es recuperado a través de la precipitación con una solución de hidrosulfuro de amonio y posterior decantación del sólido precipitado. El agua residual es enviada a la presa de colas y se utiliza en la formación del espejo de agua necesario en esta instalación para evitar el levantamiento de polvo (CESIGMA, 2004).

MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Colecta y preparación de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*.

Las ramas de *Phyllanthus orbicularis*, *Phyllanthus comosus* y *Dracena cubensis* fueron colectadas en la localidad de Yamanigüey, municipio Moa, al noreste de la provincia Holguín. Se lavaron con abundante agua destilada para eliminar la suciedad de su superficie. Inmediatamente se secaron en una estufa marca “JP SELECTA”, modelo “DIGITRONIC” a 60°C durante 24 horas. Posteriormente molida en un molino de rodillo marca “GY-RO MILL y con la tamizadora marca “FRITSCH”, modelo “analysette 3PRO”, se obtuvo una fracción homogénea de granulometría 0,7 a 1,0 mm. (Sao y col. 2014) Estas fueron lavadas con HCl (0,1 M) durante 30 minutos, filtradas a través de un papel Whatman No. 42 y lavadas nuevamente con agua destilada hasta que se registró en la misma un pH neutro (Bayramoglu y col. 2012). La biomasa fue sometida otra vez a un proceso de secado bajo las mismas condiciones iniciales (60°C, 24 horas) y almacenada en un frasco de cristal hermetizado hasta su uso.

A la biomasa preparada se le determinó la humedad por el método gravimétrico. Para esto se pesó en balanza digital “Sartorius”, modelo “CP224S con cápsula tarada una muestra de 5,0 g de biomasa y se mantuvo en la estufa a 100°C por 24 horas, la cápsula se enfrió en una desecadora hasta la temperatura ambiente y se pesó nuevamente, procedimiento que fue repetido hasta obtener una pesada constante. Los valores de peso inicial y final de la biomasa fueron usados para determinar la humedad (3.1).

$$Humedad(\%) = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Donde, P_i y P_f son el peso inicial y final de la biomasa.

3.2 Preparación de las soluciones sintéticas de níquel.

Las soluciones sintéticas de níquel fueron preparadas disolviendo en un litro de agua doblemente destilada las cantidades de 1,0006, 2,0012, 3,0018, 4,0024 y 5,0030 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Analar GR, BDH) para obtener concentraciones de 200, 400, 600, 800 y 1000 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ respectivamente; determinando a través de espectrometría de adsorción atómica (EAA) la concentración real de níquel para ser usada en el cálculo de la capacidad de carga de la biomasa en el equilibrio.

3.3 Estudios de adsorción en “batch” utilizando soluciones sintéticas de níquel.

Para cada experimento de adsorción se tomaron 200 mL de solución de níquel en frascos Erlenmeyer de 500 mL y se pusieron en contacto con 0,5 g de biomasa en base seca durante 6 horas en agitadores magnéticos termostatados (marca “Stuart Scientific”, modelo “SM6”), a 120 rpm y 35°C de temperatura. (Holan y Volesky, 1994).

Las corridas se realizaron a 4 valores de pH diferentes (3; 4; 5,4 y 6,5 unidades) utilizando soluciones 0,1 M de HCl o NaOH, según se requirió. Para las soluciones sintéticas el pH se limitó al valor máximo de 6,5, teniendo en cuenta que según refiere la literatura por encima de valores cercanos a 7, el níquel comienza a precipitar interfiriendo con el proceso de adsorción, por lo que resulta difícil a nivel macroscópico separar el efecto de la bioadsorción del causado por la precipitación. (Holan y Volesky, 1994). El pH y la temperatura de las soluciones fueron medidos utilizando un equipo marca “WTW”, modelo “pH197i”.

La biomasa de la mezcla fue separada por filtración a través de papel Whatman No. 42 y el filtrado clarificado se tomó para analizar la concentración de níquel residual a través de EAA. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado tomando el valor promedio de concentración de níquel para expresar los resultados.

La eficiencia de remoción de níquel de la solución inicial y la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa fueron calculadas a través de un balance de

masas según se refiere en la literatura haciendo uso de las ecuaciones 3.2 y 3.3 (Sao y col. 2014, Holan y Volesky, 1994):

$$\text{Eficiencia remoción (\%)} = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Donde: C_i y C_e son las concentraciones de níquel en la solución al inicio del experimento y al alcanzarse el equilibrio respectivamente.

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (3.3)$$

Donde: q_e es la capacidad de adsorción de la biomasa en el equilibrio expresada en (mg.g^{-1}), m es la masa de bioadsorbente usado (biomasa, expresada en g) y V es el volumen de la solución en (L)

3.4 Estudios de adsorción en “batch” utilizando el residual industrial de la planta de Calcinación de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.

Para evaluar la capacidad efectiva de adsorción de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* bajo condiciones prácticas, se utilizaron muestras de residual proveniente del sedimentador de carbonato de la planta de Calcinación de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” al que se le determinó la concentración de níquel por EAA (figura B.2 de los Anexos).

Para cada experimento de adsorción se tomaron 200 mL de residual en frascos Erlenmeyer de 500 mL y se pusieron en contacto con diferentes concentraciones de biomasa durante 6 horas en agitadores magnéticos termostatados a 120 rpm y 35°C de temperatura manteniendo el pH original del residual (Holan y Volesky, 1994). Las concentraciones de biomasa utilizadas en base seca (g.L^{-1}) fueron: 0,5; 2,5; 5,0; 10,0 y 20,0. En la figura B.3 de los Anexos se muestra una serie de experimentos en “batch”.

La biomasa de la mezcla fue separada por filtración a través de papel Whatman No. 42 y el filtrado clarificado se tomó para analizar la concentración de níquel residual a través de EAA.

Todos los experimentos fueron realizados por duplicado tomando el valor promedio de concentración de níquel para expresar los resultados.

La eficiencia de remoción de níquel y la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa fueron calculadas a través de las ecuaciones 3.2 y 3.3.

3.5 Evaluación de la cinética de la bioadsorción del níquel presente en el residual industrial en biomasa de *Phyllanthus orbicularis*

Para evaluar la cinética de adsorción de níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* bajo condiciones prácticas, se utilizaron muestras de residual provenientes del sedimentador de carbonato de la planta de Calcinación de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” al que se le determinó la concentración de níquel por EAA.

Para este experimento se tomaron 200 mL de residual en frascos Erlenmeyer de 500 mL y se pusieron en contacto con 1,0 g de biomasa durante diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar el equilibrio en agitadores magnéticos termostatados a 120 rpm y 35°C de temperatura manteniendo el pH original del residual (Holan y Volesky, 1994). Los intervalos de tiempo utilizados fueron (min): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 y 110.

La biomasa de la mezcla fue separada por filtración a través de papel Whatman No. 42 y el filtrado clarificado se tomó para analizar la concentración de níquel residual a través de EAA.

Todos los experimentos fueron realizados por duplicado tomando el valor promedio de concentración de níquel para expresar los resultados.

La eficiencia de remoción de níquel y la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa fueron calculadas a través de las fórmulas 3.2 y 3.3.

Con el objetivo de evaluar el mecanismo cinético del proceso de bioadsorción de níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*, fueron aplicados a los datos

experimentales los modelos para reacciones de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

Para el modelo de pseudo-primero orden fue utilizada la ecuación dada por 3.4 (Langergren, 1898 tomada de Sao y col. 2014):

$$\log(qe - qt) = \log qe - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (3.4)$$

Donde, qe y qt representan la cantidad de níquel adsorbido por la biomasa en el equilibrio y al tiempo t respectivamente, k_1 (1/min) es la constante de la razón de adsorción de pseudo-primero y se calculó a partir de la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales, los que fueron representados en un gráfico de $\log(qe-qt)$ contra t .

Para el modelo de pseudo-segundo orden fue utilizada la ecuación presentada por (Ho y McKay, 1999) para las condiciones límites cuando t y qt tienden a 0 y representada por 3.5.

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{qe} + \frac{1}{qe^2 k_2} \quad (3.5)$$

Donde k_2 (g/mg·s) es la constante de la razón de adsorción de pseudo-segundo orden, la cual se calculó a partir del intercepto de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales, los que fueron representados en un gráfico de t/qt contra t .

3.6 Evaluación del efecto del pH, la concentración inicial de níquel y la concentración de biomasa en la adsorción del níquel por *Phyllanthus orbicularis*

Con el objetivo de conocer cómo influyen estos parámetros en la bioadsorción del níquel presente en el residual industrial por *Phyllanthus orbicularis*, se elaboró un diseño de experimento factorial multinivel que consistió en 90 corridas realizadas en 2 bloques en un orden completamente aleatorizado. Los factores experimentales fueron 3: pH, Concentración de biomasa y Concentración inicial de níquel. En la tabla 3.1 se muestran los factores experimentales y los niveles

utilizados. El diseño previó dos variables respuestas relacionadas entre sí: capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e , expresada en mg/g) y eficiencia de remoción del níquel (%).

Tabla 3.1 Factores experimentales y niveles utilizados en el diseño experimental.

Factores	Unidades	Niveles	Valores
pH		3	5,0; 7,0; 9,0
Concentración de Biomasa	g.L ⁻¹	5	0,5; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0
Concentración inicial de níquel	mg.L ⁻¹	3	70; 100; 200

El diseño experimental fue creado y analizado utilizando el programa STATGRAPHICS Centurion XV, versión 15.2.14.

Para estos experimentos se tomaron 100 mL de residual a tres concentraciones diferentes (70, 100 y 200 mg.L⁻¹) en frascos Erlenmeyer de 250 mL y se pusieron en contacto con la biomasa durante 6 horas en agitadores magnéticos termostatados a 120 rpm y 35°C de temperatura. Para cada corrida experimental, las condiciones de pH y la concentración de biomasa fueron ajustadas según el diseño experimental descrito.

El pH del residual fue ajustado utilizando soluciones 0,1 M de HCl o NaOH, según se requirió.

La biomasa de la mezcla fue separada por filtración a través de papel Whatman No. 42 y el filtrado clarificado se tomó para analizar la concentración de níquel residual a través de EAA.

Todos los experimentos fueron realizados por duplicado tomando el valor promedio de concentración de níquel para expresar los resultados.

La eficiencia de remoción de níquel y la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa fueron calculadas a través de las ecuaciones 3.2 y 3.3.

3.7 Aplicación de modelos de isotermas de adsorción a los datos experimentales.

Para describir el comportamiento de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* como adsorbente del níquel a los resultados experimentales obtenidos le fueron aplicados los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, de Freundlich y el de Dubinin-Radushkevich. Estos modelos tienen el propósito de relacionar la concentración del ion metálico en solución con la cantidad adsorbida en la superficie del adsorbente (Malkoc y col. 2005).

El modelo de la isoterma de Langmuir asume la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente sin que exista interacción entre los iones metálicos adsorbidos en los sitios adyacentes (Esmaeili y Beni, 2014). Se utilizó la ecuación representada en 3.6 (Esmaeili y Beni, 2014).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.6)$$

Donde q_{\max} ($mg.g^{-1}$) y b ($L.mg^{-1}$) son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad máxima de adsorción de la biomasa y la energía libre de adsorción, respectivamente.

La representación lineal de $1/q_e$ contra $1/C_e$, mostrará una recta si los datos experimentales se corresponden con el modelo. Las constantes q_{\max} y b fueron calculadas a partir del intercepto y la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales respectivamente.

El Factor de separación (R_L) se determinó según la expresión 3.7, (Esmaeili y Beni, 2015).

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_o)} \quad (3.7)$$

Para la aplicación de la isoterma de Freundlich se utilizó la ecuación 3.8, (Esmaeili y Beni, 2014).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

Donde K_f ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y n son las constantes de Freundlich e indican la capacidad y la intensidad de la adsorción respectivamente.

La representación lineal de $\ln(q_e)$ contra $\ln(C_e)$, mostrará una recta si los datos experimentales se corresponden con el modelo. Las constantes K_f y n fueron calculadas a partir del intercepto y la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales respectivamente.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich, es usada para diferenciar la adsorción física de los iones metálicos de la adsorción química (Esmaeili y Beni, 2015). Para la aplicación de este modelo se utilizaron las ecuaciones 3.9 y 3.10.

$$qe = q_{DR} \exp(-\beta_{DR} \varepsilon^2) \quad (3.9)$$

donde q_{DR} es la capacidad máxima de adsorción (mmol/g), β_{DR} es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre de adsorción (mol^2/KJ^2) y ε es el potencial de Polanyi según la ecuación 3.10:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.10)$$

Donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J/molK}$) y T es temperatura absoluta del sistema (K).

Las constantes q_{DR} y β_{DR} se determinaron a partir de la representación lineal de $\ln(q_e)$ contra ε^2 . La representación lineal de $\ln(q_e)$ contra ε^2 , mostrará una recta si los datos experimentales se corresponden con el modelo.

Las constantes q_{DR} y β_{DR} fueron calculadas a partir del intercepto y la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales respectivamente.

3.8 Experimento de bioadsorción en columna del níquel presente en el residual industrial por *Phyllanthus orbicularis*

Se empacó una columna de plástico transparente de 10,0 cm de altura por 3,0 cm de diámetro con 7,01 g de biomasa de *Phyllanthus orbicularis* ocupando un volumen de 30,0 mL. La granulometría de la biomasa utilizada fue de 0,7 a 1,0

mm. El esquema del arreglo experimental se muestra en la figura 3.1 y una imagen de la instalación se muestra en la figura B.4 de los Anexos.

A la columna le fue alimentado en flujo ascendente (2,5 mL/min) un residual industrial a 35°C con un pH de 8,5 y concentración inicial de níquel disuelto de 76,28 mg.L⁻¹.

El efluente de la columna fue colectado por la parte superior en fracciones de 125 mL a las que se le determinó la concentración de níquel disuelto a través de EAA.

Cuando la biomasa en la columna se saturó de níquel, se le realizó un lavado con un volumen de agua destilada equivalente a 4 veces el volumen del lecho empacado. Luego del lavado se procedió a la elución del níquel adsorbido con un volumen de solución carbonato amoniacal (70 g.L⁻¹ de NH₃ y 40 g.L⁻¹ de CO₂) equivalente a 6 veces el volumen del lecho. Las fracciones de elución de 125 mL fueron colectadas en la parte superior de la columna y se les determinó la concentración de níquel disuelto a través de EAA.

La capacidad de adsorción final de la biomasa en la columna fue calculada utilizando la siguiente ecuación (Al Hawari, 2004):

$$Capacidad_Biomasa = C_o V_f - C_o \int \left(\frac{C_f}{C_o}\right) dv \quad (3.11)$$

Donde $C_o \int \left(\frac{C_f}{C_o}\right) dv = C_o$ es el área bajo la curva de adsorción.

El área bajo la curva fue calculada aplicando la regla trapezoidal, donde el área en cuestión fue dividida en trapezoides cuyas áreas fueron calculadas de manera individual y sumadas para dar lugar al área total.

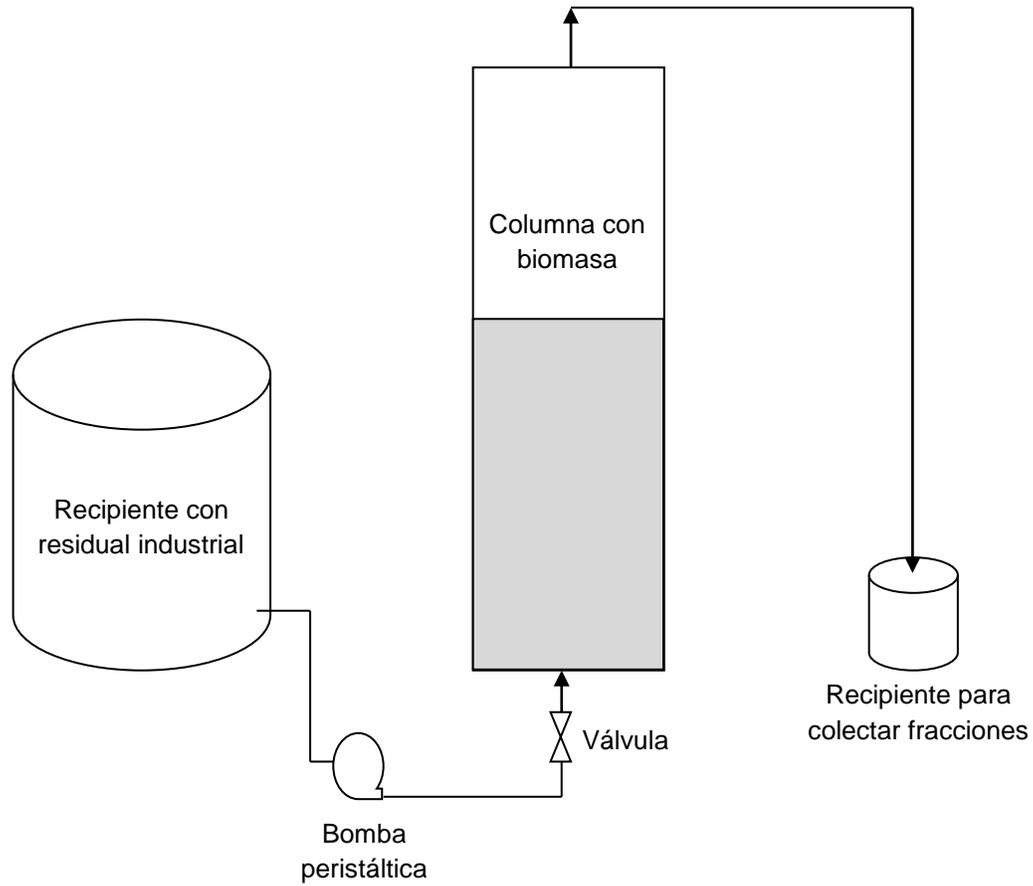


Figura 3.1 Esquema que representa el arreglo experimental utilizado para el experimento de bioadsorción en columna.

3.9 Comparación de la capacidad de adsorción de biomásas de plantas hiperacumuladoras y tolerantes de níquel

Se realizaron experimentos de adsorción utilizando biomásas de dos especies presentes en la región, *Phyllanthus comosus* una hiperacumuladora de níquel y *Dracena cubensis*, tolerante a altas concentraciones de níquel de gran abundancia en las áreas de los yacimientos de níquel.

Para cada una de estas biomásas se procedió de manera similar a como se hizo para la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*.

Se utilizaron muestras de residual proveniente del sedimentador de carbonato de la planta de Calcinación de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” al que se le determinó la concentración de níquel por EAA.

Para cada experimento de adsorción se tomaron 200 mL de residual en frascos Erlenmeyer de 500 mL y se pusieron en contacto con diferentes concentraciones de biomasa de *Phyllanthus comosus* y *Dracena cubensis*, durante 6 horas en agitadores magnéticos termostatados a 120 rpm y 35°C de temperatura manteniendo el pH original del residual (Holan y Bolesky, 1994).

Las concentraciones de biomasa utilizadas en base seca (g.L^{-1}) fueron: 0,5; 2,5; 5,0; 10,0 y 20,0.

La biomasa de la mezcla fue separada por filtración a través de papel Whatman No. 42 y el filtrado clarificado se tomó para analizar la concentración de níquel residual a través de EAA.

Todos los experimentos fueron realizados por duplicado tomando el valor promedio de concentración de níquel para expresar los resultados.

La eficiencia de remoción de níquel y la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa fueron calculadas a través de las fórmulas 3.2 y 3.3.

3.10 Determinación de la concentración de níquel disuelto en las soluciones sintéticas y el residual industrial

La concentración de iones de níquel, en las soluciones sintéticas y en el residual industrial fue analizada por espectrometría de absorción atómica con llama aire-acetileno y utilizando lámpara de cátodo hueco para este elemento a una longitud de onda de 232,0nm, (APHA, 1992). Se utilizó un equipo marca “Analytik Jena GMBH”, modelo “NovAA 350 BU”.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados puntuales de cada experimento se muestran en las tablas A.1 a la A.8 en apartado Anexo.

4.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*.

A los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción con soluciones sintéticas, les fueron aplicados tres modelos de isotermas de adsorción que permiten describir el comportamiento de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* como adsorbente del níquel a pH 6,5. Un resumen de los parámetros de los modelos utilizados para describir el proceso de adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* se presenta en la tabla 4.1. Las curvas obtenidas de los datos experimentales luego de linealizar los modelos utilizados son presentadas en las figuras 4.1. Para los tres modelos fue usada la misma serie de datos experimentales.

A pesar de que los modelos de isoterma aplicados no brindan información alguna sobre el mecanismo seguido por el sistema de adsorción, los parámetros obtenidos son útiles para describir al adsorbente utilizado y como elementos de comparación para establecer similitudes y diferencias (Holan y Volesky, 1994).

El modelo de Langmuir es usado con frecuencia, debido a que contiene solo dos parámetros de fácil comprensión que reflejan dos importantes características de los sistemas de adsorción (Esmaeili y Beni, 2015). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este modelo originalmente fue desarrollado a partir de los trabajos realizados con carbón activado como adsorbente para especies moleculares, por tanto, la capa monomolecular considerada por el modelo implica una adsorción basada en la superficie, lo cual no se aplica completamente para los fenómenos de bioadsorción, donde la biomasa suele comportarse como un gel transparente para los iones metálicos en solución (Holan y Volesky, 1994).

Tabla 4.1 Parámetros de los modelos de adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* con soluciones sintéticas.

Modelo	Parámetros	Valores
Langmuir	qm (mg.g ⁻¹)	44,05
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,002
	R ²	0,9813
	Factor de separación (R _L)	0,488
Freundlich	N	1,675
	K _f	0,5530
	R ²	0,9802
Dubinin-Radushkevich	qs (mg.g ⁻¹)	26,22
	K _d (mol ² /KJ ²)	0,00031
	E (kJ.mol ⁻¹)	40,16
	R ²	0,8176

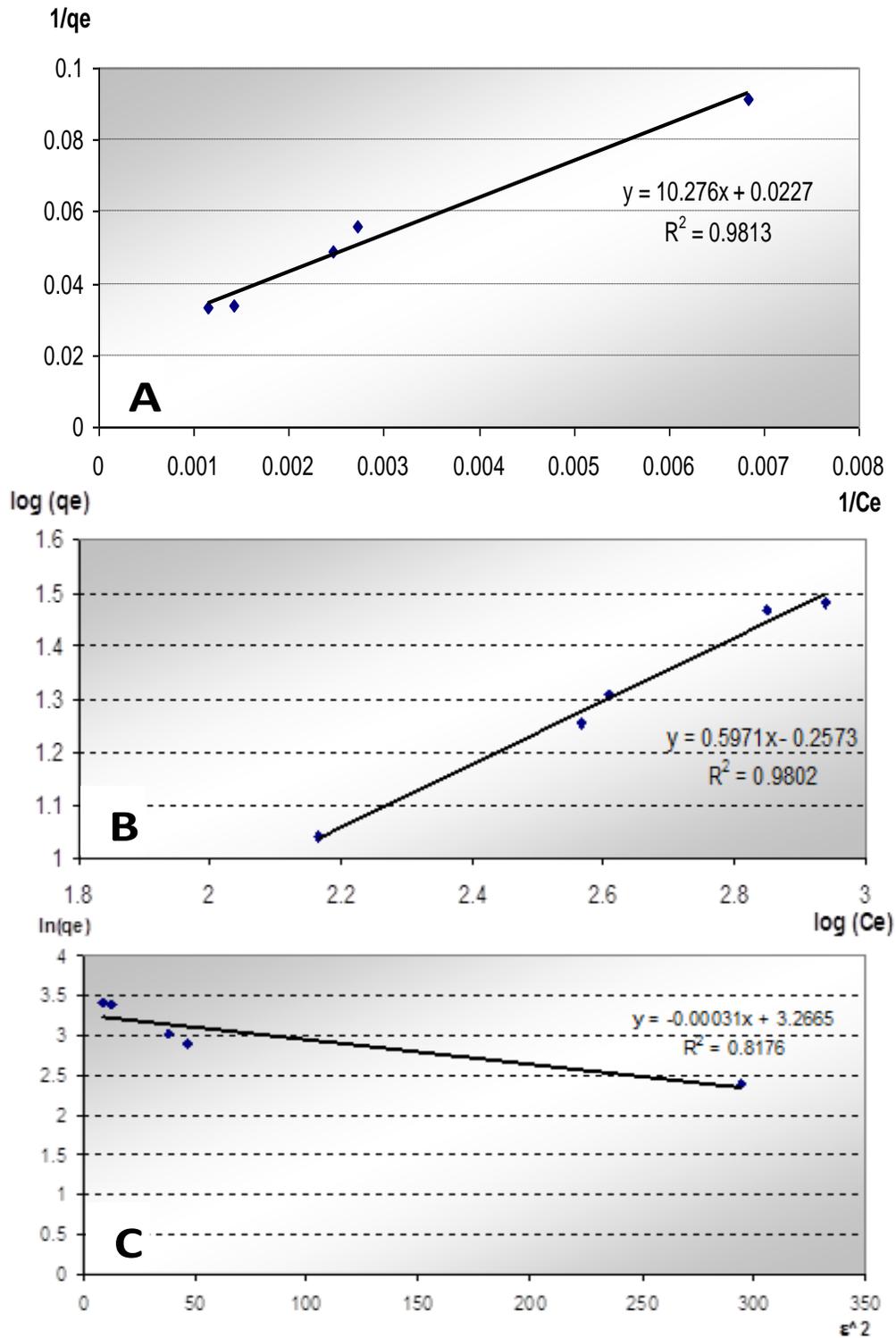


Figura 4.1 Isothermas de adsorción del níquel disuelto (Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; C_0 (Ni): 200-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 6,5; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; biomasa: 0,5 g; Temperatura: 35°C). A: Langmuir; B: Freundlich y C: Dubinin-Radushkevich.

No obstante, varios autores (Malkoc y col. 2005, Ahmady-Asbchin y col. 2012, Esmaeili y Beni, 2015) reportan un buen ajuste de sus datos experimentales con la isoterma de Langmuir, coincidiendo este trabajo con los resultados reportados por ellos.

Como puede observarse, los datos experimentales presentan un buen ajuste con los modelos de Langmuir ($R^2=0,9813$) y Freundlich ($R^2=0,9802$).

Del modelo de Langmuir se obtuvo el valor de máxima capacidad de adsorción para *Phyllanthus orbicularis*, referido en la tabla 4.1 como q_m ($q_m=44,05$ mg/g), el cual constituye un importante parámetro de comparación entre materiales adsorbentes (Holan y Volesky, 1994).

En la literatura aparecen reportados un gran número de q_m obtenidos para diferentes tipos de materiales adsorbentes algunos de los cuales se muestran, a modo de comparación, en la tabla 4.2.

Aunque los mejores valores reportados corresponden a los obtenidos con algas marinas como *Sargassum muticum* y *Ascophyllum nodossum* (González y col. 2011, Hanon y Volesky, 1994), la capacidad de adsorción de *Phyllanthus orbicularis* muestra valores apropiados que lo convierten en un bioadsorbente atractivo para la recuperación de níquel a partir de residuales de la industria del níquel en Cuba.

Por su parte, el valor relativamente elevado de la constante K_f de la isoterma de Freundlich (0,5530), muestra la facilidad con que el níquel es adsorbido desde la solución en la biomasa. El valor de n calculado a partir del gráfico (1,675) refleja la intensidad de la adsorción y también significa que la superficie del adsorbente es de naturaleza heterogénea teniendo en cuenta que el recíproco de n se encuentra en valores entre 0 y 1 (Aikpokpodion y col. 2010).

La aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich a los datos experimentales ($R^2=0,8176$) mostró un menor ajuste, sin embargo, permitió inferir un parámetro de utilidad en la evaluación del sistema de adsorción, la Energía libre media de adsorción (E) por mol de bioadsorbente, la que es transferida a la superficie del sólido desde una distancia infinita en el seno del fluido.

Este parámetro es habitualmente usado para distinguir un proceso de adsorción física de uno de adsorción química (Itodo e Itodo, 2010, Dada y col. 2012, Esmaeili y Beni, 2015). Para valores de E menores de 8 kJ/mol, se infiere que el proceso de bioadsorción es de naturaleza física en la que intervienen las fuerzas de interacción débiles electrostáticas de van der Waals; valores de E entre 8 y 16 kJ/mol, indican que en el proceso de bioadsorción predomina el intercambio de iones y para valores de E superiores a 16 kJ/mol, entonces se considera que la bioadsorción es de naturaleza química, predominando la formación de enlaces estables entre el adsorbente y los iones metálicos.

En la serie de resultados experimentales con soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ a pH 6,5, el valor de E obtenido fue de 40,16 kJ/mol, lo que según el criterio derivado del modelo de Dubinin-Radushkevich, se corresponde con un proceso mediado por la adsorción química con la formación de enlaces estables entre los grupos funcionales presentes en la biomasa y los iones metálicos. (Esmaeili y Beni, 2015), reportan valores de E de 4,969 kJ/mol para biomasa de *Sargassum glaucescens* adsorbiendo níquel a partir de soluciones sintéticas, concluyendo que para este material predomina la adsorción de naturaleza física. Por su parte, (Allaboun y Abu Al-Rub, 2008), refieren valores de E de 14,1 kJ/mol para biomasa de palmera adsorbiendo níquel, afirmando que para este bioadsorbente predominó el intercambio iónico, lo cual fue comprobado por los autores al determinar la liberación de iones de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ , asociado a la adsorción de níquel. Estos resultados reportados en la literatura junto a los obtenidos en el presente estudio nos permiten afirmar que la naturaleza de la adsorción de níquel difiere para los distintos tipos de biomasa, siendo necesario el estudio detallado para cada una de ellas.

Los parámetros presentados en la tabla 4.1 pueden ser usados para predecir la bioadsorción del níquel presente en la solución sobre la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* para las condiciones fijadas en el experimento. Las isothermas obtenidas a través de los tres modelos aplicados y los datos experimentales son presentados en la figura 4.2.

4.2 Efecto del pH en la adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* en soluciones sintéticas.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, el parámetro de mayor influencia en la adsorción de iones metálicos es el pH de la solución durante el contacto con el bioadsorbente (Hanon y Volesky, 1993, Allaboun y col. 2008, Bayramoglu y col. 2012, Ahmady-Asbchin y col. 2013, Esmaeili y col. 2015).

Con el objetivo de establecer el efecto del pH en la adsorción de níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*, se realizaron una serie de experimentos a tres valores de pH adicionales (3; 4 y 5,4). Las isothermas de adsorción obtenidas para cada uno de estos valores de pH se muestran comparativamente en la figura 4.3 y los parámetros obtenidos de la aplicación del modelo de Langmuir a estos resultados experimentales se presentan en la tabla 4.3.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, se confirma que la adsorción del níquel en la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* es muy dependiente del pH. El mayor valor de adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* fue obtenido a pH 6,5 notándose un incremento de la capacidad de adsorción con el incremento del pH de la solución. Este comportamiento ha sido señalado previamente por varios autores para otros bioadsorbentes con respecto al níquel (Hanon y Volesky, 1993, Allaboun y col. 2008, Bayramoglu y col. 2012, Ahmady-Asbchin y col. 2013, Esmaeili y col. 2015).

A valores de pH bajos la adsorción de níquel puede verse reducida debido a la competencia que se establece por los sitios activos entre los protones y los iones metálicos (Holan y Volesky, 1994). Adicionalmente, es conocido que a bajo pH, algunos de los grupos funcionales, tales como los grupos carboxílicos, pierden la capacidad de unirse a los iones metálicos presentes en la solución (Allaboun y Al-Rub, 2008). Al incrementarse el pH, las cargas negativas en la biomasa aumentan y el estado iónico de algunos ligandos como los carboxilos, favorecen el establecimiento de enlaces con los iones metálicos.

Tabla 4.2 Comparación de diferentes materiales adsorbentes basado en su máxima capacidad de adsorción de níquel.

Bioadsorbente	Capacidad máxima q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencia
Bagazo de caña	0,001	Rao y col. (2002)
<i>Dalbergia sissoo</i>	10,47	Rehman y col. (2006)
<i>Tectona grandis</i>	4,98	Patil y col. (2012)
Polvo de carbón	11,11	Kapur y col. (2014)
<i>Tinospora cardifolia</i>	4,48	Sao y col. (2014)
<i>Allyssum discolor</i>	34,70	Bayramoglu y col. (2012)
Residuos de fábrica de té	18,42	Malkoc y col. (2005)
<i>Ascophyllum nodossum</i>	64,00	Holan y Volesky (1994)
<i>Sargassum muticum</i>	70,00	González y col. 2011
Ceralite IR-120 (pH 5)	28,57	Senthil-Kumar y col. (2010)
Amberlite-IRC86	37,93	Karthika y Sekar, 2013
Amberlite 200C	43,11	Karthika y Sekar, 2013
<i>Phyllanthus orbicularis</i> (residual industrial)	26,25	Trabajo actual
<i>Phyllanthus orbicularis</i> (Solución artificial)	44,05	Trabajo actual

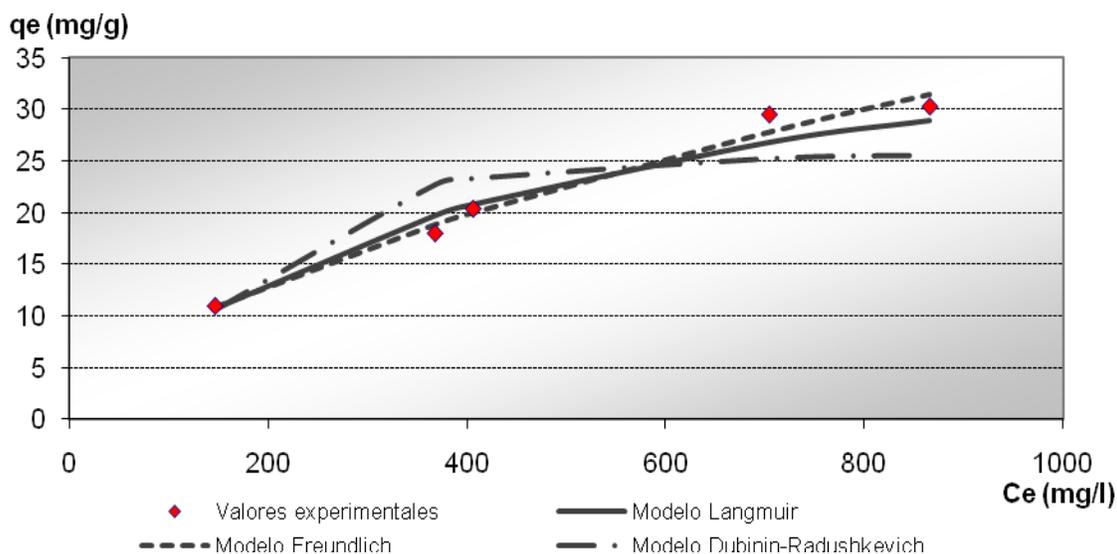


Figura 4.2 Isotermas predichas por los tres modelos aplicados (Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; C_0 (Ni): 200-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 6,5; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; biomasa: 0,5 g; Temperatura: 35°C).

Basado en el modelo de Langmuir, puede calcularse una constante adimensional definida por Webber y Chakkravorti (Esmaeili y Beni, 2015), denominado factor de separación (RL) el cual está relacionado con la constante K_L obtenida del modelo. Esta constante indica que la naturaleza de la adsorción puede ser desfavorable si $RL > 1$, lineal si $RL = 1$, favorable si $0 < RL < 1$ e irreversibles en caso de que $RL = 0$.

El valor del factor de separación obtenido para la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* para cada uno de los valores de pH experimentados se muestra comparativamente en la tabla 4.3 y la figura 4.4.

De acuerdo a los resultados experimentales el Factor de separación se mantiene en valores favorables para el rango de concentraciones y pH estudiados, demostrando la capacidad de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* para adsorber níquel bajo diversas condiciones, lo que indica su potencialidad de uso en un amplio rango de valores de pH y concentración inicial de níquel en las soluciones.

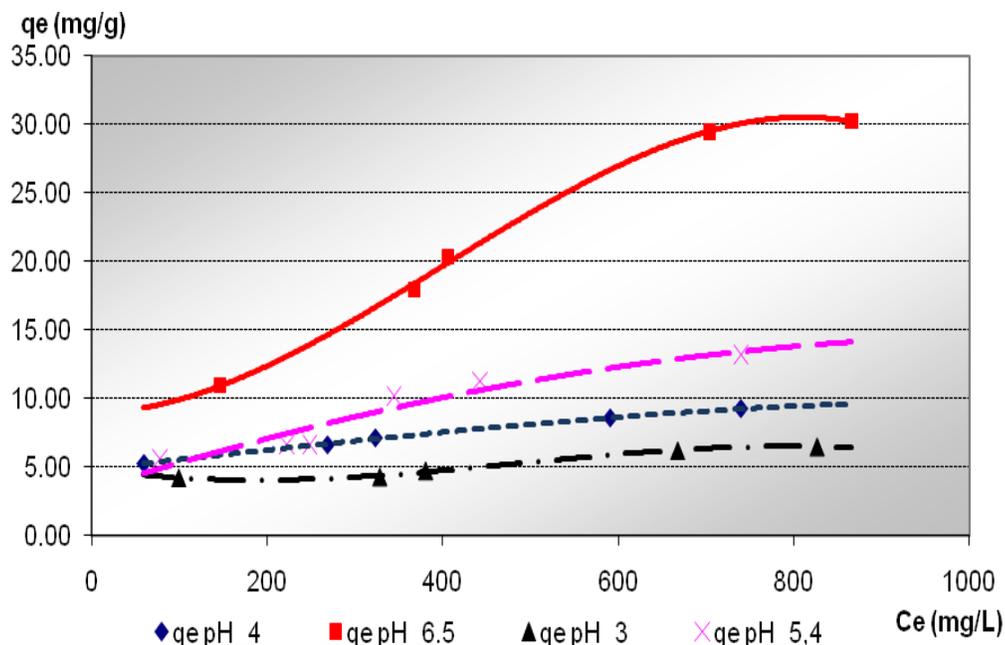


Figura 4.3 Isotermas de adsorción de níquel a diferentes valores de pH (Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; $C_0(\text{Ni})$: 200-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; biomasa: 0,5 g; Temperatura: 35°C).

Tabla 4.3 Parámetros del modelo de Langmuir ajustado a la adsorción de níquel obtenidos para *Phyllanthus orbicularis* con soluciones sintéticas.

Parámetros	pH 6,5	pH 5,4	pH 4	pH 3
q _m (mg/g)	44,05	10,42	8,55	6,55
K _L (L/mg)	0,0022	0,0137	0,0262	0,0093
R ²	0,9813	0,7017	0,9796	0,9634
Factor de separación (R _L)	0,49	0,35	0,20	0,33

(Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; $C_0(\text{Ni})$: 200-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; biomasa: 0,5 g; Temperatura: 35°C)

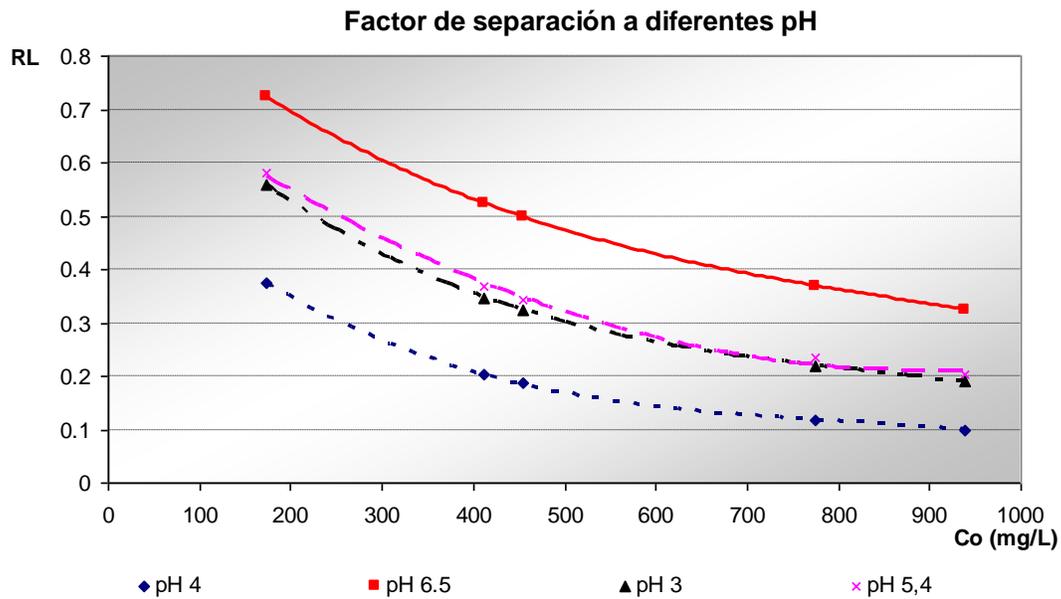


Figura 4.4 Variación del factor de separación R_L con la concentración inicial de níquel en la solución y el pH. (Solución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$; C_0 (Ni): 200-1000 $mg \cdot L^{-1}$; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; biomasa: 0,5 g; Temperatura: 35°C).

4.3 Evaluación de la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* utilizando un residual industrial

Generalmente las isotermas de adsorción para el níquel son obtenidas a partir de soluciones con pH inferior a 7, pues por encima de este valor, el níquel comienza a precipitar interfiriendo con el proceso de adsorción, por lo que resulta difícil a nivel macroscópico separar el efecto de la bioadsorción del causado por la precipitación (Holan y Volesky, 1994). Esto ha traído como consecuencia, que los estudios de bioadsorción en soluciones sintéticas con pH 8 o superior hayan sido prohibitivos. Sin embargo, los residuales generados en el proceso Caron, poseen en su mayoría un pH que oscila entre 8,4 y 10.

En estas condiciones el níquel permanece en solución debido a que se encuentra formando complejos con el amoníaco presente en el residual. Cualquier material que se pretenda utilizar para adsorber el níquel presente en el residual de esta industria, debe ser capaz de mantener sus capacidades de adsorción en las condiciones antes mencionadas. Es por esto que al evaluar la capacidad efectiva de adsorción de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* bajo condiciones prácticas, se utilizó una muestra de residual proveniente del sedimentador de carbonato de la planta de Calcinación de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”. La composición de este residual se muestra en la tabla 4.4.

A los resultados experimentales obtenidos les fueron aplicados los tres modelos de isotermas de adsorción utilizados para el caso de soluciones sintéticas con el objetivo de relacionar de una manera satisfactoria la concentración del níquel en la solución con el níquel adsorbido en la biomasa. Un resumen de los parámetros de los modelos utilizados para describir el proceso de adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* se presenta en la tabla 4.5. Las curvas obtenidas de los datos experimentales luego de linealizar los modelos utilizados son presentadas en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7. Para los tres modelos fue usada la misma serie de datos experimentales.

Tabla 4.4 Composición química del licor residual obtenido del sedimentador de carbonato de la planta de Calcinación en la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”

Elemento	U/M	Valor
pH	-	8,4
Conductividad	mS.cm ⁻¹	5,7
Ni ²⁺	mg.dm ³⁻¹	99,14
Co ²⁺	mg.dm ³⁻¹	1,35
Fe total	mg.dm ³⁻¹	0,82
Cr total	mg.dm ³⁻¹	0,61
Ca ²⁺	mg.dm ³⁻¹	9
Na ⁺	mg.dm ³⁻¹	45
K ⁺	mg.dm ³⁻¹	7,3
NH ₃	mg.dm ³⁻¹	1084,67
CO ₃ ⁻²	mg.dm ³⁻¹	22,58
SO ₄ ⁻²	mg.dm ³⁻¹	1741
Cl ⁻	mg.dm ³⁻¹	489
S ⁻²	mg.dm ³⁻¹	14
Sólidos suspendidos	mg.dm ³⁻¹	49
Sólidos totales disueltos	mg.dm ³⁻¹	2532,45

Tabla 4.5 Parámetros de los modelos de adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* en licor residual industrial. ($C_0(\text{Ni})$: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

Modelo	Parámetros	Valores
Langmuir	qm (mg.g ⁻¹)	26,25
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,044
	R _L	0,188
	R ²	0,9906
Freundlich	N	2,15
	K _f	2,67
	R ²	0,8985
Dubinin-Radushkevich	qs (mg.g ⁻¹)	16,42
	K _d (mol ² /KJ ²)	0,000007
	E (kJ/mol)	267,26
	R ²	0,9221

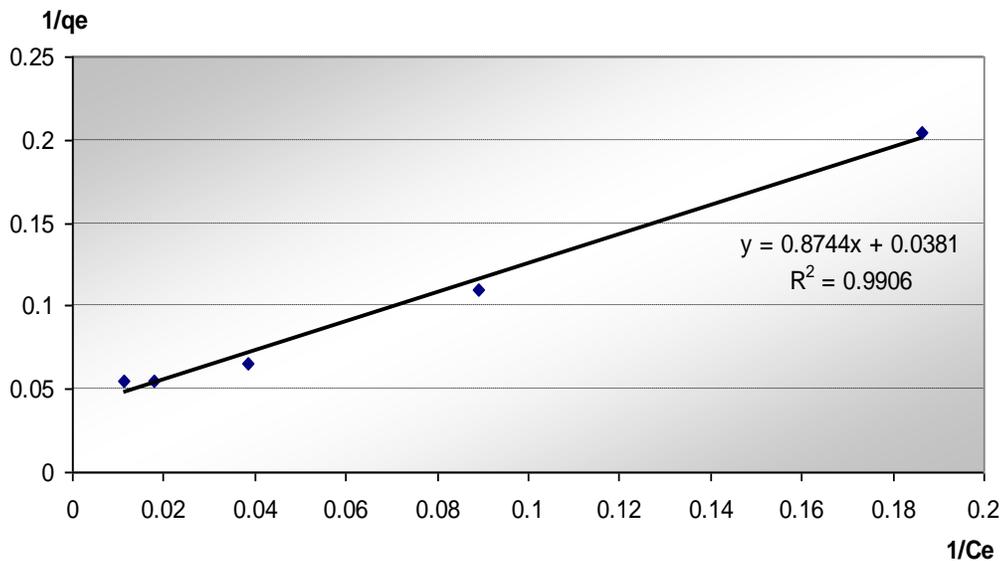


Figura 4.5 Isoterma de Langmuir para la adsorción del níquel disuelto en el licor residual industrial ($C_0(\text{Ni})$: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

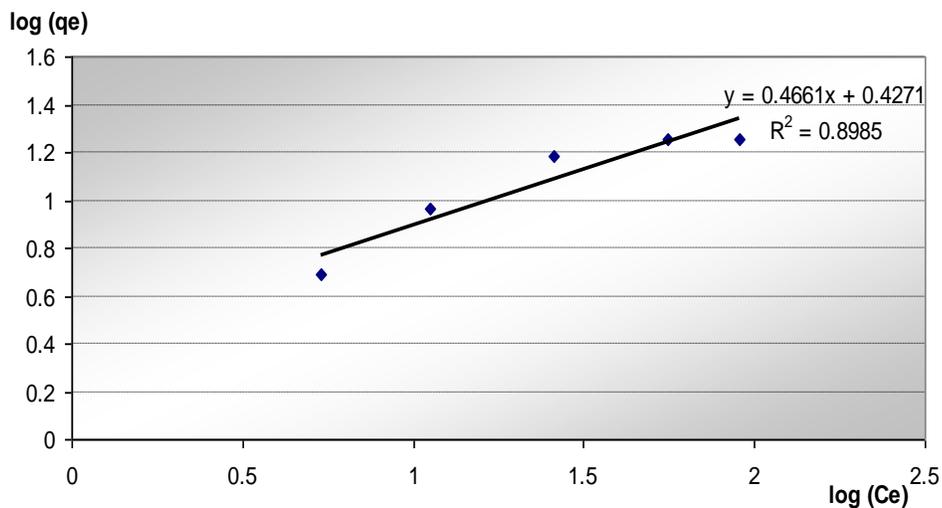


Figura 4.6. Isoterma de Freundlich para la adsorción del níquel disuelto en el licor residual industrial ($C_0(\text{Ni})$: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

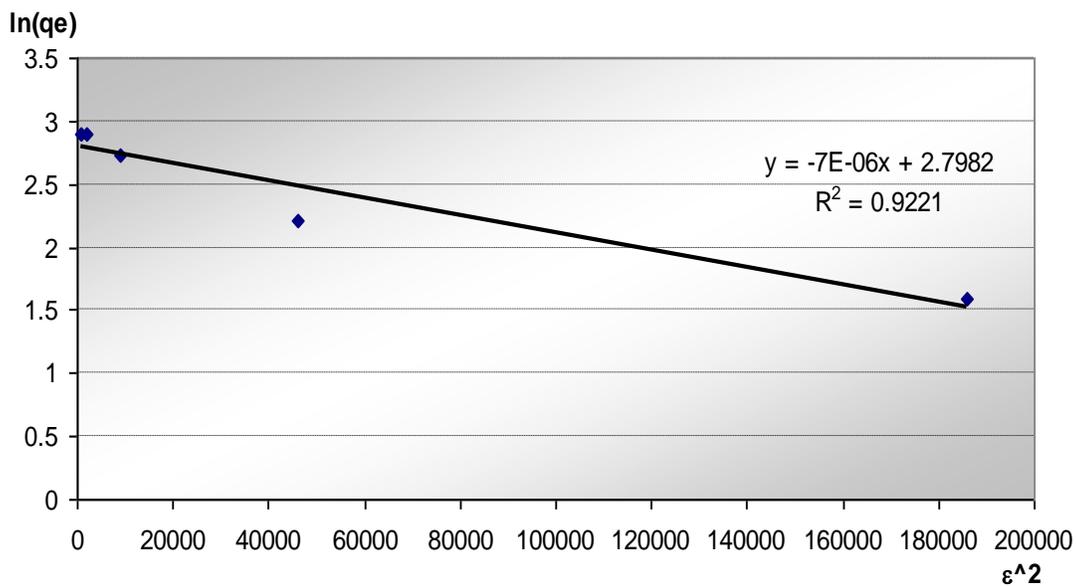


Figura 4.7 Isoterma de Dubinin-Radushkevich para la adsorción del níquel disuelto en licor residual industrial ($C_0(\text{Ni})$: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

Como puede observarse, para los ensayos en los que se utilizó efluente industrial, los datos experimentales también presentan un buen ajuste con el modelo de Langmuir ($R^2=0,9902$). De este modelo se obtuvo el valor de máxima capacidad de adsorción para *Phyllanthus orbicularis*, referido en la tabla 4.5 como q_m ($q_m=26,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Este valor resultó menor al obtenido anteriormente con soluciones sintéticas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ lo que puede estar dado por la presencia en la solución de elementos que compiten con el níquel por los grupos funcionales responsables de la adsorción.

El valor del factor de separación obtenido en la serie de experimentos con residual industrial resultó ser de 0,188, confirmando que la bioadsorción del níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* resulta un proceso favorable, como previamente se infirió de los experimentos con soluciones sintéticas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

Para las condiciones experimentales presentes durante el tratamiento del residual industrial con la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*, la constante K_f de la isoterma de Freundlich también muestra un valor elevado (2,674), lo que confirma que la adsorción del níquel desde la adsorción es un proceso que ocurre con facilidad como se había encontrado previamente en los experimentos con soluciones sintéticas de níquel a pH inferiores. El valor de n calculado a partir de la pendiente de la recta de mejor ajuste (2,15), igualmente refleja que resulta un proceso intenso y coincide en indicar que la superficie del adsorbente es de naturaleza heterogénea teniendo en cuenta que el recíproco de n se mantiene en valores entre 0 y 1 (Aikpokpodion y col. 2010).

Para los ensayos de adsorción en los que fue usado residual industrial, el valor de E obtenido fue de 267,26 kJ/mol, lo que indica que para estas condiciones experimentales, también existen evidencias de un proceso mediado por la adsorción química donde predomina la formación de enlaces estables entre los grupos funcionales presentes en la biomasa y los iones metálicos, según el criterio derivado del modelo de Dubinin-Radushkevich, el cual mostró un coeficiente de

correlación ($R^2=0,9221$) mayor que el obtenido para soluciones sintéticas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ evidenciando un mejor ajuste.

En la figura 4.8 se presentan las isotermas obtenidas a través de los tres modelos aplicados y los datos experimentales para las condiciones fijadas: residual industrial; Concentración inicial de Ni ($C_0(\text{Ni})$): 99,14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

4.4 Evaluación cinética de la bioadsorción del níquel presente en el licor residual industrial en biomasa de *Phyllanthus orbicularis*

La relación entre la adsorción de níquel en la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* y el tiempo de reacción se representa en la figura 4.9. Los resultados experimentales muestran que el 60% del níquel es adsorbido en los primeros 20 minutos, transcurriendo el proceso más lentamente hasta alcanzar los 60 minutos aproximadamente. A partir de este tiempo el sistema no adsorbe más níquel alcanzando el equilibrio, evidenciándose que un tiempo de contacto de 1 hora es suficiente para lograr la máxima adsorción de níquel posible por *Phyllanthus orbicularis*.

Para evaluar el mecanismo cinético del proceso de bioadsorción de níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis*, fueron aplicados a los datos experimentales los modelos para reacciones de pseudo-primero y pseudo-segundo orden (Sao y col. 2014, Ho y McKay, 1999).

Los valores de los parámetros obtenidos para ambos modelos son presentados en la tabla 4.6.

Las figuras 4.10 y 4.11, muestran los modelos linealizados de las ecuaciones cinéticas aplicadas a los datos experimentales obtenidos del proceso de bioadsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis*.

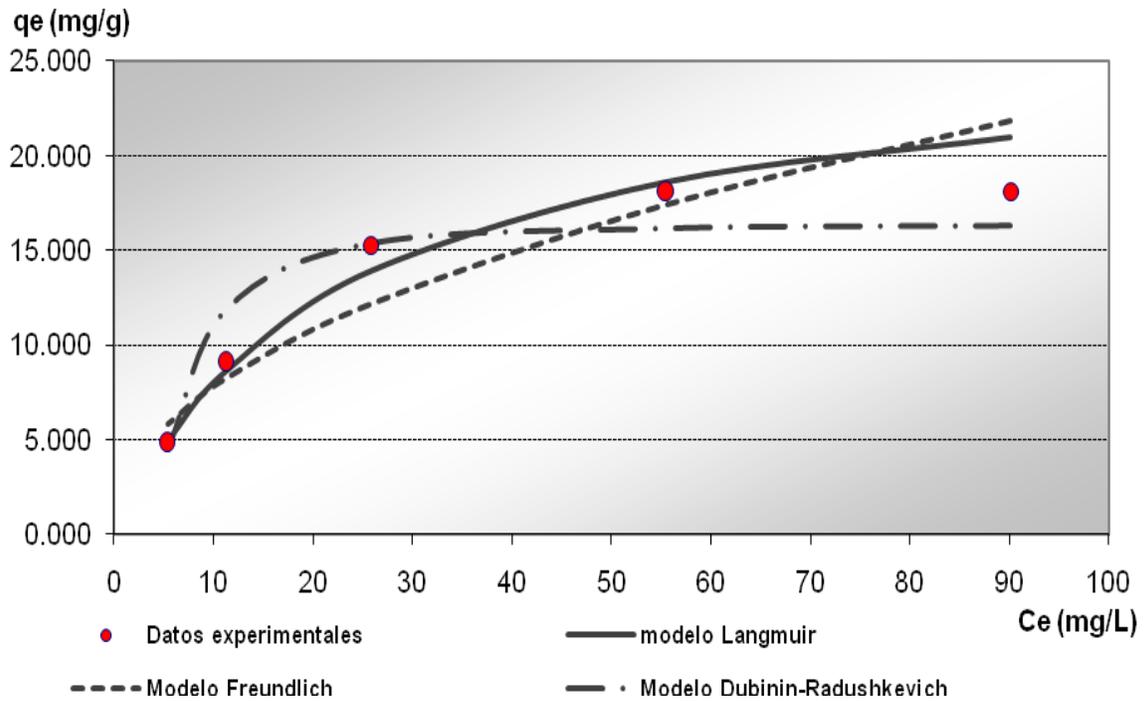


Figura 4.8 Datos experimentales e isoterma predichas por los tres modelos aplicados (Solución: licor residual industrial; $C_0(\text{Ni})$: 99,14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

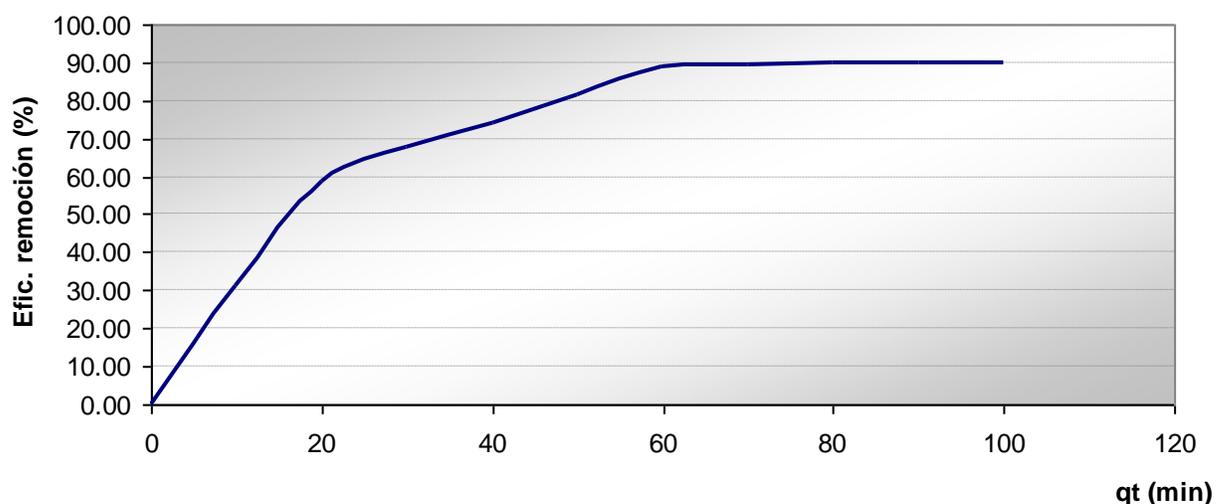


Figura 4.9 Bioadsorción del níquel presente en el licor residual industrial por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* en relación al tiempo de reacción ($C_0(\text{Ni})$: 99,14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 8,4; 120 rpm; Temperatura: 35°C; biomasa: 0,9628 g).

Tabla 4.6 Parámetros de los modelos cinéticos aplicados a la bioadsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis*.

Parámetros	Pseudo primer orden	Pseudo-segundo orden
q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	52,991	23,041
k_1 (1/min)	0,0967	-
k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{s}$)	-	0,0022
R^2	0,9113	0,9896

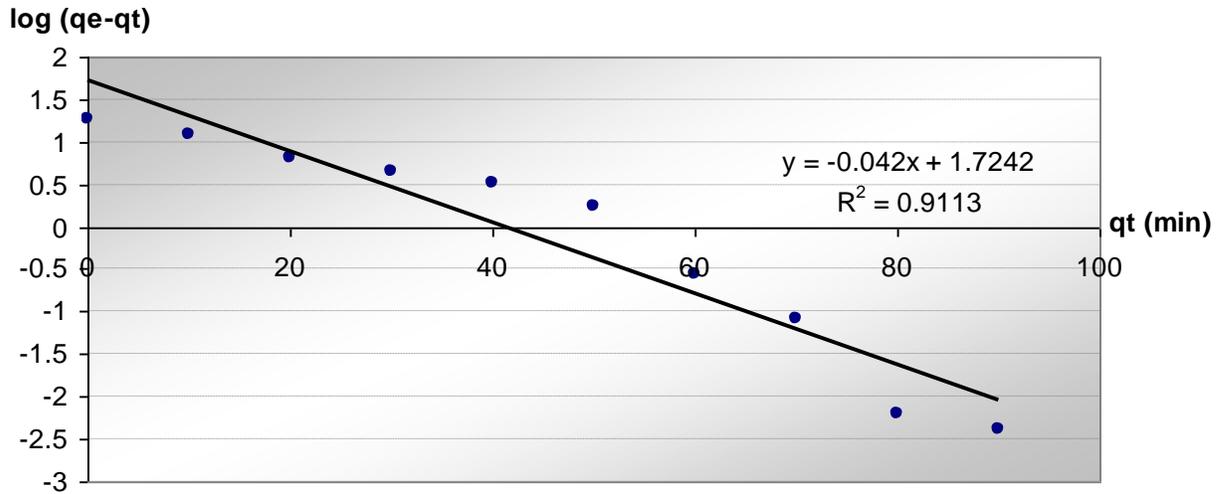


Figura 4.10 Modelo cinético lineal de pseudo-primer orden aplicado a la bioadsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis*.

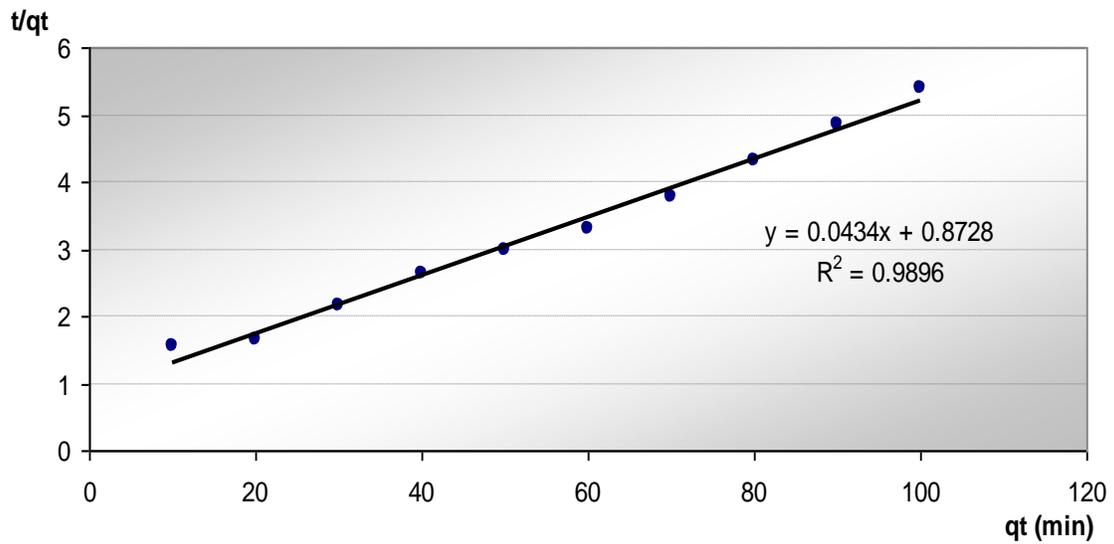


Figura 4.11 Modelo cinético lineal de pseudo-segundo orden aplicado a la bioadsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis*.

La linealidad de estos dos gráficos indica la aplicabilidad de los dos modelos. Sin embargo, el valor del coeficiente de regresión obtenido para el modelo de pseudo-segundo orden ($R^2=0,9896$) demuestra un mayor grado de ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudo-segundo orden, lo que también es una indicación de la prevalencia de un mecanismo de adsorción química como el paso limitante de la velocidad de reacción (Zavvar y Seyedi, 2011).

El modelo estimó la cantidad máxima de níquel adsorbido en el equilibrio (q_e) en 23,04 mg/g, cercano al valor de q_m obtenido por el modelo de Langmuir. El valor de la constante de la razón de adsorción de pseudo-segundo orden, k_2 , para estas mismas condiciones de adsorción se estimó en 0,0022 g/mg·s.

La bioadsorción de níquel sigue cinéticas distintas para diferentes materiales, de esta forma (Allaboum y col. 2008) reportan que la bioadsorción de níquel por hojas de palmeras siguen una cinética de pseudo-segundo orden con un valor de la constante k_2 de 0,043 g/mg·s y $q_e= 20,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, similar a lo reportado en el presente trabajo. Sin embargo, (Esmaeili y Beni, 2015) refieren que las nanopartículas de *Sargassum glaucescens* mostraron una cinética de pseudo-primer orden al adsorber níquel de soluciones artificiales a 33°C estimando un valor de la constante k_1 de 0,079 1/min y $q_e= 11,587 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

4.5 Efecto del pH, la concentración inicial de níquel y la concentración de biomasa en la adsorción del níquel por *Phyllanthus orbicularis*

La concentración de biomasa utilizada, así como la concentración inicial de níquel presente en el licor residual, son parámetros que junto al pH, deben ser tomados en cuenta como criterios para el diseño y escalado del proceso de bioadsorción para que sea técnicamente viable en una industria.

Con el objetivo de conocer cómo influyen estos parámetros en la bioadsorción del níquel presente en el residual industrial por *Phyllanthus orbicularis*, se elaboró un diseño de experimento factorial multinivel, el cual fue descrito en el capítulo Materiales y métodos.

Este diseño previó dos variables respuestas relacionadas entre sí: capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e , expresada en mg.g^{-1}) y eficiencia de adsorción del níquel (%).

En la tabla 4.7 se expone el análisis de varianza de los resultados obtenidos para la variable q_e (mg.g^{-1}).

Tanto las variables experimentales seleccionadas como sus interacciones tienen efectos estadísticamente significativos sobre q_e con un nivel de confianza del 99,0% dado que el valor de probabilidad es menor que 0,01.

El significado físico de este resultado puede resumirse en el hecho de que el incremento del pH y la concentración de níquel en el residual, favorecen el aumento de la capacidad de adsorción de la biomasa.

Por el contrario, el incremento de la concentración de biomasa, disminuye el valor de q_e , siendo esto un resultado lógico debido a que al existir mayor número de centros activos en el medio la cantidad de níquel adsorbido se distribuye uniformemente en el sólido trayendo como consecuencia una baja relación ion metálico adsorbido/masa de adsorbente, quedando centros activos sin reaccionar en el mismo (Kumar y col. 2014).

Lo anteriormente descrito se representa gráficamente en la figura 4.12.

Tabla 4.7 Análisis de Varianza para capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e). Bioadsorción de níquel en licor residual industrial de la planta (ECG).

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	1222,06	1	1222,06	433,29	0,0000**
B: Conc. Biomasa	648,862	1	648,862	230,06	0,0000**
C: Conc. Inic. Ni	1147,57	1	1147,57	406,88	0,0000**
AB	119,933	1	119,933	42,52	0,0000**
AC	181,527	1	181,527	64,36	0,0000**
BC	34,8236	1	34,8236	12,35	0,0007**
Bloques	0,0167348	1	0,0167348	0,01	0,9388
Error total	222,813	79	2,82041		
Total (corr.)	4320,2	89			

Gráfica de Efectos Principales para q_e

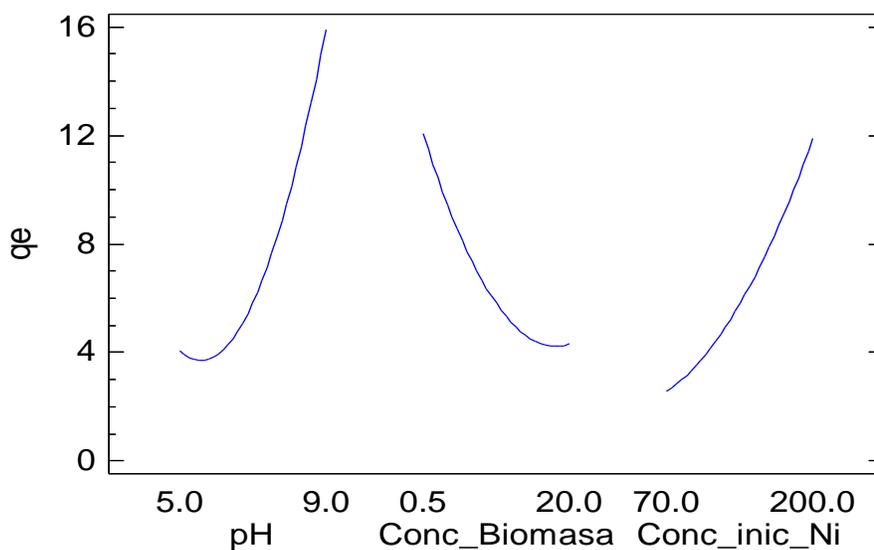


Figura 4.12 Efecto de las variables independientes pH, Concentración de biomasa (g.L^{-1}) y concentración inicial de níquel en el efluente (mg.L^{-1}) sobre q_e (mg.g^{-1}).

La superficie de respuesta estimada por el modelo para el rango de pH encontrado más frecuentemente en el licor residual industrial estudiado se presenta en la figura 4.13. En esta se distingue un máximo para q_e en la zona donde la concentración de biomasa es mínima y la concentración inicial de níquel en el efluente es máxima, según fue descrito anteriormente.

Durante las condiciones experimentales el valor promedio máximo en la capacidad de adsorción en el equilibrio fue de $30,67 \text{ mg.g}^{-1}$, la que se obtuvo cuando la concentración inicial de níquel y el pH en el residual industrial fue de 200 mg.L^{-1} y 9 respectivamente para una concentración de biomasa de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

En la tabla 4.8 se presenta el análisis de varianza de los resultados obtenidos para la variable eficiencia de adsorción del níquel (%). Como puede observarse, las variables experimentales seleccionadas tienen efectos estadísticamente significativos sobre la eficiencia de adsorción del níquel con un nivel de confianza del 99,0% dado que el valor de probabilidad es menor que 0,01. Las interacciones entre el pH y la concentración de biomasa, y la concentración de biomasa con la concentración inicial de níquel en solución, también muestran efectos estadísticamente significativos sobre la variable respuesta en cuestión. Por el contrario, el análisis de varianza demuestra que la interacción entre pH y la concentración inicial de níquel en el efluente no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la eficiencia de adsorción del níquel.

El significado físico de este resultado también se resume en que el incremento del pH y la concentración de biomasa favorecen el aumento de la eficiencia de adsorción de níquel del sistema. Por el contrario, el incremento de la concentración inicial de níquel en el residual, disminuye la eficiencia de adsorción debido a que los centros activos se saturan de iones metálicos impidiendo la adsorción de más iones en la biomasa (Kumar y col. 2014). Lo anteriormente descrito se representa gráficamente en la figura 4.14.

Los resultados brindados por el diseño de experimentos para la capacidad de adsorción de la biomasa y la eficiencia de adsorción de níquel, está en concordancia con los reportados en la literatura para otras biombras (Sao y col.

2014, Bayramoglu y col. 2012) quienes encontraron un efecto contrapuesto entre la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de *Tinospora cardifolia* y *Alyssum discolor* respectivamente y la eficiencia de adsorción. La superficie de respuesta estimada por el modelo para el rango de pH encontrado más frecuentemente en el licor residual industrial estudiado se presenta en la figura 4.15.

En esta se distingue un máximo de eficiencia cuando la concentración de biomasa tiende a 20 g.L^{-1} y la concentración de níquel en el residual es baja.

Durante las condiciones experimentales el valor promedio máximo en la eficiencia de adsorción de níquel por *Phyllanthus orbicularis* fue de 94,74%, la que se obtuvo cuando la concentración inicial de níquel y el pH en el residual industrial fue de 100 mg.L^{-1} y 9 respectivamente para una concentración de biomasa de 20 g.L^{-1} .

La optimización de las condiciones experimentales es estimada por el modelo estadístico a través de la función de deseabilidad integrada en el algoritmo del programa STATGRAPHICS, la cual brinda un gráfico de superficie de optimización representado en la figura 4.16, donde el valor máximo de deseabilidad corresponde a 1.

La optimización de la respuesta para la eficiencia de adsorción de níquel a través del modelo estadístico creado por el diseño experimental permite establecer que cuando el pH del licor residual es 8,4 y la concentración inicial de níquel en el efluente está en el entorno de $98,3 \text{ mg.L}^{-1}$, la concentración óptima de biomasa para lograr un eficiencia de remoción de níquel no inferior a 95%, es de $17,2 \text{ g.L}^{-1}$.

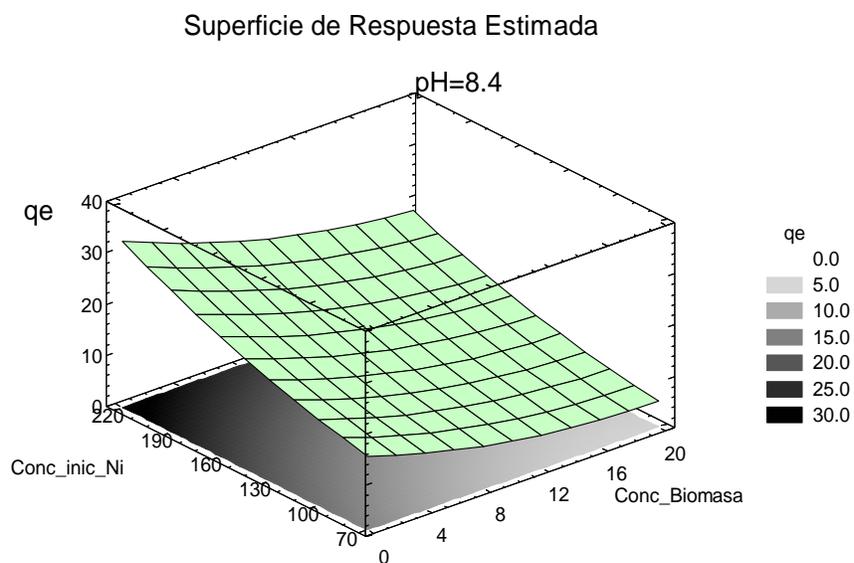


Figura 4.13 Superficie de respuesta estimada por el modelo estadístico para la variable respuesta q_e (mg/g) a pH 8,4.

Tabla 4.8 Análisis de Varianza para la eficiencia de adsorción del níquel (%) en el licor residual industrial de la planta de Calcinación (ECG).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	12556,4	1	12556,4	12556,37	0,0000
B: Conc. Biomasa	56745,4	1	56745,4	56745,40	0,0000
C: Conc. Inic. Ni	2781,93	1	2781,93	2781,93	0,0000
AB	338,965	1	338,965	338,96	0,0000
AC	0,200805	1	0,200805	0,20	0,6541
BC	637,565	1	637,565	637,56	0,0000
bloques	25,6369	1	25,6369	25,64	0,0000
Error total	6011,58	79	76,0959	76,10	0,0000
Sigma externa	-	-	1,0	-	-
Total (corr.)	84993.5	89	-	-	-

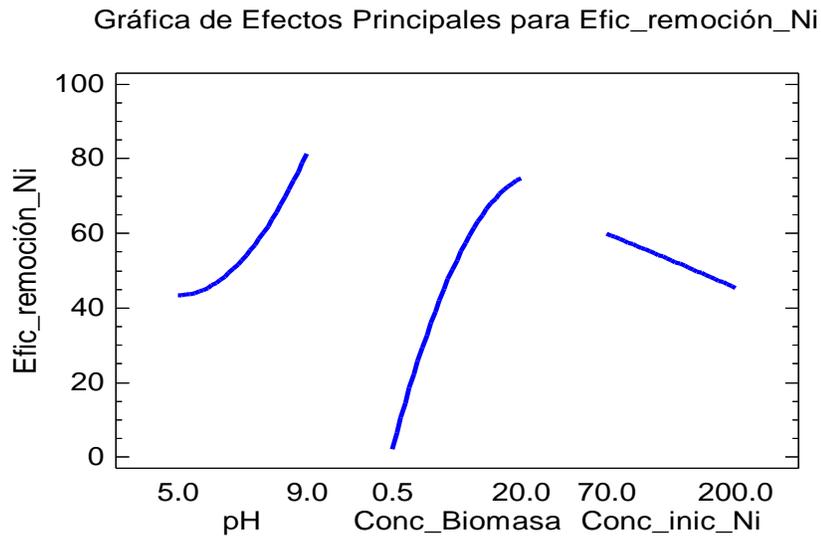


Figura 4.14 Efecto de las variables independientes seleccionadas sobre la eficiencia de adsorción del níquel (%).

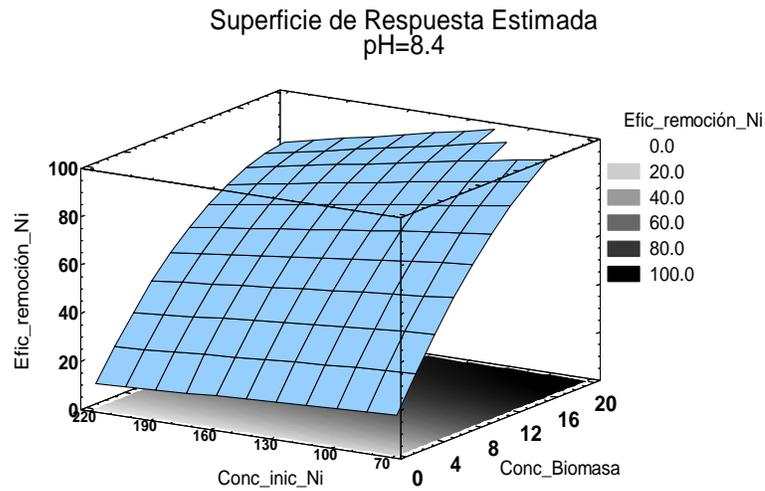


Figura 4.15 Superficie de respuesta estimada por el modelo estadístico para la variable respuesta eficiencia de adsorción del níquel (%).

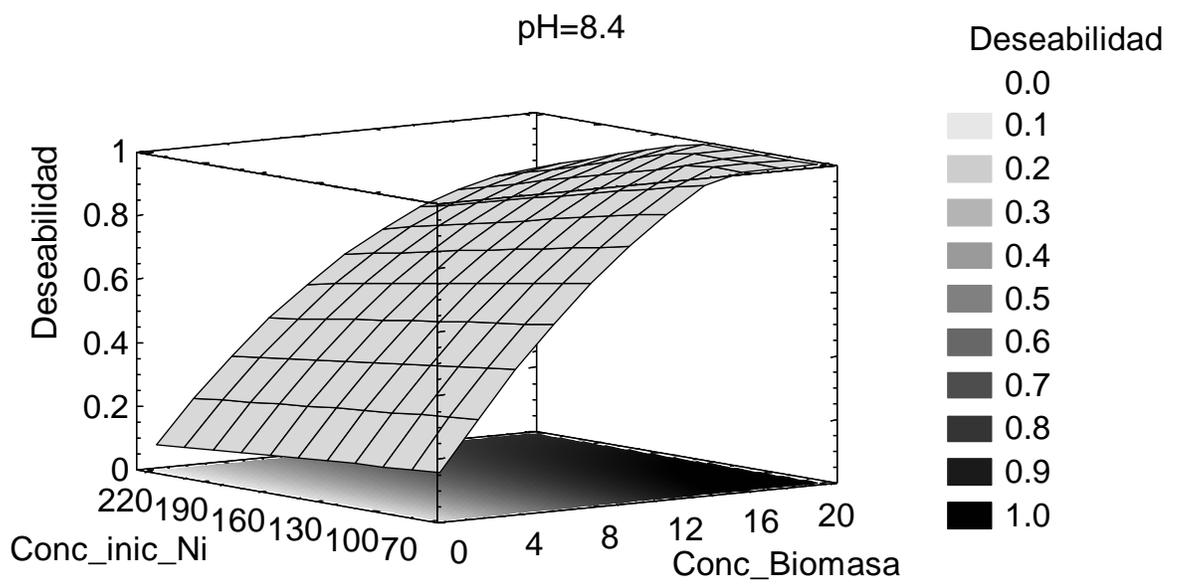


Figura 4.16 Superficie de respuesta de optimización estimada por el modelo estadístico para la variable respuesta eficiencia de adsorción del níquel (%) a través de la función de deseabilidad.

4.6. Bioadsorción en columna del níquel presente en el licor residual industrial utilizando biomasa de *Phyllanthus orbicularis*

La mayoría de los procesos de separación que utilizan la tecnología de adsorción en la industria emplean columnas ya sea de lecho fijo o fluido (Al Hawari, 2004). Durante este proceso el influente es continuamente alimentado a la columna con el adsorbente el cual gradualmente se satura con el elemento que se desea separar. Cuando la concentración del elemento en la salida de la columna alcanza un valor preestablecido, en el proceso de carga la columna se detiene y comienza el proceso de regeneración preparando a la columna para un próximo ciclo de carga/regeneración. La curva que describe este proceso y que representa el registro de concentración del elemento a separar en el efluente en función del tiempo, es característico de cada sistema de adsorción continuo.

En el presente estudio, la curva de adsorción continua se obtuvo al pasar el licor residual industrial por una columna empacada con 7,0 g de biomasa de *Phyllanthus orbicularis*. A través de la columna se pasó un volumen de residual equivalente a 54,2 veces el volumen del lecho de biomasa empacado (30 mL) a un flujo de 2,5 mL/min con una concentración de níquel de 76,28 mg.mL⁻¹.

En la figura 4.17 se representa la curva de adsorción obtenida graficando la razón de concentración C_e/C_s contra la razón de volumen V_t/V_c , donde C_e y C_s son la concentración de níquel (mg.mL⁻¹) en el efluente de entrada y salida de la columna respectivamente, V_t es el volumen de efluente (mL) tratado en el tiempo t (min) y V_c , es el volumen del lecho de biomasa empacado en la columna.

La curva de adsorción muestra la forma de S comúnmente observada en los procesos de adsorción donde la afinidad del adsorbente por el adsorbato es buena (Sao y col. 2014). El punto de ruptura marcado con el número 1, representa el punto en el que la concentración de níquel en el efluente de la columna alcanza el valor límite establecido para el residual según la NC 521:2007 (4 mg.L⁻¹) y el níquel adsorbido hasta ese momento constituye la capacidad efectiva de la columna.

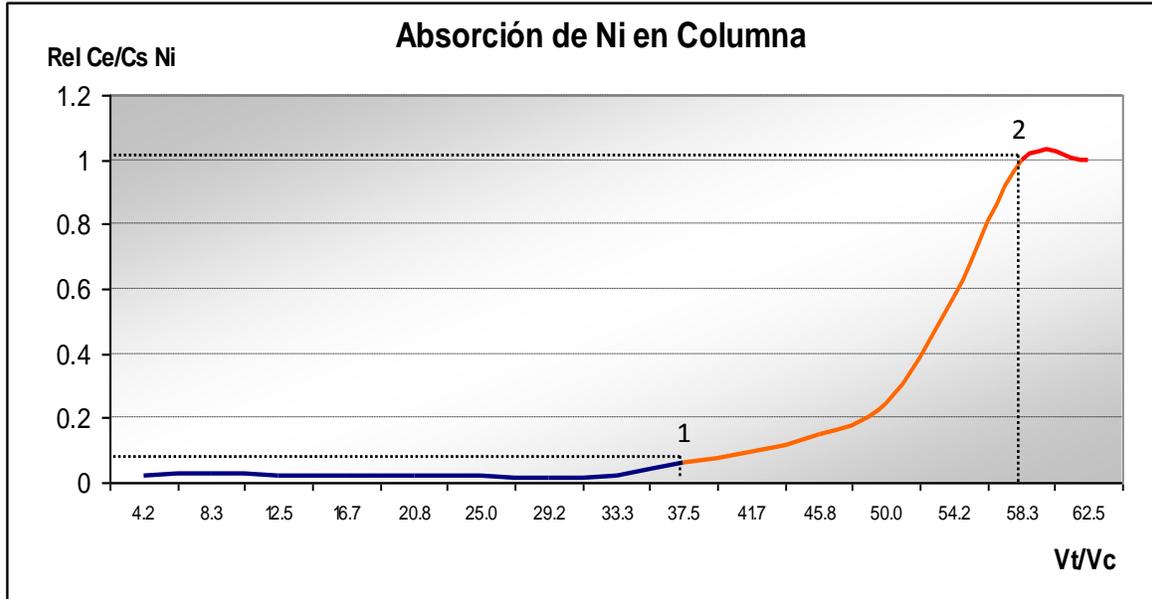


Figura 4.17 Curva de adsorción de níquel en columna mostrando el punto de tratamiento efectivo (1) y el punto de saturación (2) (Solución: licor residual industrial; C_0 (Ni): 76,28 mg.L⁻¹; pH: 8,5; Flujo: 2,5 mL/min; Temperatura: 35°C; masa de *Phyllanthus orbicularis*: 7,01g; Volumen del Lecho: 30 mL).

Este punto representa el límite operativo de la columna en una posible aplicación industrial a partir del cual se interrumpe el ciclo de carga para dar lugar a la regeneración de la biomasa. Este punto correspondió a un volumen de efluente tratado de 37,5 veces el volumen del lecho en la columna y hasta este punto, la columna muestra una eficiencia de adsorción efectiva de 97,57% con una concentración de níquel promedio en el efluente de 1,811 mg.L⁻¹.

Con el objetivo de determinar la máxima capacidad de adsorción de la columna, se mantuvo la alimentación de residual hasta que la concentración del efluente se igualó a la del influente, lo que se correspondió con el punto de saturación de la biomasa. Este punto se representa en la figura 4.17 con el número 2 y se alcanzó luego de haber tratado un volumen equivalente a 54,2 veces el volumen del lecho de biomasa. La columna operada hasta saturación mostró una eficiencia de adsorción de 90,22%.

La capacidad de adsorción final de la biomasa en la columna fue calculada utilizando la ecuación 3.10 (Al Hawari, 2004) la cual fue de 15,95 mg.g⁻¹, inferior a la capacidad máxima obtenida en los experimentos en “batch”. Un resultado similar fue obtenido por (Malkoc y col. 2005) al utilizar una columna empacada con un lecho de residuos de una fábrica de té para adsorber níquel de soluciones acuosas preparadas al efecto. Este hecho puede estar dado por la formación de microcanales en el interior del lecho de biomasa que conlleva a que el influente se mueva a través de ellos limitando el contacto con parte del bioadsorbente y restando capacidad de adsorción a la columna. Las prestaciones de la columna pueden mejorarse incrementando el tiempo de residencia al reducir el flujo alimentado y optimizando la relación de dimensiones críticas de la columna (diámetro interno/longitud) lo que será tenido en cuenta en futuros trabajos y durante el escalado del proceso.

Cuando las condiciones de adsorción en la columna son favorables y se evita la ocurrencia de los fenómenos descritos, los resultados en la columna suelen ser superiores a los obtenidos en “batch” lográndose la utilización de la capacidad máxima del bioadsorbente como reporta (Seolatto y col, 2007) al lograr resultados

2,5 veces superiores en los experimentos en columna con algas marinas para adsorber níquel de soluciones artificiales.

Los parámetros obtenidos en el presente estudio para la adsorción de níquel en la columna empacada con biomasa de *Phyllanthus orbicularis* se presentan en la tabla 4.9.

Finalmente la columna fue eluida con 6 volúmenes de una solución carbonato-amoniaca de 70 g.L^{-1} de NH_3 y 40 g.L^{-1} de CO_2 para recuperar el níquel adsorbido a la biomasa.

La masa de níquel recuperado representó el 93,5% del total adsorbido demostrando que el ión metálico no se une irreversiblemente a la biomasa y puede ser recuperado de la misma. Para lograr recuperaciones superiores a la lograda se debe trabajar con soluciones de mayor concentración de NH_3 y se debe tener en cuenta que este valor también es susceptible de mejora al trabajar en los criterios de operación anteriormente expuestos para optimizar las prestaciones de la columna (flujo alimentado y relación de dimensiones críticas de la columna diámetro interno/longitud).

Tabla 4.9 Parámetros obtenidos para la adsorción de níquel en la columna empacada con biomasa de *Phyllanthus orbicularis* (Solución: licor residual industrial; Concentración inicial de Ni: 76,28 mg.L⁻¹; pH: 8,5; Flujo: 2,5 mL/min; Temperatura: 35°C; biomasa: 7,01g; Volumen del Lecho: 30 mL)

Parámetros	Valores
Biomasa en la Columna (g)	7,01
Volumen de la columna (mL)	30
masa Ni total alimentada (mg)	123,955
masa Ni adsorbida (mg)	111,83
masa Ni total perdida (mg)	12,125
Eficiencia total biosorción (%)	90,22
masa Ni desabs (mg)	104,521
Eficiencia de de-sorción (%)	93,46
qe total (mg.g ⁻¹)	15,95
masa efectiva de Ni adsorbida (mg)	83,778
masa de Ni efectiva perdida (mg)	2,038
Eficiencia efectiva biosorción (%)	97,57
qe efectiva (mg.g ⁻¹)	11,95

4.7. Comparación de la capacidad de adsorción de biomásas de plantas hiperacumuladoras y tolerantes de níquel

La capacidad de adsorción de una biomasa determinada depende de varios factores entre los que se encuentran el pH de la solución, la naturaleza de la biomasa y del ion que se pretende adsorber, la presencia de otros elementos en la solución que modifiquen las características de la biomasa o compitan por los sitios activos con el ion en cuestión, el tiempo de contacto, la temperatura del sistema y en menor medida la velocidad de agitación (Volesky y col. 1994).

Por esto, cuando se trata de comparar varias biomásas como adsorbentes, estas deben ser sometidas a las mismas condiciones de adsorción y evaluar las isotermas obtenidas.

El comportamiento de los adsorbentes puede variar bajo diferentes condiciones, por eso una biomasa con excelentes prestaciones en un sistema dado, puede no tener los mismos resultados bajo condiciones diferentes.

En este trabajo se realizaron corridas de adsorción exploratorias utilizando tres biomásas diferentes con el objetivo de evaluar cuál de los adsorbentes utilizados mostraba mejores resultados en la recuperación de níquel disuelto presente en el licor residual generado en la planta de Calcinación de la industria del níquel “Comandante Ernesto Che Guevara” (ECG).

En la tabla 4.10, se muestran los parámetros de adsorción de níquel obtenidos para las tres biomásas estudiadas y a cuyos datos experimentales se les aplicó el modelo de Langmuir para describir su comportamiento.

En la figura 4.18 se representan comparativamente las isotermas obtenidas, tomándose como criterio de comparación los valores de la capacidad de adsorción de níquel en el equilibrio por cada gramo de biomasa (q_e en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabla 4.10 Parámetros de adsorción de níquel obtenidos para las tres biomásas estudiadas (Solución: licor residual industrial; $C_0(\text{Ni})$: 120 mg.L^{-1} ; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C)

Parámetros	<i>Phyllanthus orbicularis</i>	<i>Phyllanthus comosus</i>	<i>Dracena cubensis</i>
$q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	26,25	19,92	12,87
$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,04357	0,05023	0,03169
R_L	0,188	0,199	0,197
R^2	0,9906	0,9914	0,9221
Eficiencia remoción (%)	94,59	92,82	76,74

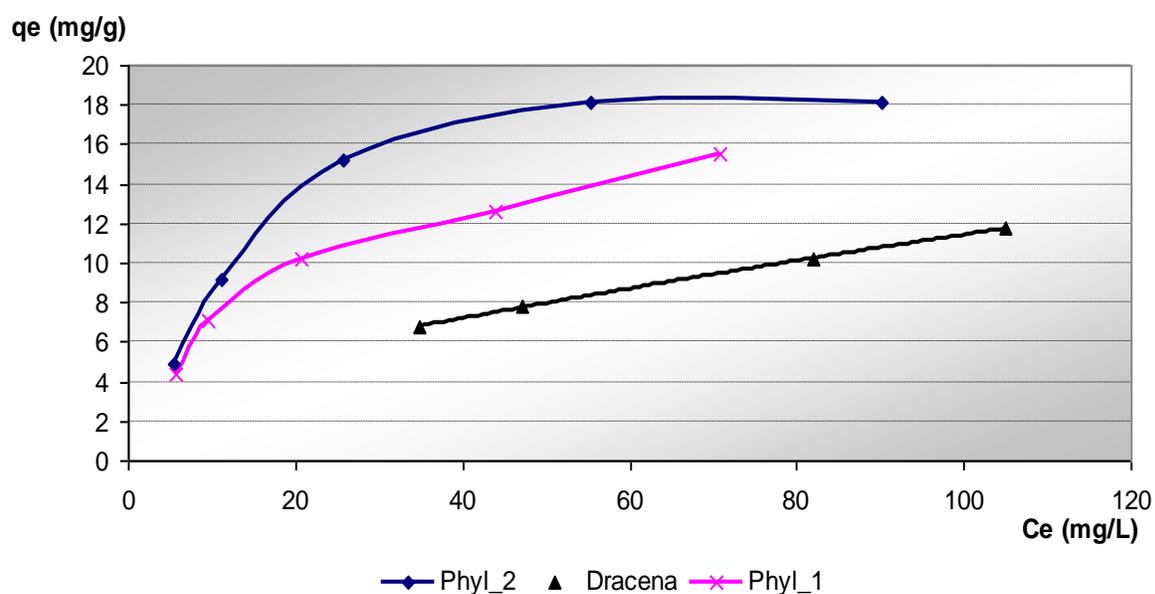


Figura 4.18 Isotermas de adsorción de níquel obtenidos para las tres biomásas estudiadas (Solución: licor residual industrial; $C_0 \text{ (Ni)}$: 120 mg.L^{-1} ; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).

Tanto los parámetros mostrados en la tabla 4.10, como las isothermas representadas en la figura 4.18, demuestran que las tres biomásas seleccionadas poseen capacidades de adsorción favorables para el níquel presente en el residual industrial, teniendo potencial de utilización para la recuperación del mismo.

Por otra parte, el valor del factor de separación obtenido en los tres casos resultó estar entre 0 y 1, por lo que puede afirmarse que, según este criterio, la bioadsorción del níquel presente en el residual resulta favorable en las tres biomásas experimentadas.

Sin embargo, se debe puntualizar que la biomasa obtenida a partir de *Phyllanthus orbicularis*, muestra los parámetros más favorables en las condiciones experimentales ensayadas (94,59% de recuperación de Ni y $q_m = 26,25 \text{ mg.g}^{-1}$), por lo que su utilización en la recuperación de níquel a partir del residual industrial estudiado resulta más ventajosa en comparación con las otras dos biomásas evaluadas.

No se tienen referencias de uso de biomasa para la recuperación de níquel en residuales industriales de esta naturaleza, por lo que no se ha podido establecer comparación bajo las mismas condiciones con otros materiales reportados en la literatura. La mayoría de las publicaciones consultadas refieren los trabajos a soluciones artificiales o a residuales de industrias electroquímicas donde las características de las soluciones difieren mucho de los residuales industriales del proceso Caron, donde el pH básico por la presencia de amoníaco, es uno de sus rasgos más significativos.

Sin embargo, (Bayramoglu y col. 2012), refieren haber conseguido buenos resultados en la adsorción de níquel a partir de soluciones sintéticas utilizando biomasa de una planta hiperacumuladora (*Alyssum discolor*) para la que reportan un valor de capacidad de adsorción máxima de $34,7 \text{ mg.g}^{-1}$ obtenido a pH 5, lo que confirma el potencial de estas plantas en el tratamiento de residuales contaminados con níquel.

Un aspecto particularmente interesante de la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa obtenida de plantas hiperacumuladoras es el hecho de que esta

propiedad puede ser combinada con la fitominería, aplicación biotecnológica en la que se han logrado avances notables recientemente (Boominathan y col. 2004, Kidd y col. 2007). La biomasa obtenida durante la fitoextracción puede ser despojada del níquel acumulado por vía hidrometalúrgica como se demuestra en el presente estudio y utilizarla de esta manera en la recuperación del metal presente en los efluentes industriales, estableciendo un ciclo cerrado ventajoso para la industria extractiva del níquel.

El desarrollo de variedades con mayor capacidad de extracción de níquel y con altas productividades de biomasa en las condiciones edáficas existentes en los yacimientos lateríticos, deben conducir inevitablemente a la obtención de bio-adsorbentes de mayor capacidad y a una fuente de material consistente y sostenible en el tiempo.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. Se determinó que la capacidad de adsorción de níquel de la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* a partir de soluciones sintéticas y del licor residual final de la Empresa fue de 44,05 y 26,25 mg.g⁻¹ respectivamente. La capacidad de adsorción de la biomasa se incrementa al aumentar el pH y la concentración inicial de níquel en el efluente, y se reduce al incrementar la concentración de biomasa; por su parte, la eficiencia de remoción del níquel se incrementa al aumentar el pH y la concentración de biomasa, y se reduce cuando se incrementa la concentración inicial de níquel en el efluente.
2. Se estableció que el proceso de adsorción de níquel por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* sigue una cinética de pseudo-segundo orden y de acuerdo a los valores de energía libre de adsorción obtenidos a través del modelo de Dubinin-Radushkevich (267,26 kJ/mol), la naturaleza de la misma se corresponde con un proceso mediado por la adsorción química donde predomina la formación de enlaces estables entre los grupos funcionales presentes en la biomasa y los iones metálicos.
3. Se definió que para lograr la recuperación eficiente del níquel (95%) en el licor residual industrial cuando el pH de éste es de 8,5 unidades y la concentración inicial de níquel se encuentra en el entorno de los 98,3 mg.L⁻¹, la concentración óptima de biomasa a utilizar es de 17,2 g.L⁻¹.
4. Se comprobó la factibilidad técnica del proceso de bioadsorción continua en columna de lecho fijo, lográndose una eficiencia de adsorción efectiva de 97,6% con una capacidad de adsorción de 15,95 mg.g⁻¹.

RECOMENDACIONES

- Evaluar la adsorción de níquel disuelto por la biomasa de *Phyllanthus orbicularis* a temperaturas entre 60 y 80°C.
- Realizar la optimización a escala de laboratorio de la adsorción de níquel en columna con biomasa de *Phyllanthus orbicularis*.
- Llevar a escala de banco la adsorción de níquel en columna con biomasa de *Phyllanthus orbicularis*
- Ampliar la evaluación de la capacidad de adsorción de *Phyllanthus orbicularis* a otros residuales de la industria minero metalúrgica con características físico-químicas diferentes.
- Realizar una evaluación de las capacidades de adsorción de otras biomásas provenientes de plantas hiperacumuladoras de mayor capacidad de acumulación y mayor producción anual de biomasa.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Ghani, NT; Hegazy, A K; El-Chaghaby G. (2009) *Typha domingensis* leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling. Vol. 6: 243-248.
- Abdel-Ghani, Nour T. and Ghadir A. El-Chaghaby (2014). Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies, International Journal of Latest Research in Science and Technology Vol. 3(1): 24-42.
- Agarwal, Ajay K. Mahendra S. Kadu, Chandrashekhar P. Pandhurnekar, Ishwerdas L. Muthreja. (2013) Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution Using Thermal Power Plant Fly Ash as a Low Cost Adsorbent. International Journal of Environmental Protection. Vol. 3(3): 33-43.
- Ahmady-Asbchin, Salman; Ayatolla Nasrollahi Omran and Naser Jafari (2012). Potential of *Azolla filiculoides* in the removal of Ni and Cu from wastewaters. African Journal of Biotechnology, Vol. 11(95): 16158-16164.
- Ahmady-Asbchin, Salman; R. Tabaraki; N. Jafari; A. Allahverdi and A. Azhdehakoshpour (2013). Study of nickel and copper biosorption on brown algae *Sargassum angustifolium*: application of response surface methodology (RSM). Environmental Technology, Vol. 34 (16): 2423-2431.
- Ahmaruzzaman M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Adv. Colloid Interface Sci. Vol. 166: 36-59.
- Aikpokpodion, P.E. R.R. Ipinmoroti and S.M. Omotoso (2010). Biosorption of Nickel (II) from Aqueous Solution Using Waste Tea (*Camellia cinencis*) Materials. American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences. Vol. 2(2): 72-82.
- Al Hawari, Alaa (2004). Biosorption of Lead, Copper, Cadmium and Nickel by Anaerobic Biomass. Tesis en opción al grado de PhDr. Department of Building,

Civil and Environmental Engineering at Concordia University. Montreal, Quebec, Canada.

- Allaboun, H. and F.A. Abu Al-Rub (2008). Dynamics, Mechanistics and Equilibrium Studies for the Biosorption of Nickel on Palm Tree Leaves. Jordan Journal of Civil Engineering, Vol. 2(2): 124-138.
- Alomá I. Martín-Lara Ma. Rodríguez IL. Blázquez G. Calero M. (2012) Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. J Taiwan Inst Chem Eng. Vol. 43: 275-281.
- American Public Health Association (APHA) (1992). Standard method for examination of water and wastewater analysis (18th Ed). American Public Health Association, Washington D. C., pp 123-166.
- Bayramoglu, G; Arica MY; Adiguzel N (2012). Removal of Ni (II) and Co (II) ions using native and acid treated Ni-hyoeraccumulator plant *Alyssum discolor* from Turkish serpentine soil. Chemosphere, 89 (3):302-309.
- Berazaín, R. V. De Lafuente, D. Sánchez-Mata, L. Rufo, N. Rodríguez, R. Amils. (2007) Nickel Localization on Tissues of Hyperaccumulator Species of *Phyllanthus* L. (Euphorbiaceae) from Ultramafic Areas of Cuba. Biological Trace Element Research. Vol. 115: 67-74.
- Boominathan R. N.M. Saha-Chaudhury; V. Sahajwall and P.M. Doran (2004). Production of nickel bio-ore from hyperaccumulator plant biomass: applications in phytomining. Biotechnol. Bioeng. Vol. 86 (3): 243-250.
- Boparai HK, Joseph M, O.Carroll DM. (2011) Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. J Hazard Mater. Vol. 186: 458-465.
- Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D. y Jaffre, T. (1977) Detection of Nickeliferous Rocks by Analysis of Herbarium Specimens of Indicator Plants. J. Geochem. Exploration. Vol. 7: 49-57.

- Bulgariu D, Bulgariu L. (2012) Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. *Bioresour. Technol.* Vol. 103: 489-493.
- CEAC. (2014) Evaluación de la calidad de las aguas de la Empresa del níquel “Comandante Ernesto Che Guevara”. Informe complementario del reporte final no. 04/14. Archivo ECG.
- CESIGMA. (2004) Estudio de impacto ambiental del proyecto de expansión a 50000 t de Ni+Co de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”. Informe ejecutivo para AEI Davy-CCN Engineering. Archivo ECG.
- Dada, A.O.; A.P. Olalekan; A.M.Olatunya and O. Dada (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Vol. (1): 38-45.
- Dang VBH, Doan HD Dang-Vu T, Lohi A. (2009) Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour Technol.* Vol. 100:211-219.
- Ding Y, Jing D, Gong H, Zhou L, Yang X. (2012) Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresour. Technol.* Vol 114: 20-25.
- EPA, updated on June (2013). National Primary Drinking Water Regulations: List of Contaminants and their Maximum Contaminant Levels (MCLs). Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>.
- Esmaeili A. A. Aghababai Beni (2014). A novel fixed-bed reactor design incorporating an electrospun PVA/chitosan nanofiber membrane. *Journal of Hazard Materials*, Vol. 280: 788-796.
- Esmaeili A. A. Aghababai Beni (2015). Biosorption of nickel and cobalt from plant effluent by *Sargassum glaucescens* nanoparticles at new membrane reactor. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, Vol. 12: 2055-2064.

- Farhan AM, Al-Dujaili AH, Awwad AM. (2013) Equilibrium and kinetic studies of cadmium (II) and lead (II) ions biosorption onto *Ficus carica* leaves. Int J Ind Chem. Vol. 4: 24-34.
- Feng N, Guo X, Liang S, Zhu Y, Liu J. (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. J. Hazard Mater. Vol. 185: 49-54.
- Flores-Garnica JG, Morales-Barrera L, Pineda-Camacho G, Cristiani-Urbina E. (2013) Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. Bioresour Technol. Vol. 136C: 635-643.
- Galán Huertos E. Romero Baena A. (2008) Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía. Macla Vol. 10: 48-60.
- Ghaedi M, Hajati S, Karimi F, Barazesh B, Ghezelbash G. (2013) Equilibrium kinetic and isotherm of some metal ion biosorption. J. Ind Eng Chem. Vol 19: 987-992.
- González Bermúdez, Yeslié; Ivan L. Rodríguez Rico; Omar Gutiérrez Bermúdez and Eric Guibal (2011). Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. Chemical Engineering Journal, Vol. 166 (1): 122–131.
- Guo W, Chen R, Liu Y, Meng M, Meng X, Hu Z. (2013). Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II). Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. Vol. 436: 693-703.
- Gupta SS, Bhattacharyya KG. (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. Adv Colloid Interface Sci. Vol. 162: 39-58.
- Gupta VK, Rastogi A, Nayak A. (2010) Biosorption of nickel onto treated alga *Oedogonium hatei*: Application of isotherm and kinetic models. J. Colloid Interface Sci. Vol. 342: 533-539.

- Hermano León y Hermano Alain. (1953) Flora de Cuba III. Contribuciones ocasionales del Museo de Historia Natural del "Colegio de La Salle". Vedado, La Habana, Cuba. No. 13.
- Ho, Y.S. and G. McKay (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Proc. Biochem. Vol. 34: 451-465.
- Holan, Z R. B Volesky (1994). Biosorption of Lead and Nickel by Biomass of Marine Algae. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 43: 1001-1009.
- Hossain M, Ngo HH, Guo WS, Setiadi T. (2012) Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. Bioresour. Technol. Vol 121:386-395.
- Ibrahim WM. (2011) Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. J Hazard Mater. Vol. 192: 1827-1835.
- Itodo, A.U. and H.U. Itodo (2010). Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms. Life Science Journal, Vol. 7 (4): 31-39.
- Joo J-H, Hassan SH A. Oh S-E. (2010) Comparative study of biosorption of Zn^{2+} by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. Int. Biodeterior. Biodegradation. Vol. 64:734-741.
- Kapur, M. and M.K. Mondal (2014). Adsorption Kinetics and Isotherms for Cu(II) and Ni(II) Ions Removal from Electroplating Industrial Wastewater. International Journal of Applied Engineering Research, Vol. 9 (1): 47-52.
- Karthika C. and M.Sekar (2013). Comparison studies of Adsorption Properties on Ni (II) Removal by Strong and Weak acid Cation-exchange Resins. Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 3(3), 65-69.
- Kelly-Vargas K, Cerro-Lopez M, Reyna-Tellez S, Bandala ER, Sanchez-Salas JL. (2012) Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. Phys Chem Earth, Parts A/B/C. Vol 37-39: 26-29.

- Kidd, P.S. C. Becerra Castro; M. García Lestón y C. Monterroso (2007). Aplicación de plantas hiperacumuladoras de níquel en la fitoextracción natural: el género *Alyssum* L. *Ecosistemas* 16 (2): 26-43.
- Kumar D, Gaur JP. (2011) Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. *Bioresour Techno.* Vol. 102: 2529-2535.
- Kumar Danda, Sravan; Ch. V. Ramachandramurthy; K. Dayana and Ch.V.N. Sowjanya (2014). Application of Response Surface methodology (RSM) for the Removal of Nickel Using Rice Husk ASH as Biosorbent. *International Journal of Engineering Research and General Science* Vol. 2 (4): 162-176.
- Kushwaha S, Sudhakar PP. (2013) Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study. *J Environ Radioact.* Vol. 126C: 115-124.
- Macek, Tomas and Martina Mackova (2011). Potential of Biosorption Technology. En *Microbial Biosorption of Metals*, Capítulo 2. P. Kotrba et al. (eds.), Springer Science+Business Media B.V. DOI 10.1007/978-94-007-0443-5_2.
- Malkoc, Emine; Yasar Nuhoglu (2005). Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, B127: 120-128.
- McGrath, S.P. y Zhao, F.J. (2003). Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology.* Vol. 14: 277-282.
- Mittal A, Mittal J, Malviya A, Kaur D, Gupta VK. (2010) Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J Colloid Interface Sci.* Vol. 343: 463-473.
- Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S, Das SK. (2009) The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *J Hazard Mater.* Vol.163:1254-1264.

- NC 24:1999 Eliminación de contaminantes en talleres galvánicos. Parámetros de vertimiento. 1^{ra} Edición. ICS: 13.020; 13.030.10.
- NC 27:2012 Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones. 1^{ra} Edición. ICS: 13.060.30.
- NC 521:2007 Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones. 2^{da} Edición. ICS: 13.060.30.
- Onundi YB, Mamun AA, Khatib MF, Ahmed YM. (2010) Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *Int J Environ Sci Technol*. Vol. 7: 751-758.
- Pahlavanzadeh H, Keshtkar R, Safdari J, Abadi Z. (2010) Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *J Hazard Mater*. Vol. 175: 304-310.
- Patil, S.; S. Renukdas and N. Patel (2012). Kinetic and Thermodynamic study of removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using low cost adsorbents. *International Journal of Environmental Science*. Vol. 3, No 1.
- Rao, M.; A.V. Parwate; and A.G. Bhole (2002). Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Manage*, 22: 821–830
- Rao RAK, Ikram S. (2011) Sorption studies of Cu(II) on gooseberry fruit (*Emblica officinalis*) and its removal from electroplating wastewater. *Desalination 2011*. Vol. 277: 390-398.
- Rascio, Nicoleta; Flavia Navari-Izzo (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, 180: 169-181.
- Rathinam A, Maharshi B, Janardhanan SK, Jonnalagadda RR, Nair BU. (2010) Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: a kinetic and thermodynamic study. *Bioresour Technol*. Vol. 101: 1466-1470.

- Reeves, R. D. A. J. M. Baker, A. Borhidi, R. Berazaín. (1999) Nickel Hyperaccumulation in the Serpentine Flora of Cuba. *Annals of Botany*. Vol. 83: 29-38.
- Rehman, H.; M. Shakirullh; I. Ahmad; S. Shah and Hamedullah (2006). Sorption studies of Nickel ion On to Sawdust of *Dalbergia sissoo*. *J. Chin. Chem. Soc.* 53: 1045–1052.
- Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz J A. (2007) Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresour. Technol.* Vol. 98: 3344-3353.
- Ruchita, Dixit, Wasiullah, Deepti Malaviya, Kuppusamy Pandiyan, Udai B. Singh, Asha Sahu, Renu Shukla, Bhanu P. Singh, Jai P. Rai, Pawan Kumar Sharma, Harshad Lade and Diby Paul. (2015) Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes. *Sustainability*, Vol 7: 2189-2212.
- Sao, Kaja; Madhurima Pandey; Piyush Kant Pandey and F. Khan (2014). Biosorption of Ni(II) Ions from Electroplating Industrial Effluent using *Tinospora cardifolia* Biomass. *Civil and Environmental Research*, Vol.6, No.10: 91-100.
- Seolatto, Araceli; Márcia T. Veit; Eneida Sala Cossich; Célia R. Granhen; Edson A. da Silva and Eduardo A. Pontel (2007). Batch and column removal of nickel from aqueous solutions using the *Sargassum filipendula* brown marine macroalgae. *Acta Sci. Technol.* Vol. 29 (2): 157-163.
- Senthil Kumar, P.; K. Ramakrishnan and R. Gayathri (2010). Removal of Nickel (II) from aqueous solutions by Ceralite IR-120 cationic exchange resins. *Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 5 (2): 232-243.
- Taylor, Alan (2013). Laterites– Still a frontier of Nickel process development. ALTA Metallurgical Services. 142th Annual Meeting & Exhibition Proceedings, San Antonio, Texas, USA
- US EPA. (2009) Drinking Water Contaminants; United States Environmental Protection Agency (EPA): Washington, DC, USA.

- Zavvar Mousavi, H. and S. R. Seyedi (2011). Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (1): 195-202.

ANEXOS

ANEXOS B. IMÁGENES



Imagen B.1. *Phyllanthus orbicularis* en su hábitat natural (Charrascal de Yamanigüey).



Imagen B.2. Sedimentadores de pulpa de carbonato donde fueron tomadas las muestras de licor residual para los ensayos de bioadsorción.



Imagen B.3. Ensayos de bioadsorción en “batch” con *Phyllanthus orbicularis* y licor residual industrial (Concentración inicial de Ni: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C).



Imagen B.4. Instalación para la corrida del experimento de bioadsorción en columna (Concentración inicial de Ni: $76,28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 8,5; Flujo: $2,5 \text{ mL}/\text{min}$; Temperatura: 35°C ; biomasa: $7,01 \text{ g}$; Volumen del Lecho: 30 mL).

ANEXO A. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla A1 Resultados de experimentos de adsorción de *Phyllanthus orbicularis* con soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; pH: 6,5; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C

Ci promedio (mg.L ⁻¹) Ni	Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	masa de adsorbente (g)	qe (mg.g ⁻¹)
172,8	146,44	0,4815	10,9491173
411	367,72	0,4818	17,965961
455,18	406,14	0,4823	20,3358905
775,42	704,42	0,4824	29,4361526
938,82	865,92	0,4826	30,2113552

Tabla A2 Resultados de experimentos de adsorción de *Phyllanthus orbicularis* con soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ a pH 3, 4 y 5,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; biomasa: 0,5g; Temperatura: 35°C

Ci promedio (mg.L ⁻¹) Ni	pH 3		pH 4		pH 5,4	
	Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	qe (mg.g ⁻¹)	Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	qe (mg/g)	Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	qe (mg.g ⁻¹)
172,8	99,76	3,24	59,14	5,29	78,06	5,64
411	328,76	4,31	268,54	6,63	222,62	6,63
455,18	380,96	4,76	323,16	7,14	248,62	6,65
775,42	668	6,24	591,02	8,58	344,42	10,19
938,82	826,82	6,52	740	9,25	442,82	11,28

Tabla A3 Resultados de experimentos de adsorción de *Phyllanthus orbicularis* con residual industrial (Solución: residual de Calcinación; Concentración inicial de Ni: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Tiempo de contacto: 6 horas; Temperatura: 35°C)

Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	masa de adsorbente (g)	qe (mg.g ⁻¹)	% remoción
90,14	0,0995	18,090	9,08
55,44	0,4825	18,114	44,08
25,84	0,9628	15,226	73,94
11,24	1,9236	9,139	88,66
5,36	3,8447	4,878	94,59
5,31	5,76705	3,254	94,64

Tabla A4 Resultados de experimentos de cinética de *Phyllanthus orbicularis* con residual industrial (Solución: residual de Calcinación; Concentración inicial de Ni: 99,14 mg.L⁻¹; pH: 8,4; Agitación: 120 rpm; Temperatura: 35°C).

qt (min)	Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	masa de adsorbente (g)	qt	% remoción
0	99,14	0,9628	0,000	0,00
10	68,17	0,9620	6,433	31,24
20	40,93	0,9625	12,092	58,71
30	32	0,9621	13,947	67,72
40	25,64	0,9632	15,268	74,14
50	18,21	0,9615	16,811	81,63
60	11,24	0,9634	18,259	88,66
70	10,27	0,9627	18,461	89,64
80	9,9	0,9630	18,538	90,01
90	9,89	0,9628	18,540	90,02
100	9,87	0,9602	18,544	90,04

Tabla A5 Resultados de los ensayos de adsorción de *Phyllanthus orbicularis* con residual industrial según el diseño experimental (Solución: residual de Calcinación; Agitación: 120 rpm; Temperatura: 35°C).

BLOQUE	pH	Conc_Biomasa g/L	Conc_Ni_Residual mg/L	qe mg/g	Efic Remoción %
1	5	0,5	70	5,45643661	3,04828861
1	7	0,5	70	7,24449339	4,06994011
1	9	0,5	70	15,4955947	11,6928447
1	5	2,5	70	4,62809206	12,9276315
1	7	2,5	70	6,9001883	19,3825514
1	9	2,5	70	12,648423	45,3253553
1	5	5	70	4,27518092	23,8836923
1	7	5	70	6,50301176	36,5337739
1	9	5	70	10,2214065	74,0463725
1	5	10	70	3,94518306	44,0802576
1	7	10	70	5,05003098	56,7419211
1	9	10	70	7,05013965	88,1077038
1	5	20	70	3,90387884	87,2375159
1	7	20	70	4,13365682	92,8911646
1	9	20	70	4,33024464	92,8197457
1	5	0,5	100	6,37	2,86163522
1	7	0,5	100	7,29	3,27493261
1	9	0,5	100	18,09	9,07807141
1	5	2,5	100	4,623	10,384097
1	7	2,5	100	6,588	14,7978437
1	9	2,5	100	18,114	44,0790801

1	5	5	100	3,985	17,9020665
1	7	5	100	5,814	26,1185984
1	9	5	100	15,226	73,9358483
1	5	10	100	3,68817204	33,1372151
1	7	10	100	5,25	47,1698113
1	9	10	100	9,139	88,6624975
1	5	20	100	3,623	65,1033243
1	7	20	100	5,10714286	91,7725581
1	9	20	100	4,878	94,5935041
1	5	0,5	200	18,0731058	3,10534464
1	7	0,5	200	18,75624	3,22272165
1	9	0,5	200	31,06	5,33676976
1	5	2,5	200	11,7371034	10,0834221
1	7	2,5	200	13,5167164	11,6122993
1	9	2,5	200	29,37	20,6185567
1	5	5	200	9,21537	15,8339691
1	7	5	200	12,6817688	21,7899808
1	9	5	200	23,63	48,7285223
1	5	10	200	7,99572209	27,4767082
1	7	10	200	12,32	42,3367698
1	9	10	200	21,68	74,5017182
1	5	20	200	6,58452318	45,2544549
1	7	20	200	9,17315	63,0457045
1	9	20	200	19,07	91,7525773
2	5	0,5	70	5,01992168	2,82018072
2	7	0,5	70	7,60671806	4,27343711
2	9	0,5	70	14,720815	8,27012077
2	5	2,5	70	4,53553022	12,7402534
2	7	2,5	70	6,34817323	17,8319473
2	9	2,5	70	13,5338126	38,0163276
2	5	5	70	4,48893997	25,2187639
2	7	5	70	6,76313223	37,9951249
2	9	5	70	10,5280486	59,1463407
2	5	10	70	3,82682756	42,9980625
2	7	10	70	4,79752943	53,9048251
2	9	10	70	6,55662987	73,6699985
2	5	20	70	3,59156853	80,7094052
2	7	20	70	4,00964712	90,1044296
2	9	20	70	4,11373241	92,4434249
2	5	0,5	100	6,4974	2,92675676
2	7	0,5	100	8,019	3,61216216
2	9	0,5	100	19,3563	9,27399889
2	5	2,5	100	4,71546	10,6204054
2	7	2,5	100	6,52212	14,6894595
2	9	2,5	100	18,65742	44,695756
2	5	5	100	3,9053	17,5914414
2	7	5	100	5,63958	25,4035135

2	9	5	100	14,76922	70,7623512
2	5	10	100	3,78037634	34,0574445
2	7	10	100	5,22460714	47,0685328
2	9	10	100	8,68205	83,1949516
2	5	20	100	4,424211	79,7155135
2	7	20	100	5,04	90,8108108
2	9	20	100	4,95117	94,8882691
2	5	0,5	200	17,7839361	3,05565912
2	7	0,5	200	19,0375836	3,27106247
2	9	0,5	200	30,2835	5,20335052
2	5	2,5	200	11,4436758	9,83133659
2	7	2,5	200	13,7870507	11,8445453
2	9	2,5	200	28,81197	24,7525515
2	5	5	200	9,4918311	16,3089881
2	7	5	200	13,0622219	22,4436802
2	9	5	200	24,22075	41,6164089
2	5	10	200	7,87578626	27,0645576
2	7	10	200	12,52944	43,0564948
2	9	10	200	22,0052	75,619244
2	5	20	200	6,48575534	44,575638
2	7	20	200	8,95758098	61,5641304
2	9	20	200	19,2607	92,6631615

Tabla A6 Resultados de los ensayos para la adsorción y de-adsorción en columna de *Phyllanthus orbicularis* con residual industrial (Solución: residual de Calcinación; Concentración inicial de Ni: 76,28 mg.L⁻¹; pH: 8,5; Flujo: 2,5 mL/min; Temperatura: 35°C; biomasa: 7,01 g; Volumen del Lecho: 30 mL)

No.	C (mg.L ⁻¹) Ni	C (mg.L ⁻¹) NH ₃	Vol (L)
Solución inicial	76,28	1515,75	-
1	1,44	1300,21	0,125
2	1,8	1418,41	0,125
3	1,45	1418,41	0,125
4	1,38	1418,41	0,125
5	1,43	1474,04	0,125
6	1,3	1474,04	0,125
7	1,28	1515,75	0,125
8	1,48	1474,04	0,125
9	4,74	1474,04	0,125
10	7,44	1300,21	0,125
11	11,16	1515,75	0,125
12	18,5	1515,75	0,125
13	43,6	1515,75	0,125
14	76,28	1515,75	0,125
15	76,32	1515,75	0,125
Solución de desorción	321,02		0,3
Solución de desorción	47,22		0,125
Solución de desorción	18,5		0,125

Tabla A7 Resultados de los ensayos de adsorción de *Phyllanthus comosus* con residual industrial (Solución: residual de Calcinación; pH: 8,7; Agitación: 120 rpm; Temperatura: 35°C; Concentración inicial de Ni: 80,22 mg.L⁻¹).

Ce promedio (mg.L ⁻¹) Ni	masa de adsorbente (g)	qe (mg.g ⁻¹)	% remoción
70,84	0,0908	15,4955947	11,7
43,86	0,4312	12,648423	45,3
20,82	0,8717	10,2214064	74,0
9,54	1,5038	7,05013965	88,1
5,76	2,5793	4,33024464	92,8

Tabla A8 Resultados de los ensayos de adsorción de *Dracena cubensis* con residual industrial (Solución: residual de Calcinación; pH: 8,6; Agitación: 120 rpm; Temperatura: 35°C; Concentración inicial de Ni: 129,1 mg.L⁻¹).

Ce promedio (mg.L⁻¹) Ni	qe (mg.g⁻¹)	masa de adsorbente (g)	% remoción
30	4,95	2,0210	76,744186
34,9	6,761	1,3918	72,9457364
47,2	8,005	1,0218	63,4108527
82	7,803	0,6023	36,4341085
105	11,747	0,2043	18,6046512
122,5	13	0,0510	5,03875969