

Adsorción de iones cobre (II) utilizando tres mezclas de adsorbentes (bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo)

García Albortante Julisa, Barceló Quintal Dagmar Icela, Salazar Peláez Mónica Liliana,
Solís Correa Hugo Eduardo, Hernández Moreno Adolfo

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

julygaal@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 29 de julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El uso de bioadsorbentes para la remoción de metales es soluciones acuosas nos permite reutilizar materiales, tal es el caso del lirio acuático y la cáscara de huevo, que fueron utilizados en tres mezclas con diferentes proporciones: mezcla 1 (75 % L- 25 % CH), mezcla 2 (50 % L- 50 % CH) y mezcla 3 (25 % L-75 % CH), para determinar si existía alguna variación en el porcentaje de remoción de Cu (II), obteniendo que el porcentaje de remoción de este metal disminuyó en comparación con el uso de los adsorbentes individuales (100 %), en cuanto al pH, este no presentó influencia cuando se emplearon las mezclas de adsorbentes (pH=5). En cuanto al tiempo de contacto para las mezclas, este disminuyó. Considerando los modelos de Langmuir y Freundlich, se determinó que no existe un cambio significativo en el proceso adsorptivo de Cu (II) utilizando mezclas de lirio acuático y cáscara de huevo.

Palabras clave: lirio acuático (L), cáscara de huevo (CH), pH, Langmuir y Freundlich.

ABSTRACT

Bioadsorbentes use to remove metals is aqueous solutions allows us to reuse materials, as in the case of water hyacinth and egg shell, which were used in three mixtures with different proportions: 1 mixture (75% L 25% CH), 2 mixture (50% L 50% CH) and 3 mixture (25% L-75% CH) to determine if there was any change in the percentage of removal of Cu (II), to obtain the removal percentage this metal decreased compared to the use of individual adsorbents (100%), in terms of pH, this presented no influence when adsorbent mixtures (pH = 5) were employed. As the contact time for mixtures, this decreased. Considering the Langmuir and Freundlich models, we determined that there is no significant change in the adsorptive process of Cu (II) using mixtures of water lily and Eggshell.

Key words: water lily (L), eggshell (CH), pH, Langmuir and Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Los bioadsorbentes son residuos o materiales naturales, que se han estado investigando a través de la biotecnología para evaluar su aplicación en el control de la contaminación del agua, entre ellos se encuentran las bacterias, hongos, levaduras, microalgas, residuos agrícolas y plantas acuáticas, los cuales han mostrado una adecuada capacidad de adsorción de los metales pesados. Algunas plantas acuáticas como *Pistia stratiotes*, *Spirodela intermedia* y *Lemna minor* se han utilizado para la remoción de Pb, Cr y Cd (Cardwell *et al.*, 2002), *Pistia stratiotes* (lechuga de agua), *Salvinia minima* (oreja de ratón) y *Eichhornia crassipes* (lirio acuático) con excelentes resultados para N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe y Mn (Oporto, *et al.*, 2001, Garcés *et al.*, 2006, García, 2013). Es importante que cuando se emprenda la búsqueda de algún material que pueda ser empleado como un bioadsorbente, este se encuentre disponible en altas cantidades, sea de bajo valor económico y posea una alta capacidad de adsorción, para ello es importante considerar diversos factores que regulan este proceso, entre los cuales se encuentran: área superficial, tamaño de partícula, naturaleza del adsorbente, concentración inicial del metal, métodos de contacto, temperatura, tiempo de contacto y pH. Por lo que en este trabajo se pretende determinar la capacidad de adsorción de Cu (II) empleando mezclas de adsorbentes (cáscara de huevo y lirio acuático), con el fin de determinar si existe una variación en el porcentaje de remoción de Cu (II), partiendo del tiempo de contacto y pH de los adsorbentes individuales (García, 2013), para establecer si el tiempo de contacto y el pH son distintos en las mezclas, originando modificaciones en el proceso adsorptivo.

METODOLOGÍA

Caracterización de los adsorbentes

La cáscara de huevo y raíces-tallo de lirio acuático, se lavaron y secaron a 60 °C durante 48 h, en una estufa MAPSA HDP-433, posteriormente se molieron y tamizaron con una malla Tipo Tyler No 325 (< 0.044 mm), respectivamente. Posteriormente, se caracterizaron con diversas técnicas, entre ellas: Difracción de rayos X (DRX) (técnica de polvos), Fluorescencia de rayos X (RX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Área superficial (BET) y Metales totales (A.A).

Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes

El tiempo de contacto es uno de los parámetros importantes para realizar la adsorción, ya que de este depende que se llegue al equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente (Misihairabgwi, *et al.*, 2014). En este caso se realizó una prueba de adsorción preliminar con tres mezclas de adsorbentes: mezcla 1 (75 % Lirio-25 % Cáscara de huevo), mezcla 2: (50 % Lirio -50 % Cáscara de huevo) y mezcla 3 (25 % Lirio-75 % Cáscara de huevo) utilizando una concentración de 40 mg/L y 120 min de tiempo de contacto de acuerdo a lo reportado por García, (2013).

pH de trabajo

El pH de la solución influye en la especiación química de iones metálicos, provocando modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, en este trabajo se determinará la influencia del pH en las mezclas de adsorbentes partiendo de un pH de trabajo de 5 que fue optimizado por García (2013) en la adsorción de Cu (II) con los adsorbentes sin mezclar.

Adsorción por lotes

Con el tiempo de contacto y pH optimizado para cada mezcla de adsorbentes, se realizó un sistema por lotes para la adsorción de Cu (II) utilizando un volumen constante de 10 ml de diferentes concentraciones de Cu (NO₃)₂ · 3 H₂O (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 50, 60 y 70 mg/L) con 0.5 g de las mezclas de adsorbentes 1, 2 y 3, respectivamente. Las suspensiones se agitaron a 200 rpm en un baño Julabo a temperatura constante (25 °C). La concentración remanente de Cu (II) después del tiempo de contacto con el sólido fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica (flama) en un equipo Thermo elemental SOLAAR M6. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. El Cu (II) adsorbido en las mezclas de adsorbentes se calculó con la ecuación siguiente:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Dónde: q_e es la cantidad de Pb (II) por unidad de masa de los adsorbentes (mg g⁻¹), C_i son las concentraciones iniciales de Pb (II) en la solución (mg L⁻¹), C_e son las concentraciones después del tiempo de contacto con el adsorbente (mg L⁻¹), V es el volumen de la fase acuosa (L) y m es la masa de adsorbente (g). Se obtuvieron los parámetros de Langmuir y Freundlich.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la cáscara de huevo

En la caracterización de la cáscara de huevo, se determinó que la composición de este sólido es principalmente CaCO₃, donde se observó un pico asociado a la estructura cristalina del carbonato con un ángulo ($2\theta = 29.46^\circ$) (Figura 1) (Badillo, 2000), esto concuerda con una análisis elemental realizado por Tangboriboon, (2012), donde el 96.23 % corresponde al CaCO₃ y el resto a otros compuestos inorgánicos (Na₂O, MgO, SiO₂, K₂O).

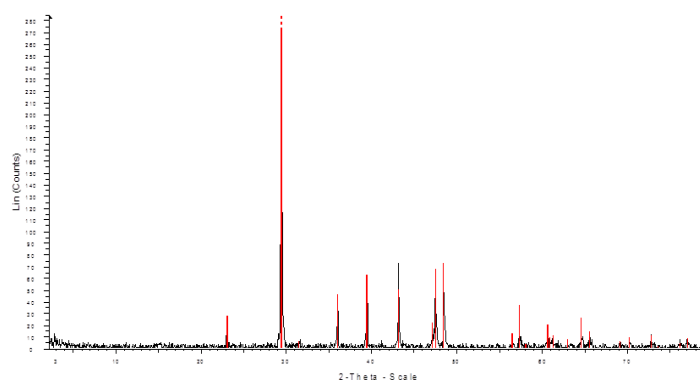


Figura 1. Difracción de rayos X de la cáscara de huevo (Badillo, 2000, García, 2013)

En el estudio de Microscopía electrónica de Barrido (Figura 2) (Badillo, 2000; Kalyani *et al.*, 2009) se observan fibras o agujas entrecruzadas que posiblemente corresponden a la materia orgánica, además de cúmulos blancos asociados a los grupos funcionales que conforman a la proteína (aminas, sulfatos y carboxilos) que pueden ser los responsables de la adsorción de los metales, en este caso para el ion Cu (II).

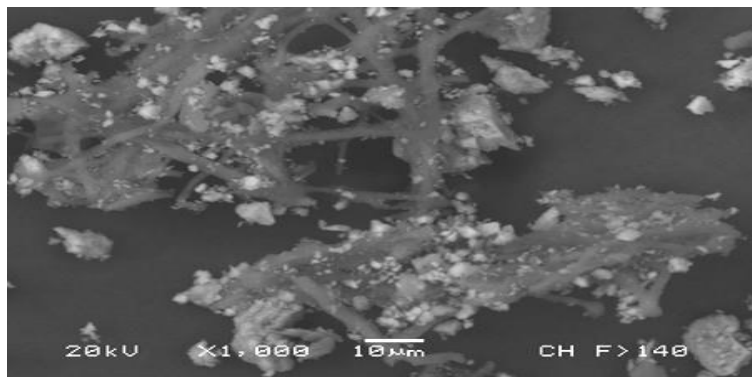


Figura 2. Cáscara de huevo por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En cuanto a los resultados de los espectros infrarrojos antes y después de la adsorción, se observaron tres bandas: 712 cm^{-1} , 875.08 cm^{-1} y 1423.55 cm^{-1} , las cuales se encuentran asociadas a la vibración del grupo carbonato (Figura 3).

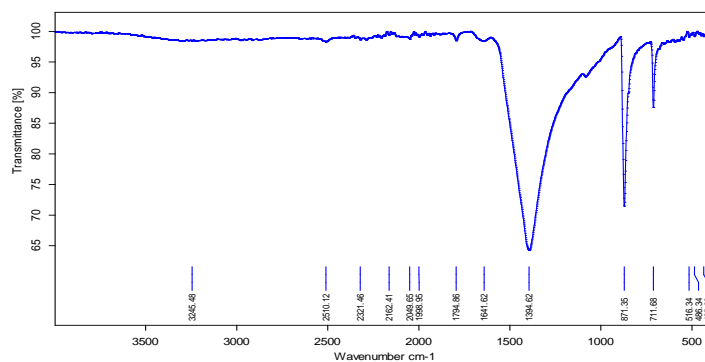


Figura 3. Espectro IR de la cáscara de huevo antes y después de la adsorción

La concentración de cobre determinada por absorción atómica en flama fue de 0.004 mg/g , la cual se consideró para el cálculo de las concentraciones en equilibrio.

Caracterización del lirio acuático

La composición química del lirio acuático se consultó en diversos artículos publicados y se comparó con los resultados obtenidos por Juárez (2011) (Tabla 1), donde la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina forman parte de la composición del lirio acuático.

Tabla 1. (%) Composición promedio del lirio acuático

Referencia	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Girisuta, et al., 2008	46	-----	27
Tan, et al., 2008	27	27	11
Bhattacharya, et al., 2010	25	35	10
Juarez, 2011	34	49	24

De acuerdo a la MEB del lirio acuático, se observó una estructura morfológica de nanofibras y celulosa que conforman a la planta, así como una estructura cavernosa que posiblemente sea la responsable de la propiedad adsorptiva de este sólido utilizado para la adsorción de Cu (II) (Figura 4).

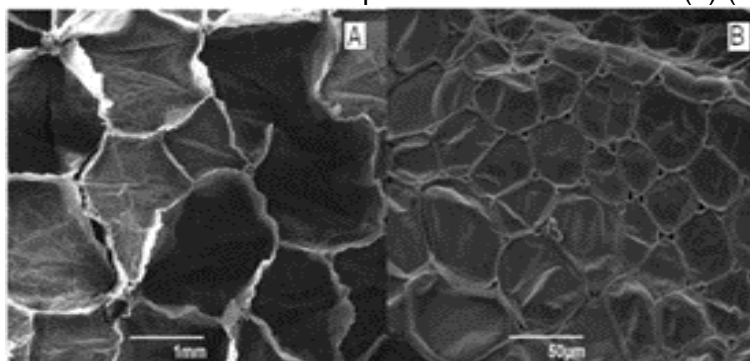


Figura 4. Lirio acuático por microscopía electrónica de barrido (Tan et al., 2013)

El espectro de IR realizado para el lirio acuático mostró diferentes grupos funcionales, que se atribuyen a los enlaces de la celulosa, lignina y hemicelulosa que como se mencionó anteriormente forman parte de la estructura química (Tabla 2) (Figura 5).

Tabla 2. Bandas del espectro IR

Número de onda (cm ⁻¹)	Enlace	Compuesto
1060	C-O	Celulosa
896	C-H	
1512	C-C	Lignina
3400	-OH	
2900	-CH	
1737	C=O	Hemi-celulosa

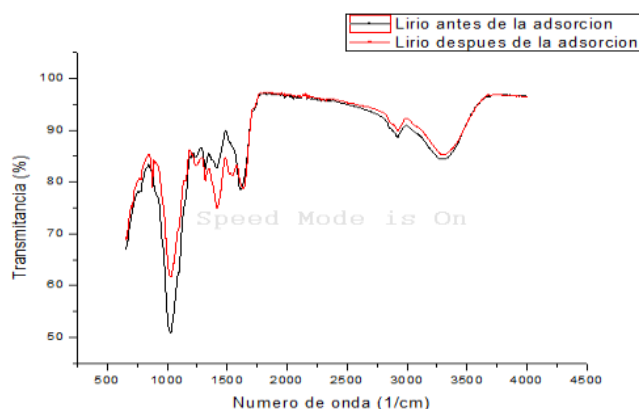


Figura 5. Espectro IR del lirio acuático antes y después de la adsorción.

La concentración de cobre total determinada en el lirio acuático (2.5 mg/g) resultó ser mayor comparada con la cáscara de huevo, esto se debe a que el lirio acuático se recolectó del río Lerma ubicado en Toluca estado de México, en donde más de 3500 empresas descargan grandes cantidades de contaminantes, ocasionando que este río se encuentre en condiciones sépticas todo el año.

Caracterización de las mezclas de adsorbentes

Mediante el análisis BET se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de N₂ en la cáscara de huevo, lirio acuático y mezclas de adsorbentes, donde las áreas superficiales determinadas para los adsorbentes individuales mostraron un valor menor comparado con las áreas superficiales de las mezclas (Tabla 3), en cuanto al diámetro de poro no se observa alguna diferencia significativa, los valores tanto de los adsorbentes individuales y en las mezclas, se encuentran dentro de la clasificación de materiales mesoporosos.

Tabla 3. Área superficial y tamaño de poro de adsorbentes puros y mezclas.

Adsorbente	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
Cáscara de huevo (CH)	2.0	29.37
Lirio acuático (L)	3.0	37.23
Mezcla 1: 75 L-25 CH	4.7	28.08
Mezcla 2: 50 L-50 CH	3.9	31.28
Mezcla 3: 25 L-75 CH	4.4	26.94

Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes

De acuerdo a los resultados obtenidos por García (2013) (Figura 6), la cáscara de huevo mostró una adsorción en los primeros 10 min con una remoción de 40% hasta lograr la saturación en 90 min con un porcentaje final de remoción de **45%**, con respecto al lirio acuático se observó una adsorción más rápida, en los primeros 5 min se obtuvo una remoción de 32% hasta una saturación del material en 30 min logrando remover el **40%** de la concentración total de Cu (II).

Con respecto a la prueba preliminar de adsorción para las mezclas de adsorbentes, se encontró una variación en los tiempos de contacto para lograr la máxima remoción de metal: mezcla 1 (75 L-25 CH) se obtuvo un tiempo máximo de 12 min con 18% de remoción, en la mezcla 2 (50 L-50 CH) se determinó un tiempo de contacto de 30 min y una remoción del 15% de la concentración inicial del metal en solución, finalmente en la mezcla 3 (25 L- 75 CH) la adsorción máxima se llevó a cabo en 60 min con un porcentaje de remoción de Cu (II) de 11% (Figura 7).

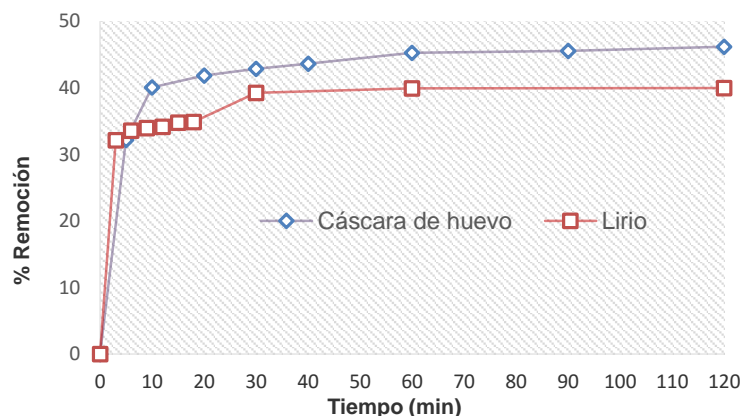


Figura 6. Tiempo de contacto para la cáscara de huevo y lirio acuático

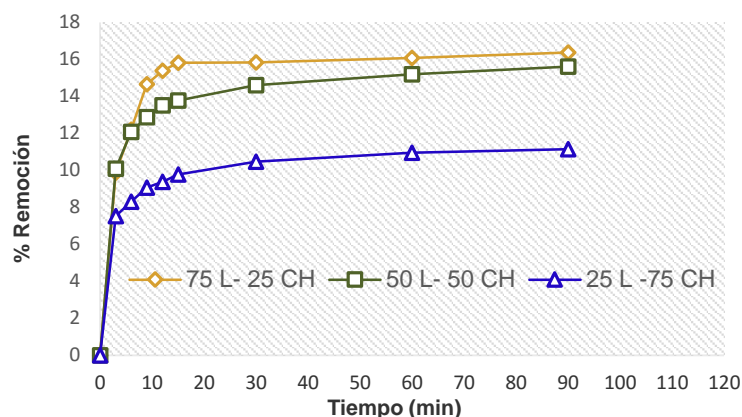


Figura 7. Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes

pH de trabajo para las mezclas de adsorbentes

Los resultados obtenidos con diferentes valores de pH en las mezclas de adsorbentes, mostraron un comportamiento similar (Figura 8 y Figura 9), para valores de pH bajos (pH= 3.5, 4 y 4.5) los mg de metal por gramo de mezcla de adsorbente fue menor, a medida que aumentaba el pH esta también aumentaba, hasta un pH de 5.5 donde la q (mg/g) disminuyó, por lo que se decidió utilizar un pH=5 para la adsorción de Cu (II) en solución acuosa.

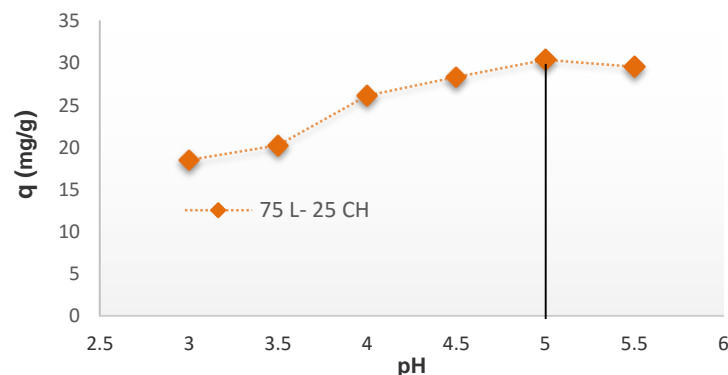


Figura 8. Efecto del pH en la mezcla 1

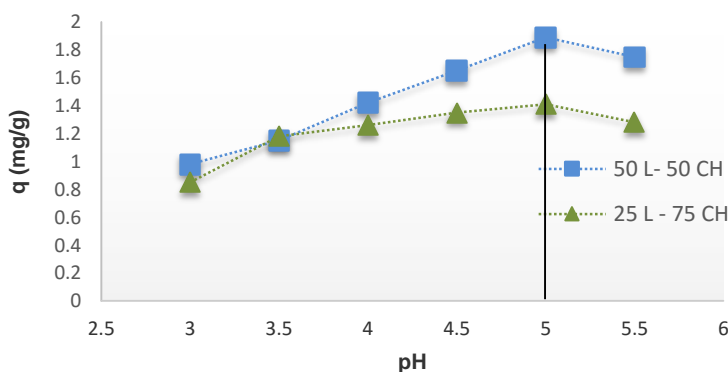


Figura 9. Efecto del pH en la mezcla 2 y 3

Adsorciones experimentales de las mezclas de adsorbentes

Las isothermas experimentales de Cu (II) con las tres mezclas de adsorbentes tuvieron la misma tendencia de los adsorbentes individuales, para la mezcla 1, donde predomina la cantidad de lirio y para la mezcla 2 donde la cantidad de adsorbente es la misma se observó una isoterma tipo II (Figura 10 y Figura 11).

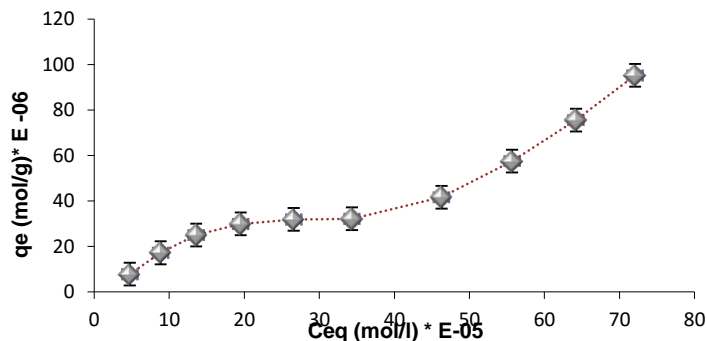


Figura 10. Isotherma experimental de la Mezcla 1

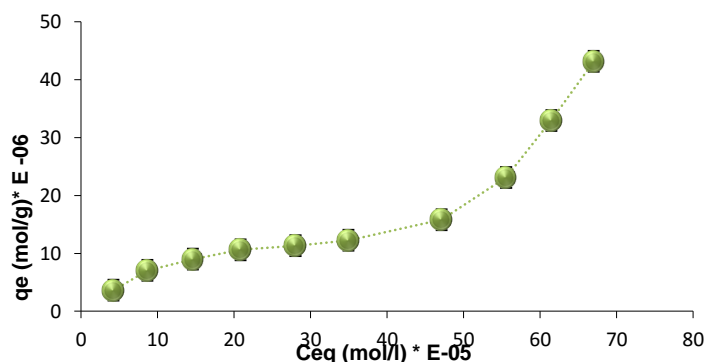


Figura 11. Isotherma experimental de la Mezcla 2

En la mezcla 3, con un porcentaje de 75 % de cáscara de huevo, se obtuvo una isoterma tipo IV (Figura 12), lo cual concuerda con las adsorciones realizadas en la cáscara de huevo al 100 % (García *et al.*, 2013).

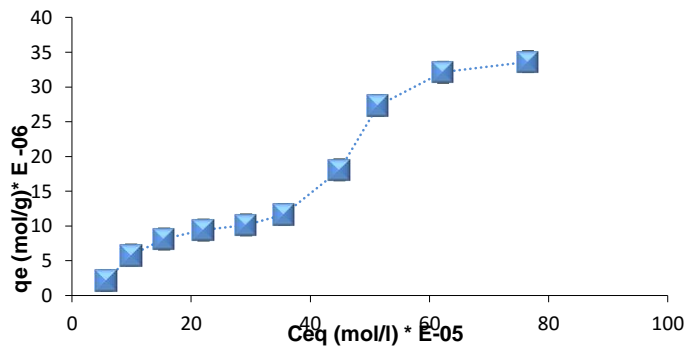


Figura 12. Isotherma experimental de la Mezcla 3

Constantes de Langmuir y Freundlich

Comparando las correlaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich, se obtuvo que tanto para los adsorbentes individuales como para las mezclas de adsorbentes, el modelo que mejor describe la adsorción fue el de Freundlich (Tabla 4), donde los valores de K_f para los adsorbentes individuales y para las mezclas son pequeños, denotando una afinidad baja de los adsorbentes por el Cu (II), a pesar de que la correlación es baja para el modelo de Langmuir se observó que la q_m disminuye para las mezclas de adsorbentes, esto se atribuyó a la cantidad de adsorbente que se utilizó en cada mezcla.

Tabla 4. Área superficial y tamaño de poro de adsorbentes puros y mezclas.

Adsorbentes	Modelos	Constantes	R ²
Cáscara de huevo	Langmuir	$q_m=2.58$ $K_L=0.177$	0.922
	Freundlich	$K_f= 0.002$ $n=1.4$	0.975
Lirio acuático	Langmuir	$q_m=47.16$ $K_L=0.047$	0.905
	Freundlich	$K_f=0.11$ $n=1.06$	0.995
Mezcla 1	Langmuir	$q_m=7.36$ $K_L=0.060$	0.870
	Freundlich	$K_f=0.035$ $n=1.04$	0.981
Mezcla 2	Langmuir	$q_m=3.02$ $K_L=0.320$	0.955
	Freundlich	$K_f= 0.008$ $n=1.2$	0.985
Mezcla 3	Langmuir	$q_m=2.34$ $K_L=0.073$	0.889
	Freundlich	$K_f= 0.015$ $n=1.1$	0.976

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se puede concluir que el porcentaje de remoción de Cu (II) en la tres mezclas con diferentes proporciones de adsorbentes (cáscara de huevo y lirio acuático) disminuyeron comparado con el porcentaje de remoción cuando se utilizó solo lirio acuático y cáscara de huevo.

Con respecto al pH, este no presentó ninguna influencia en la mezcla de adsorbentes. Finalmente el proceso adsorptivo no sufre modificaciones significativas cuando se realiza la adsorción empleando mezclas de adsorbentes.

REFERENCIAS

- Badillo I. M. I. (2000). Efecto de los oxihidróxidos de hierro y carbonatos de calcio en la adsorción de cadmio en suelo del Valle de México. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Bhattacharya A., Kumar P. (2010). Water hyacinth as a potential biofuel crop. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 9:112–122.

- Cardwell, A. J., Hawker, D. W., Greenway, M. (2002). Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemospher*, 48: 653-663.
- García M. (2013). Remoción de Pb (II) y Cu (II) con una mezcla de bagazo de lirio acuático y cáscara de huevo en un sistema acuoso. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.
- García A. J., Barceló Q. I., García R. M., Dominguez M. E., Salazar P. M., Flores M. J. (2013). Uso de cascara de huevo y lirio acuático (*EICHOORNIA CRASSIPES*) para la remoción de Pb (II). IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, CIDIQ, México, D.F, 1-8.
- Garcés, K., Gutiérrez, R., Kohlmann, B., Yeomans, J., Botero, R. (2006). Caracterización del sistema de descontaminación productivo de aguas servidas en la finca pecuaria integrada de la Universidad EARTH: I. Las plantas acuáticas. *Tierra Tropical*, 2: 129-140.
- Girisuta, B., Danon, B., Manurung, R., Janssen, L.P.B.M., Heeres, H.J. (2008). Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. *Bioresource Technology*, 99: 8367-8375.
- Kalyani, G., Babu G., Vijaya B., Prasanna Y. (2009). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4: 62-84.
- Mishima, D., Kuniki, M., Sel, K., Soda, S., Ike, M., Fujita, M. (2008). Ethanol production from candidate energy crops: Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and water lettuce (*Pistia stratiotes* L.). *Bioresource Technology*, 99: 2495-2500.
- Misihairabgwi J. M., Kasiyamhuru A., Anderson P., Cunningham C. J., Peshkur T. A., Ncubelgnatious (2014). Adsorption of heavy metals by agroforestry waste derived activated carbons applied to aqueous solutions. *Academic Journals*, 14: 1579-1587.
- Juárez L. G. N. (2011). Cambios en la composición del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) debidos a su grado de madurez y a su transformación biotecnológica. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México, D.F.
- Oporto, C., Arce O. De Pauw N., Van den Broeck E. (2001). Evaluación del potencial de Lemna minor para la remoción de Cr (VI) de aguas residuales. *Revista Boliviana de Ecolología*, 10: 17-27.
- Tan L., Zhu D., Zhou Z., Mi W., Ma L. y He W. (2008). Preferring cellulose of *Eichhornia crassipes* to prepare xanthogenate to other plant materials and its adsorption properties on copper. *Bioresource Technology*, 99: 4460-4466.
- Tangboriboon N., Kunanuruksapong R., Sirivat, A. (2012). Meso-porosity and phase transformation of bird eggshells via pyrolysis, *Journal of Ceramic Processing Research*, 13: 413-419.