

En español

Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr(VI) de efluentes acuosos

C. Vargas-Nieto¹, J. G. Carriazo², E. Castillo³

RESUMEN

El presente estudio muestra el enorme potencial de dos tipos de sólidos diferentes, una alúmina comercial y un material producto del compostaje, en la adsorción/eliminación de Cr(VI) en medio acuoso, en concentraciones de metal equivalentes a las halladas en aguas residuales provenientes de industrias en Colombia. Ambos materiales mostraron propiedades importantes para la eliminación de Cr(VI), considerándose de mayor relevancia el compost por ser un material de bajo costo. Se establecieron las condiciones óptimas para la adsorción de cromo sobre alúmina y sobre compost. Para la alúmina: concentración inicial de Cr(VI) = 10 mgL⁻¹, volumen de solución por masa de adsorbente = 100 mL/g, pH = 2,0, tiempo de equilibrio = 1 hora, y agitación = 150 rpm. Para el compost: concentración inicial de Cr(VI) = 3 mg L⁻¹, volumen de solución por masa de adsorbente = 50 mL/g, pH = 2.5, tiempo de equilibrio = 3 horas, y agitación = 150 rpm. Además, los resultados mostraron que las propiedades de adsorción del compost se pueden mejorar mediante la adición de pequeñas cantidades de alúmina. El estudio permitió seleccionar al compost como un material promisorio para procedimientos de remediación de aguas residuales que contienen cromo (VI) dentro de una política de manejo y uso de residuos sólidos con el objeto de minimizar el impacto ambiental de éstos.

Palabras clave: remoción de cromo, adsorción de cromo, tratamiento de aguas residuales, adsorción sobre compost, adsorción sobre alúmina.

Recibido: septiembre 7 de 2009

Aceptado: enero 30 de 2011

Introducción

La presencia de metales pesados en solución acuosa representa un serio peligro para la salud humana ya que muchos de estos metales son tóxicos. El principal problema de los metales pesados lo constituye su imposible biodegradación; sin embargo, son varias las metodologías que se han desarrollado para eliminar su contenido, y algunas de ellas buscan transformarlos en especies menos tóxicas o inmovilizarlos para evitar su difusión. Las principales transformaciones se deben a cambios en el estado de oxidación, lo cual influye de forma drástica en la movilidad del metal, ya que en algunos casos aumenta su solubilidad,

In English

A study of low-cost adsorbent materials for removing Cr(VI) from aqueous waste effluent

C. Vargas-Nieto⁴, J. G. Carriazo⁵, E. Castillo⁶

ABSTRACT

The present paper shows very high potential for two types of solid (a commercial alumina and material obtained by composting, i.e. matured compost) on Cr(VI) adsorption/elimination in aqueous solution using a concentration range close to those previously detected in waste-water from Colombian industries. Both had important properties for eliminating Cr(VI), the compost being more important as it represents low-cost material. Optimal conditions for chromium adsorption on alumina and compost were established. Initial Cr(VI) alumina concentration was 10 mgL⁻¹, with 100 mL/g volume of solution per adsorbent mass, pH=2.0, 1 hour equilibrium time and 150 rpm stirring. For compost, initial Cr(VI) concentration was = 3 mg L⁻¹, 50 mL/g volume of solution per adsorbent mass, pH=2.5, 3 hour equilibrium time and 150 rpm stirring. The experiments showed that compost adsorption properties could be enhanced by adding small quantities of alumina. Compost could thus be chosen as a promising material for use in bioremediation chromium-containing waste water in a management programme for using solid waste in for minimising environmental impact.

Keywords: Chromium removal, chromium adsorption, waste water treatment, adsorption on compost, adsorption on alumina.

Received: September 7th 2009

Accepted: January 30th 2011

Introduction

The presence of heavy metals in aqueous media is a dangerous situation for human health, since many of them are toxic ions. The most important problem regarding these metals is the impossibility of biodegrading them; however, several methodologies are available for eliminating them or reducing their content in solution and some of these methods seek to convert heavy metal ions to less toxic species or immobilise these ions to avoid their biological and ecological diffusion. The main transformations are due to changes in oxidation which have a strong effect on metal ion mobility, in some cases showing higher metal solubility thereby facilitating their persistence in aqueous media;

¹ Química. Candidata a M.Sc. en Ciencias - Química, Universidad Nacional de Colombia. claudiavargasn@gmail.com

² Ph.D. en Ciencias Químicas. Profesor, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. jcarriazog@unal.edu.co

³ Ph.D. en Ciencias Químicas, Universidad de Barcelona. Profesor, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. ecastillo@unal.edu.co

⁴ Chemist. M.Sc. Candidate in Science - Chemistry, Universidad Nacional de Colombia. claudiavargasn@gmail.com

⁵ Ph.D. in Chemistry. Professor. Department of Chemistry. Universidad Nacional de Colombia. jcarriazog@unal.edu.co

⁶ Ph.D. in Chemistry, Universidad de Barcelona. Professor, Department of Chemistry, Universidad Nacional de Colombia. ecastillo@unal.edu.co

En español

favoreciendo así su permanencia en el medio; en otros casos la solubilidad disminuye, produciéndose una inmovilización del metal. Los métodos generales para remover metales pesados de efluentes industriales incluyen la precipitación, la óxidorreducción y el intercambio iónico, entre otros. Sin embargo, estos procesos presentan varios inconvenientes, como son: costos elevados, eliminación incompleta de los metales de interés o formación de residuos que requieren tratamientos adicionales. En las últimas décadas la adsorción se ha constituido en un método alternativo para la remoción de metales de aguas residuales empleando una variedad de materiales sólidos, tales como arcillas (Fritzen *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2008), alúmina, carbón activado (Mohana y Pittman, 2006; Mor *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2006) y diferentes residuos domésticos (Gibert *et al.*, 2005; Wei, Y. *et al.*, 2005).

En la actualidad la implementación de estrategias tecnológicas basadas en adsorbentes de bajo costo es un aspecto que está cobrando importancia, dentro de una política de manejo y uso de residuos sólidos, con el objeto de minimizar el impacto ambiental de éstos. Así lo confirman el aumento de estudios sobre remoción de metales usando materiales de desecho, fácilmente asequibles y de diferentes orígenes, tales como residuos de la extracción del aceite de oliva (Blázquez *et al.*, 2009, Malcok y Dundar, 2006), lodos clarificados de industrias de acero, cenizas de cáscara de arroz, cenizas volátiles y aserrín (Bhattacharya *et al.*, 2008), subproductos de trillado del arroz (Tarley y Arruda, 2004), levadura de cervecera (Han *et al.*, 2006) y semillas de oliva (Fiol *et al.*, 2006). La bibliografía pone de manifiesto la utilización de compost como material apto para retener metales (Boni y Sbaffoni, 2009; Wei *et al.*, 2005), por diversas características de este material, como el contenido de lignocelulosa, hemicelulosa y lignina. En Colombia existe gran asequibilidad a este recurso, además se puede preparar a gran escala en el sitio que requiera el tratamiento. Este proceso de remoción de metales se puede favorecer significativamente mediante la estabilización química de las especies metálicas inducida por aditivos al compost como ligantes orgánicos (Kumpiene *et al.*, 2008); por lo tanto, se puede concluir que los procesos de compostaje pueden contribuir a la reducción de la disponibilidad de metales con respecto a otras técnicas de bioestabilización, según la gran evidencia científica que lo demuestra (Smith, 2008).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la potencialidad del compost como adsorbente de cromo (VI) en soluciones acuosas. Este metal se transforma en varias especies químicas con estados de oxidación (III) y (VI) en solución acuosa, siendo este último, Cr(VI), el más tóxico para el ser humano por su movilidad como iones CrO_4^{2-} y HCrO_4^- y por sus efectos carcinogénicos y mutagénicos, además de inducir dermatitis y enfermedades pulmonares (Cieslak-Golonka, M., 1995; Gómez y Callao, 2006; Levina y Lay, 2005). Paralelamente se evaluará un material ampliamente reconocido en procesos de adsorción como es la alúmina. Con ambos materiales se busca establecer las condiciones óptimas en las cuales se obtengan mayores porcentajes de adsorción de Cr(VI) en *batch*, y evaluar así la viabilidad de usar compost en combinación con materiales reconocidos para obtener mayores eficiencias en la remoción de este metal de efluentes acuosos.

In English

however, in other cases solubility can be decreased, yielding metal immobilisation. The usual methods for removing heavy metals from industrial effluent include precipitation, reduction-oxidation and ionic exchange. However, such processes have drawbacks such as high cost, incomplete metal ion elimination or the production of residues requiring additional treatment. Adsorption has become an alternative method during the last decades for removing metals from waste water using a variety of solid materials, such as clays (Fritzen *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2008), alumina, activated carbon (Mohana and Pittman, 2006; Mor *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2006) and different types of domestic waste (Gibert *et al.*, 2005; Wei, Y *et al.*, 2005).

Applying strategies developed through new technologies based on the use of low-cost adsorbents have been widely studied regarding a policy of handling and using solid waste to increase their reuse and minimise their environmental impact. That has been confirmed by an increasing number of studies on metal removal using available waste material from different sources, such as vegetable oil extraction residues (Blázquez *et al.*, 2009, Malcok and Dundar., 2006), clarified sludge, rice husk ash, fly ash and saw dust (Bhattacharya *et al.*, 2008), rice processing by-products (Tarley and Arruda., 2004), beer yeast waste (Han *et al.*, 2006) and some seeds (Fiol *et al.*, 2006). The literature has shown compost to be an appropriate material for adsorbing metal ions (Boni and Sbaffoni., 2009, Wei *et al.*, 2005) due to this material's characteristics such as important lignocellulose, hemicellulose and lignin content. These resources are readily and widely available in Colombia and compost can thus be prepared in large quantities at the site where treatment is required. Such metal removal may be significantly enhanced by the chemical stabilisation of metal species by inducing additives to the compost, such as organic ligands (Kumpiene *et al.*, 2008). It can thus be inferred that composting can contribute towards reducing the availability of metals compared to other bio-stabilisation techniques because abundant scientific evidence proves so (Smith, 2008).

The objective of this work was to evaluate the potential of compost to adsorb chromium(VI) species in aqueous solutions. This metal commonly yields several chemical species having oxidation states (III) and (VI) in aqueous solution, the last state, Cr(VI), being the most toxic for human beings because of its high mobility in CrO_4^{2-} and HCrO_4^- ion form due to carcinogenic and mutagenic effects, besides inducing dermatitis and lung disease (Cieslak-Golonka, M, 1995; Gómez and Callao, 2006; Levina and Lay, 2005). A widely-recognised material in some adsorption process (alumina) was also evaluated for eliminating Cr(VI) ions. Optimal conditions for obtaining the highest Cr(VI) adsorption levels in a batch reactor were established for both materials to estimate the viability of using compost combined with materials enhancing its removal ability for eliminating chromium from aqueous effluent.

Materiales y métodos

Materiales adsorbentes

Se usaron tres tipos de adsorbentes: una alúmina comercial (Carlo Erba), y dos materiales de compostaje. El primer compost (llamado en adelante "compost 1") fue preparado en una granja de Tenjo-Cundinamarca (Colombia). Este compost es preparado

mezclando varios materiales de desecho (residuos de cultivos vegetales, pasto, estiércol de ganado y suelo) en una pila de compostaje. El segundo compost ("compost 2") fue suministrado por el Centro Agropecuario de Marengo, de la Universidad Nacional de Colombia, ubicado en Tibaitatá-Cundinamarca. En ambos casos las pilas de compost se dejaron madurar entre 18 y 24 meses. Las características físicas generales de los dos tipos de compost son: color negro, olor a suelo, seco y de textura suave, sin presencia de partículas no descompuestas.

Técnicas de caracterización

El análisis de difracción de rayos X (DRX) de la alúmina se llevó a cabo en un equipo Philips PW 1820 (radiación $K\alpha$ -Cu, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$). Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se hicieron en un microscopio FEI QUANTA 200, tomando tres micrografías en diferentes puntos de la muestra y metalizando cada muestra mediante la técnica de sputtering con oro.

Estudios de adsorción y análisis de cromo

Se empleó una solución inicial de 500 mg L^{-1} de Cr(VI) preparada a partir de $K_2Cr_2O_7$ (Merck, 99%), en agua destilada y desionizada. Los ensayos se hicieron en erlenmeyers de 125 mL, continuamente agitados (150 rpm), a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$), empleando concentraciones de Cr(VI) entre 5 y 50 mg L^{-1} . Se varió la cantidad de adsorbente y el pH de la solución se ajustó con soluciones diluidas de NaOH y HNO_3 . Finalmente las muestras acuosas fueron centrifugadas durante 5 minutos antes de la determinación analítica de Cr(VI).

La concentración residual de Cr(VI) en cada ensayo se determinó por colorimetría con 1,5 difenilcarbazida (APHA, 1995), preparada en acetona al 5% v/v. Esta disolución se preparó en cada análisis. Las medidas de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2S.

Resultados y discusión

Caracterización de adsorbentes

La figura 1a muestra el perfil de difracción de rayos X de la alúmina empleada como adsorbente. Claramente se observa la presencia de varias fases cristalinas de alúmina, identificadas por comparación de las posiciones de reflexión y los espaciados interplanares, determinados por la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), con los valores publicados en literatura. Como fases principales están γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (2θ : $37,3^\circ$, $39,3^\circ$, $45,8^\circ$, $67,53^\circ$) y boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) (2θ : $28,15^\circ$, $38,25^\circ$, $49,17^\circ$, $55,24^\circ$). Además, otras fases también fueron detectadas: bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (2θ : $18,28^\circ$, $20,20^\circ$) y Nordstrandita ($2\theta = 14,43^\circ$).

Las imágenes obtenidas por SEM (figura 1b) indican que la alú-

Materials and methods

Adsorbent materials

Three adsorbents were used: commercial alumina (supplied by Carlo Erba) characterised by X-ray diffraction and two composts. The first compost (compost 1) was prepared on a farm located near Tenjo (Cundinamarca, Colombia) which had initially been destined for an organic vegetable crop. This compost was obtained

by mixing several waste materials (crop, pasture, cattle manure and soil residue) in a compost pile. The second compost (compost 2) was supplied by the Marengo Agricultural Centre (National University of Colombia) in Tibaitatá (Cundinamarca, Colombia). The compost piles were matured for 18 to 24 months in both cases. These composts' physical features were being black, having a soil smell, dried soft texture and lacking non-decomposed particles.

Characterisation techniques

Philips PW 1820 equipment was used for X-ray diffraction (XRD) analysis with copper anticathode (Cu-K α radiation: $\lambda = 1.54056\text{\AA}$) and Bragg-Brentano configuration, using the forced powder technique, 0.05 step size and 2 second step time. An FEI QUANTA 200 microscope was used for scanning electron microscopy (SEM) analysis, taking three micrographs at different points for each sample. Samples were metallised by gold sputtering for all observations.

Adsorption study and chromium analysis

A 500 mg L^{-1} solution of Cr(VI) was prepared from $K_2Cr_2O_7$ (Merck, 99%) in distilled/deionised water. The experiments were carried out in 125 mL conical flasks, with continuous stirring (150 rpm in shaker type stirrer) at room temperature (20°C), using a 25 mL solution volume and 5 to 50 mg L^{-1} Cr(VI) concentrations. Various adsorbent quantities were used, and solution pH was adjusted with NaOH and HNO_3 diluted solutions. Aqueous samples were centrifuged for 5 minutes before Cr(VI) determination.

Residual Cr(VI) concentration was determined by colorimetric method with 1,5 diphenylcarbazine (APHA, 1995), prepared in 5% v/v acetone for each analysis. A Perkin Elmer Lambda 2S spectrophotometer was used for taking absorbance measurements.

Results and discussion

Characterising adsorbents

Figure 1 shows the X-ray diffraction profile for the alumina used as adsorbent. The presence of several crystalline phases of alumina could be clearly observed, identified by comparing reflection position and interplanar spacing (determined by Bragg equation ($n\lambda = 2d\sin\theta$), with those values published in the pertinent literature. Major phases were γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (2θ : 37.3° , 39.3° , 45.8° , 67.53°) and boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) (2θ : 28.15° , 38.25° , 49.17° , 55.24°). Other phases were also detected: bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (2θ : 18.28° , 20.20°) and nordstrandite ($2\theta = 14.43^\circ$).

En español

mina está constituida por partículas esféricas formadas por la aglomeración de pequeños cristales de forma rectangular, mientras que en la figura 2 se enseñan imágenes del compost 1 obtenidas por microscopía electrónica de barrido, SEM, a escala diferente; en todas se puede observar una morfología irregular y muy variada del compost 1. Esta misma morfología se observó en el compost 2, lo cual confirma la elevada heterogeneidad de

la superficie de los materiales de compostaje. El compost no se caracterizó por DRX debido a la naturaleza amorfa de sus componentes.

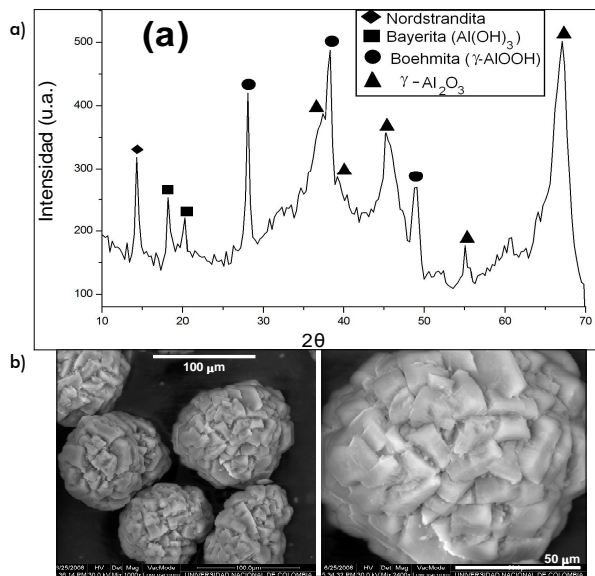


Figura 1. Difractograma de rayos-X (a) (b) imagen SEM de la alúmina empleada.

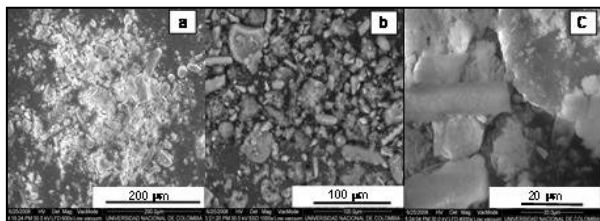


Figura 2. Imágenes SEM de las partículas de compost 1 antes de ser utilizado. a) 600X, b) 1.000X, c) 4.000X.

Estudio de adsorción de Cr(VI) sobre alúmina

La agitación de la suspensión es un parámetro significativo en el fenómeno de adsorción de un soluto en medio líquido sobre un sólido. Este parámetro se evaluó en todos los estudios de optimización del proceso de adsorción, y para el intervalo probado de 50 a 200 rpm se observó un efecto importante de la velocidad de agitación en la eliminación de Cr(VI) con alúmina y con compost, indicando que los niveles máximos de adsorción se obtienen a velocidades superiores a 100 revoluciones por minuto (rpm); para todas las pruebas se seleccionó una velocidad de 150 rpm.

Efecto del tiempo de contacto y del pH

El equilibrio para el proceso de adsorción se alcanzó rápidamente; en la figura 3a se puede observar que éste se alcanzó en un

In English

SEM images (Figure 1b) indicated that the alumina was constituted by semi-spherical particles formed by the agglomeration of small, rectangular crystals whereas Figure 2 shows SEM images for compost 1, revealing an irregular, varied morphology in all cases, confirming the compost's high morphological heterogeneity (the same morphology was observed for compost 2). The compost samples were not characterised by XRD due to their amorphous features.

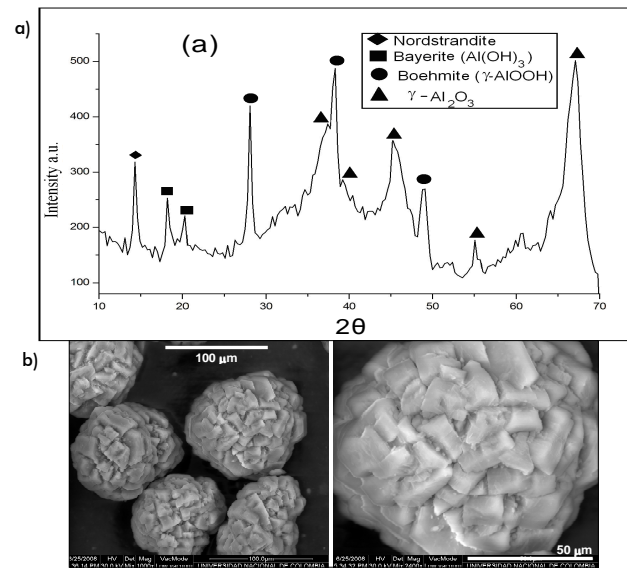


Figure 1. X-ray diffraction pattern (a) and SEM images (b) of the alumina used as adsorbent

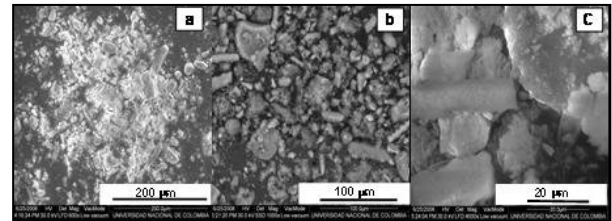


Figure 2. SEM micrographies of compost 1 before removal of chromium (VI). a) 600X, b) 1,000X, c) 4,000X.

Studying Cr(VI) adsorption on alumina

Stirring suspension is a significant parameter for solute adsorption (in liquid medium) on a solid. This parameter was evaluated in all the experiments for optimising adsorption and the effect of stirring speed on the range being studied (50 to 200 rpm) was observed for Cr(VI) adsorption on both alumina and compost, indicating that maximum Cr(VI) adsorption level on solids was obtained with higher than 100 rpm speed. A 150 rpm speed was chosen for all tests.

Effect of contact time and pH

Figure 3a shows that adsorption equilibrium was quickly reached in a period of less than one hour, agreeing with other studies on this type of material for which equilibrium time is achieved be

período menor a una hora, en concordancia con otros estudios realizados con este tipo de material, para los cuales se ha observado un tiempo de equilibrio menor a dos horas (Santos y Oliveira, 2003; Suman *et al.*, 2007). Este resultado se explica teniendo en cuenta que a valores bajos de pH se verifica una interacción electrostática entre el soluto (HCrO_4^-) y el adsorbente, debido a la presencia de grupos $(\text{Al-OH}_2)^+$, con carga positiva, en la superficie.

El efecto del pH se estudió en un intervalo de 1 a 9, observándose que la adsorción de Cr(VI) decrece drásticamente a medida que el pH aumenta (figura 3b). Esta fuerte dependencia de la adsorción con el pH es totalmente coherente con las especies de cromo existentes en la solución y los grupos funcionales localizados en la superficie de la alúmina. A pH ácido (alrededor de 2), en el cual se observan los mayores porcentajes de remoción de Cr(VI), la superficie del adsorbente está altamente protonada, facilitando la remoción de los aniones HCrO_4^- como resultado de las atracciones electrostáticas. Pero cuando el pH aumenta, la protonación de la superficie disminuye, y se forman especies CrO_4^{2-} y OH^- en la solución, generando una fuerte competencia entre estas especies presentes a valores de pH elevados. De esta manera, el número de sitios positivos sobre la superficie del adsorbente se reduce totalmente a pH elevado, reflejándose en la disminución total en la capacidad de remoción de Cr (VI).

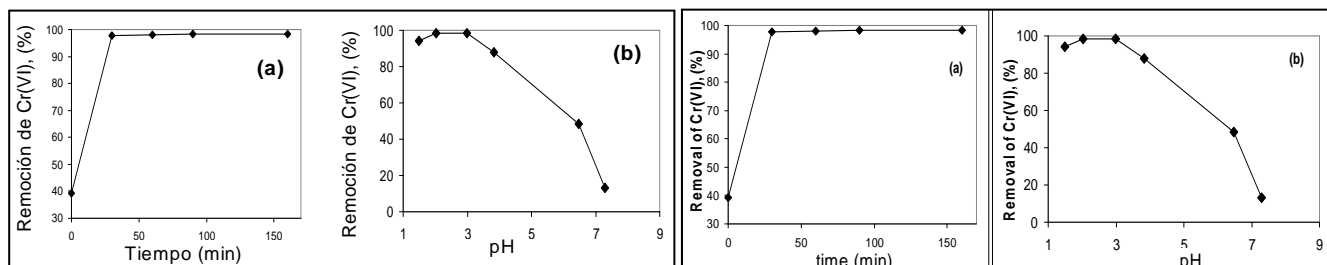


Figura 3. a) Determinación del tiempo de equilibrio para la adsorción de Cr(VI) sobre alúmina. b) Efecto del pH inicial, con un tiempo de contacto de 1 hora. En ambos experimentos se utilizaron los siguientes parámetros: concentración inicial de Cr(VI) = 10 mg L^{-1} , 0,25 g de alúmina, volumen de solución = 25 mL, pH = 2 y agitación = 150 rpm.

Efecto de la cantidad de adsorbente y de la concentración inicial de adsorbato

La figura 4a revela el aumento en la remoción de Cr(VI) en la medida en que la cantidad de alúmina se incrementa, lo cual se interpreta como el resultado de la mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción. En las condiciones estudiadas se observó que 0,125 g de alúmina son suficientes para eliminar el 93% de Cr(VI), lo que indica la alta eficiencia de este material para remover Cr(VI) de efluentes acuosos. Por otra parte, el efecto de la concentración inicial de cromo es un parámetro importante porque determina parcialmente la cantidad del metal que puede ser adsorbida. En la figura 4b se puede apreciar que el porcentaje de remoción de Cr(VI) disminuye de 96% a 86% como consecuencia del aumento de la concentración de cromo de 5 a 50 mg L^{-1} . Este efecto se explica teniendo en cuenta que todo adsorbente tiene un número finito de sitios activos de adsorción que pueden ser saturados a cierto valor de concentración del adsorbato. Dichos resultados confirman la alta eficiencia de la alúmina comercial para eliminar cromo, mostrando que aún con 50 mg L^{-1} de Cr(VI) el sólido alcanza una remoción del 86,3%.

fore two hours (Santos and Oliveira, 2003; Suman *et al.*, 2007). This was explained by taking into account that a strong interaction between solute (HCrO_4^-) and adsorbent develops for low pH values due to the presence of $(\text{Al-OH}_2)^+$ groups having positive surface charge.

The pH effect was studied in 1 to 9 range; Cr(VI) adsorption decreased drastically when pH was increased (Figure 3b). Such strong dependence of pH was correlated with chromium species in solution and functional groups located on alumina surface. At acidic pH (≈ 2), in which higher level Cr(VI) elimination was observed, adsorbent surface was highly protonated, facilitating HCrO_4^- anion removal as a result of electrostatic interaction-based adsorption. However, surface protonation decreased when pH was increased. There was strong competition between CrO_4^{2-} and OH^- species present at high pH values. Thus, the number of positive sites on adsorbent surface became reduced at high pH, showing a decrease in Cr (VI) removal capacity.

Figure 3. a) Determining time to equilibrium for Cr(VI) adsorption on alumina. b) Effect of initial pH, 1 hour contact time. In both experiments: 10 mg L^{-1} Cr(VI), 0.25 g alumina initial concentration, 25 mL solution volume, pH=2 and 150rpm stirring.

Effect of adsorbent quantity and initial adsorbate concentration

Figure 4a shows an increase in Cr(VI) elimination percentage as the amount of alumina was increased, attributed to the higher availability of active adsorption sites. In the conditions used here, 0.125 g alumina was sufficient for removing 93% of Cr(VI), revealing that this material was very effective in eliminating Cr(VI) from aqueous effluent. Initial Cr(VI) concentration was an important parameter because it partially determined the quantity of chromium to be adsorbed. Cr(VI) concentration effect is shown in Figure 4b, indicating that removal percentage decreased from 96% to 86% when chromium concentration was increased from 5 to 50 mg L^{-1} . This effect could be explained by bearing in mind that all adsorbents have a finite number of active sites which become saturated at certain concentration values. This result confirmed commercial alumina's high efficiency in removing chromium (VI), revealing that even with 50 mg L^{-1} Cr(VI) the solid achieved 86.3% removal.

Estudio de la adsorción de Cr(VI) sobre compost

Para seleccionar el compost con las mejores propiedades se realizó una serie de ensayos preliminares con el fin de establecer la capacidad de adsorción de cada material de compostaje. La concentración de Cr(VI) en los ensayos se mantuvo en niveles similares a aquellos encontrados en vertidos industriales (1 a 5 mg L^{-1}) analizados en el Laboratorio de Química Ambiental del Departamento de Química de la Universidad Nacional, con el objeto de aproximar esta metodología al tratamiento de dichos efluentes. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el "compost 1" tiene mejor capacidad de adsorción comparado con el "compost 2", debido a los niveles de remoción observados, mientras que con el "compost 1" se pudieron observar remociones mayores al 80% y con el "compost 2" fueron menores del 1% en todos los ensayos. A partir de estos resultados, el compost 1 fue escogido como material residual adsorbente para ser estudiado a profundidad y comparado con la alúmina comercial. La figura 5a ilustra la respuesta del compost 1 en la adsorción de cromo, variando el pH y la cantidad del material adsorbente. Los mayores niveles de eliminación de Cr(VI) (más del 97% de remoción) se observaron a pH 2,5 y empleando 2,5 g de compost en 100 mL de solución. Bajo estas condiciones, la especie predominante en la solución acuosa de cromo es HCrO_4^- y los grupos R-C-OH en la superficie del compost se encuentran protonados. El aumento en la eficiencia de eliminación de Cr(VI) a pH ácido se podría relacionar con la reducción de Cr(VI) para Cr(III) por grupos donantes de electrones en la superficie del compost, como lo han sugerido algunos autores que han trabajado con materiales similares (Park *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2008). Además, los grupos amino y carboxílicos que pueden existir en la superficie del material están protonados a pH ácido, haciendo más positiva la superficie e incrementando los niveles de eliminación de especies aniónicas de Cr(VI) (Park *et al.*, 2006).

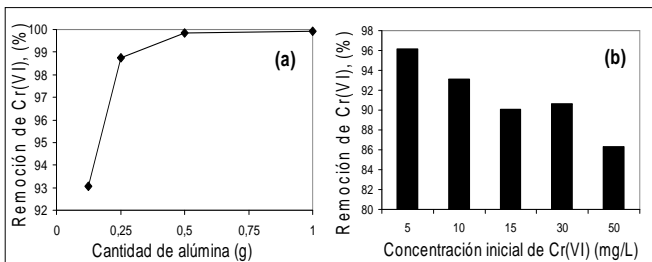


Figura 4. a) Efecto de la cantidad de adsorbente en la eliminación de Cr(VI) sobre alúmina, con una concentración inicial de Cr(VI) = 10 mg L^{-1} . b) Efecto de la concentración inicial de Cr(VI), empleando 0,25 g de alúmina. En ambos ensayos se empleó: tiempo de contacto = 1 hora, volumen de solución = 25 mL, pH = 2 y 150 rpm.

Studying Cr(VI) adsorption on compost

A set of preliminary tests was carried out to select the compost having the best properties to establish each composting material's adsorption capacity. Chromium concentration for the experiments was kept at similar levels (1.0 to 5.0 mg L^{-1}) to those found in industrial waste-water analysed in the Universidad Na-

cional de Colombia's Environmental Chemistry Laboratory (Chemistry Department) to approach how to treat such effluents. The results showed that compost 1 (Tenjo) had the best adsorption capacity (higher than 80% removal). Compost 2 (Marengo Agricultural Centre) was not effective as adsorbent due to the low chromium removal levels observed in the experiments (below 1% in all tests). Compost 1 was thus chosen as adsorbent material to be studied in depth and compared to commercial alumina. Figure 5a shows compost 1 response for Cr(VI) adsorption, changing pH and adsorbent material quantity. A higher Cr(VI) elimination level (higher than 97%) was observed at pH 2.5, using 2.5 g compost for 100 mL solution. HCrO_4^- was the predominant species in chromium solution in these conditions and R-C-OH groups on compost surface were protonated. Increased chromium(VI) elimination efficiency at acidic pH could be related to Cr(VI) reduction to Cr(III) by electron-donor chemical groups on compost surface, as has been suggested by several authors working with similar materials (Park *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2005). Amine and carboxylic groups on material surface become protonated at acidic pH, making the surface more positive and increasing Cr(VI) anionic species removal levels (Park *et al.*, 2006).

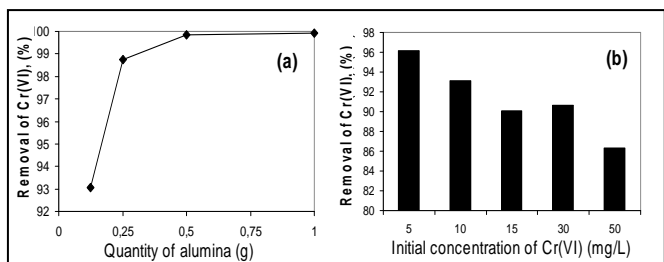


Figure 4. a) Effect of adsorbent amount on chromium (VI) adsorption on alumina using Cr(VI) = 10 mg L^{-1} initial concentration. b) The effect of initial Cr(VI) concentration using 0.25g alumina. A 1 hour contact time, 25mL solution volume, pH=2 and 150 rpm stirring conditions were used in both experiments.

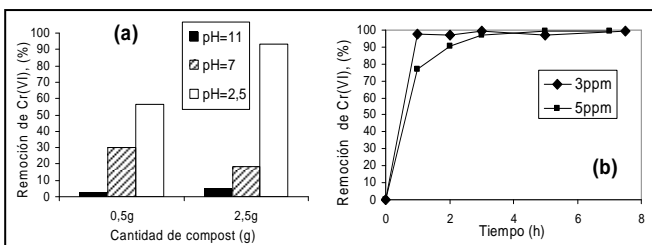


Figura 5. a) Efecto de pH en la eliminación de Cr(VI) empleando dos cantidades de compost 1, con una concentración inicial de Cr(VI) = 5 mg L^{-1} . b) Determinación del tiempo de equilibrio para la adsorción de Cr(VI) sobre el compost 1, empleando concentraciones iniciales de Cr(VI) de 3 mg L^{-1} y 5 mg L^{-1} , pH = 2,5 y 2,5 g de compost. En ambos experimentos se utilizaron 100 mL de solución y agitación a 150 rpm.

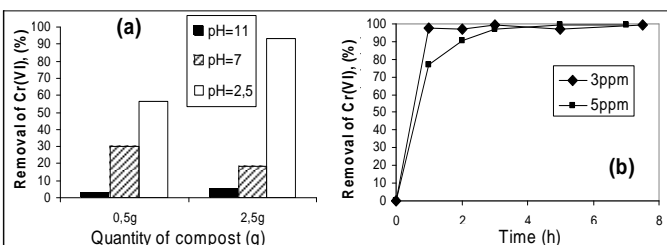


Figure 5. a) Effect of pH on Cr(VI) elimination using two quantities of compost 1 (Cr(VI) = 5 mg L^{-1} initial concentration). b) Determining equilibrium time for Cr(VI) adsorption on compost. 1. 3 mg L^{-1} and 5 mg L^{-1} initial Cr(VI) concentrations, 2.5 g compost and pH=2.5. 100 mL volume and 150 rpm stirring were used in both experiments.

Determinación del tiempo de equilibrio

Mediante el empleo de las mejores condiciones experimentales encontradas para la adsorción de Cr(VI) sobre el compost 1 se determinó que el tiempo requerido para alcanzar el máximo de adsorción de cromo son 3 horas, bajo una concentración inicial de Cr(VI) de 5 mg L⁻¹ (figura 5b). Se concluye que el tiempo de equilibrio es dependiente de la concentración inicial de cromo, a mayor concentración de Cr(VI) mayor es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción del metal sobre el compost. Adicionalmente, los niveles alcanzados en la remoción de cromo (superiores al 97%) revelan la potencialidad del compost 1 para ser empleado como material adsorbente en la eliminación de Cr(VI) de efluentes acuosos.

Efecto de la cantidad de adsorbente y de la concentración inicial de adsorbato

La cantidad de Cr(VI) removido de la solución aumenta con el incremento en la cantidad de compost (figura 6a). Este resultado es el esperado debido al aumento en el número de sitios de adsorción en la medida en que se aumenta la cantidad de compost. Sin embargo, se observó que al variar la cantidad de compost de 1 a 10 g únicamente aumentaban los niveles de remoción de cromo en un 2%, probablemente debido al incremento en las dificultades de transporte de las partículas del sólido a consecuencia de la suspensión de cantidades mayores de masa sólida en el líquido. Por otra parte, el aumento en la concentración inicial de Cr(VI) mostró una disminución en los niveles de remoción del metal cuando se emplean concentraciones mayores a 10 mg L⁻¹ (figura 6b). Estos resultados dejan ver que bajo las condiciones de estudio el 100% de eliminación de cromo se obtiene cuando se emplean concentraciones menores a 10 mg L⁻¹, y entre 15 y 40 mg L⁻¹ los niveles de remoción de cromo alcanzan un 70%.

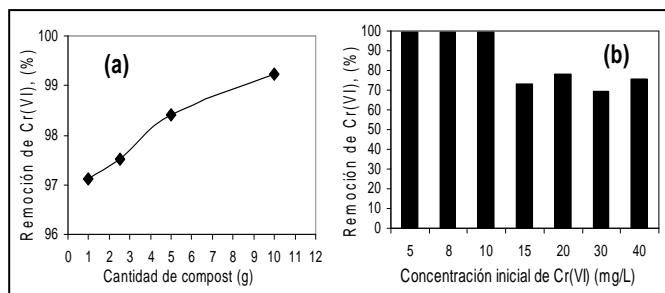


Figura 6. a) Efecto de la cantidad de compost 1 en la eliminación de Cr(VI), concentración inicial de Cr(VI) = 5 mg L⁻¹. b) Efecto de la concentración inicial de Cr(VI), 2.5 g de compost 1. Las condiciones experimentales fueron iguales en ambos ensayos: 100 mL de solución, pH = 2.5, 150 rpm, tiempo = 3h.

Adición de alúmina al compost

A partir de las condiciones óptimas encontradas para obtener los mejores niveles de remoción de Cr(VI) con alúmina y compost, las cuales se resumen en la tabla 1, se hicieron ensayos de remoción empleando mezclas de compost y alúmina en varias proporciones; este estudio permite evaluar la posibilidad de usar ambos materiales en procesos de eliminación de metales tóxicos, incorporando una mayor cantidad de material adsorbente de bajo impacto ambiental y bajos costos como el compost con cantidades pequeñas de materiales muy bien establecidos como la alúmina. Los resultados indican que la adición de pequeñas cantidades de alúmina (5%, en mezcla mecánica) son suficientes

Determining equilibrium time

A 3-hour equilibrium time was determined for reaching maximum adsorption by using the best experimental conditions for chromium adsorption on compost 1, as indicated in Figure 5b (initial 5 mg L⁻¹ Cr(VI)-concentration). It could thus be concluded that equilibrium time was dependent on initial Cr(VI) concentration: the higher the chromium species concentration, the longer time needed to achieve adsorption equilibrium. The high Cr(VI) removal levels (more than 97%) revealed compost 1's great potential for being used as adsorbent material in chromium elimination from aqueous media.

The effect of adsorbent quantity and initial adsorbate concentration

Increased Cr(VI) removal levels were observed with an increase in compost quantity (Figure 6a). This result was obviously coherent due to more adsorption sites being available with the greater quantity of compost. However, solid quantity variation from 1 to 10 g only increased removal levels by around 2%, probably due to an intensification of solid particle transport difficulties as a consequence of the greater amount of solid mass. Increasing initial Cr(VI) concentration showed a decrease of metal removal levels when using concentrations greater than 10 ppm (Figure 6b). Therefore, 100% Cr(VI) removal was only obtained at concentrations less than 10 ppm in the conditions used in this study, whereas 70% removal level was reached when 10 to 40 ppm metal concentrations were used.

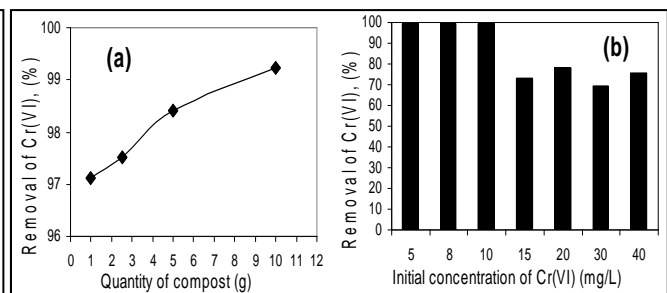


Figure 6. a) The effect of compost 1 quantity on Cr(VI) removal (Cr(VI) = 5 mg L⁻¹ initial concentration). The effect of initial Cr(VI) concentration on its removal from aqueous solution using compost 1 (2.5 g compost). In both experiments: 100 mL solution, pH=2.5, 150 rpm stirring for 3h).

Adding alumina to compost

Many tests were carried out using compost and alumina mixtures at several ratios for ascertaining optimal conditions for removing higher quantities of Cr(VI) using alumina or compost (Table 1). The experiments assessed the possibility of using both materials for removing toxic metal ions by incorporating a higher adsorbent material content having low environmental impact and low cost (compost). These results indicated that small quantities of alumina (5%) led to improving removal levels (Figure 7), achieving 100% elimination after one hour.

En español

In English

para disminuir el tiempo de contacto hasta alcanzar la total eliminación de Cr(VI), alcanzando el 100% de remoción en una hora (figura 7).

Observación de la morfología del compost después de la adsorción de Cr(VI)

La observación por SEM (imágenes no mostradas aquí) del com

post 1 luego de ser empleado en la adsorción de cromo en solución acuosa reveló partículas de morfología diversa, similares en forma y tamaño a las del material de partida, lo cual indica que este material de compostaje posee propiedades muy importantes de resistencia mecánica en el medio acuoso que le permitirían ser reutilizado.

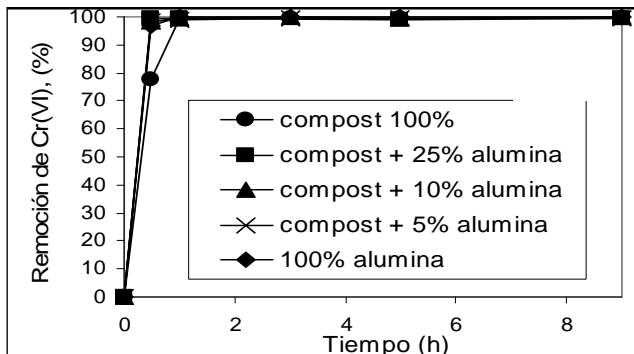


Figura 7. Efecto de la adición de alúmina al compost 1 para la eliminación de Cr(VI) (concentración inicial de Cr(VI) = 3,0 mgL⁻¹). Condiciones experimentales: 2,5 g de compost, 100 mL de solución, pH = 2,5 y 150 rpm.

Tabla 1. Parámetros óptimos para la adsorción de más del 97% de Cr(VI) sobre el compost 1 y sobre la alúmina.

Parámetros	Compost 1	Alúmina
Tiempo de equilibrio	2 horas	1 hora
pH	2,5	2
Volumen de solución/masa de adsorbente	50 mg L ⁻¹	100 mL/g
Concentración inicial de Cr(VI)	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹
Agitación	150 rpm	150 rpm

Conclusiones

El presente estudio permitió establecer el enorme potencial de un producto de compostaje en la adsorción/eliminación de Cr(VI) en medio acuoso, en concentraciones de metal equivalentes a las halladas en aguas residuales provenientes de industrias en Colombia. El compost estudiado mostró propiedades de adsorción comparables a las de una alúmina comercial (97% de eliminación de Cr(VI)). Adicionalmente, las propiedades de adsorción de este compost fueron mejoradas (hasta lograr el 100% de remoción de Cr(VI)) mediante la adición de pequeñas cantidades de alúmina comercial (5%). Se establecieron las condiciones óptimas para la eliminación de Cr(VI) con niveles de remoción mayores al 97%: para la alúmina, concentración inicial de Cr(VI) = 10 mg L⁻¹, volumen de solución por masa de adsorbente = 100 mg L⁻¹, pH = 2,0, tiempo de equilibrio = 1 hora y agitación = 150 rpm. Para el compost, concentración inicial de Cr(VI) = 3 mg L⁻¹, volumen de solución por masa de adsorbente = 50 mL/g, pH = 2,5, tiempo de equilibrio = 3 horas y agitación = 150 rpm. Este estudio permitió seleccionar al compost como un material promisorio para procedimientos de remediación de aguas residuales que contienen cromo (VI) dentro de una política de

Compost morphology after Cr(VI) adsorption

SEM micrographies of compost 1 after being used for chromium removal (not shown here), revealed particles having different

morphology, but being similar in form and size to those of preliminary material (used before), indicating that this material had important mechanical strength properties in aqueous solution allowing it to be used in subsequent processes.

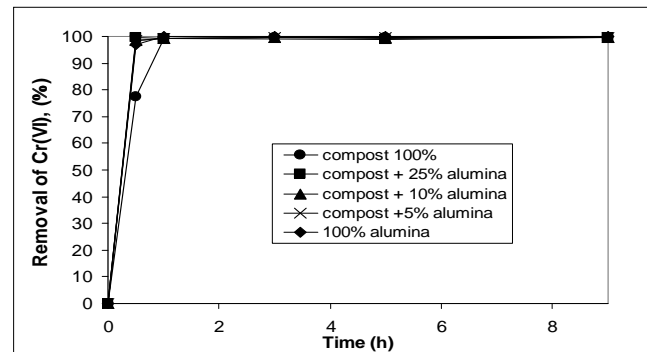


Figure 7. The effect of adding alumina to compost 1 for removing Cr(VI). Initial Cr(VI) concentration was 3.0 mgL⁻¹, 2.5 g compost, 100 mL solution, pH=2.5, stirring 150rpm.

Table 1. Optimal Cr(VI) adsorption parameters (higher than 97%) for compost or alumina

Parameter	Compost 1	Alumina
Equilibrium time	2 hours	1 hour
pH	2.5	2.0
Alumina solution/mass volume	50 mg L ⁻¹	100mL/g
Initial Cr(VI) concentration	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹
Stirring	150 rpm	150 rpm

Conclusion

The present study showed the enormous potential of composting material for Cr(VI) species adsorption/elimination in aqueous media, metal concentrations corresponding to those found in waste water from Colombian industries. The compost had comparable adsorption properties (97% Cr(VI) removal) to those observed for commercial alumina. Compost adsorption properties could be enhanced (by up to 100%) by adding a small amount (5%) of alumina. Optimal adsorption conditions (higher than 97%) on alumina or compost were established. For alumina, these were Cr(VI)=10 mg L⁻¹ initial concentration, 100 mL/g solution per mass of adsorbent volume, pH=2.0, 1 hour equilibrium time and 150 rpm stirring and for compost these were initial Cr(VI) concentration=3 mg L⁻¹, 50 mL/g solution per mass of adsorbent volume, pH=2.5, 3 hour equilibrium time and 150 rpm stirring. This study led to choosing compost as a promising material for Cr(VI)-containing waste-water treatment forming part of a solid waste handling and reuse programme for minimising such residues' environmental impact.

manejo y uso de residuos sólidos con el objeto de minimizar el impacto ambiental de éstos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el soporte financiero por medio del proyecto DIB 20201007535.

Referencias / References

- American Public Health Association (APHA)., Method 3500-Cr D, "Colorimetric Method", Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Ed., Washington, DC, Centennial Edition, 1995, pp. 3-59 -3-60.
- Ahluwalia, S., Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater., *Bioresource Technology*, Vol. 98, 2007, pp. 2243–2257.
- Blázquez, G., Hernández, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G., The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone., *Chemical Engineering Journal*, Vol 148,2009, pp. 473-479.
- Bhattacharya, A.K., Naiya, T.K., Mandal, S.N., Dasa, S.K., Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 137, 2008, pp. 529–541.
- Boni, M., Scaffoni, S., The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test., *Journal of Hazardous Materials*, 2009, pp. 1087-1095.
- Castillo, E., Desarrollo de una metodología en continuo para reducir el contenido de metales pesados en lixiviados de Doña Juana., Convocatoria Nacional de Investigación 2006. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2006.
- Cieslak-Golonka, M., Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review., *Polyhedron*, Vol. 15, 1995, pp. 3667-3689.
- Corporación Regional Autónoma (CAR)-Colombia., Resolución 3358,1990.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Seraríos, J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste., *Separation and purification technology*, Vol. 50 ,1,2006, pp. 132.
- Fritzen, M., Souza, A., Souza, L., Nome, R., Fiedler, H., Nome, F., Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 296, 2006, pp. 465–471.
- Gibert, O., De Pablo, J., Cortina, J., Ayora C., Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms., *Applied Geochemistry*, Vol. 20, 2005, pp. 1648–1657.
- Gómez, V., Callao, M.P., Chromium determination and speciation since 2000., *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 25, 2006, pp. 1006-1015.
- Han, R., Li,H., Li,Y. Zhang, Y., Xiao, H., Shi, J., Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast., *Jornal of Hazardous Materials*, Vol 137 ,3, ,2006, pp.1569- 1576.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Universidad Nacional de Colombia (Bogotá) for financing the project (DIB 20201007535).

- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using mendments –A review., *Waste Management*, Vol. 28, 2008, pp. 215–225.
- Levina, A., Lay, P., Mechanistic studies of relevance to the biological activities of chromium., *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 249, 2005. pp. 281–298.
- Malcok, E., Y., Dundar, M., Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies., *Journal of Hazardous Materials*, B138, 2006, pp. 142-151.
- Mohana, D., Pittman, C., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water., *Journal of Hazardous Materials*, B137, 2006, pp. 762–811.
- Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N. R., Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal., *Bioresource Technology*, Vol. 98, 2007, pp. 954–957.
- Park, D., Park, J., Yun, Y-S., Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons., *Journal of Hazardous Materials*, B137, 2006., pp. 1254–1257.
- Park, D., Yun, Y-S., Park, J., XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 317, 2008, pp. 54–61.
- Santos, M., De Oliveira, E., Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment., *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, 2003, pp. 263-272.
- Smith, S. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste compost compared to sewage sludge., *Enviroment International*, 2009, Vol. 35, pp.142-156.
- Suman, M., Khaiwal, R., Bishnoi, N., Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal., *Bioresource Technology*, Vol. 98, 2007, pp. 954-957.
- Tarley, C.R.T., Arruda., M.A.Z., Biosorption of heavy metals using rice milling byproducts characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents., *Chemosphere*, Vol. 54 ,7,2004, pp. 987- 995.
- Wei, Y., Lee, Y., Hsieh, H., XANES study of Cr sorbed by a kitchen waste compost from water., *Chemosphere*, Vol. 61, 2005, pp.1051–1060.
- Zhu, S., Hou, H., Xué, Y., Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite., *Applied Clay Science*, Vol. 40, 2008, pp. 171-178.