

Removal Cu(II) from acidic waters using biomass from coconut shells

Carmencita Lavado-Meza, Doctora¹, Sury Pacheco-Vasquez, Bachiller², Julio Miguel Angeles Suazo, Magister³, Glicerio López Orihuela, Doctor⁴, Janette Magaly Navarro Ayllon, Magister⁴, Nataly Angeles Suazo, Bachiller⁵ and Roberto Angeles Vasquez, Magister⁴

¹Universidad Continental. Huancayo, calmaeza@hotmail.com

² Universidad Alas Peruanas. Huancayo, surita_nisu@hotmail.com

³Universidad Nacional Autónoma de Tayacaja Daniel Hernández Morillo. Tayacaja, julio_as_1@hotmail.com

⁴Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, glopez@uncp.edu.pe, jnavarroayllon@gmail.com, roanvas@hotmail.com

⁵Universidad Tecnológica del Perú. Lima, nati2643@hotmail.com

Abstract– Water pollution by heavy metals generated by the mining industry is an environmental problem. The use of organic waste materials to treat these waters offers an alternative to existing treatment technologies. The present research work reports the removal of copper from acid waters using biomass from coconut shell (BCS). The water samples to be treated were collected from the drainage networks of the Huascacocha lagoon, the concentration of Cu detected was 3.26 mg / L, a value that exceeds the Environmental Quality Standards established by Peruvian legislation. In a batch system, the influence of the contact time and particle size of the BCS on the percentage of removal of Cu (% R) was evaluated. A higher% R of 92.67 was achieved with a particle size of 0.21 mm and a contact time of 60 min. From the statistical analysis it is concluded that the two variables under study, as well as their interaction, significantly influence the% R. From the results presented, it can be said that BCS is an ecological and feasible alternative for the removal of Cu (II) from acid waters.

Keywords-- Cu (II), biosorption, coconut mesocarp, acidic waters.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2022.1.1.451>

ISBN: 978-628-95207-0-5 **ISSN:** 2414-6390

Remoción de Cu (II) de aguas ácidas usando biomasa de las cáscaras de coco

Carmencita Lavado-Meza, Doctora¹, Sury Pacheco-Vasquez, Bachiller², Julio Miguel Angeles Suazo, Magister³, Glicerio López Orihuela, Doctor⁴, Janette Magaly Navarro Ayllon, Magister⁴, Nataly Angeles Suazo, Bachiller⁵ and Roberto Angeles Vasquez, Magister⁴

¹Universidad Continental. Huancayo, Perú, calmeza@hotmail.com

² Universidad Alas Peruanas. Huancayo, Perú, surita_nisu@hotmail.com

³Universidad Nacional Autónoma de Tayacaja Daniel Hernández Morillo. Tayacaja, Perú, julio_as_1@hotmail.com

⁴Universidad Nacional del Centro del Perú, glopez@uncp.edu.pe, jnavarroayllon@gmail.com, roanvas@hotmail.com

⁵Universidad Tecnológica del Perú. Lima, Perú, nati2643@hotmail.com

Resumen– La contaminación del agua por metales pesados generados por la industria minera es un problema ambiental. El uso de materiales de desecho orgánicos para tratar estas aguas ofrece una alternativa a las tecnologías de tratamiento existentes. El presente trabajo de investigación reporta la remoción de cobre de aguas ácidas utilizando biomasa de cáscara de coco (BCC). Las muestras de agua a tratar fueron recolectadas de las redes de drenaje de la laguna de Huascacocha, la concentración de Cu detectada fue de 3,26 mg/L, valor que supera los Estándares de Calidad Ambiental establecidos por la legislación peruana. En un sistema discontinuo se evaluó la influencia del tiempo de contacto y tamaño de partícula del BCC sobre el porcentaje de remoción de Cu (%R). Se logró un %R mayor de 92,67 con un tamaño de partícula de 0,21 mm y un tiempo de contacto de 60 min. Del análisis estadístico se concluye que las dos variables en estudio, así como su interacción, influyen significativamente en el %R. De los resultados presentados se puede decir que la BCC es una alternativa ecológica y factible para la remoción de Cu (II) de aguas ácidas.

Palabras clave -- Cu (II), biosorción, mesocarpio de coco, aguas ácidas.

I. INTRODUCCIÓN

Las aguas ácidas de mina son reconocidas como uno de los temas ambientales más severos que afrontan las industrias mineras, sus causas, predicción y tratamiento se han convertido en el foco de una serie de iniciativas de investigación encargadas por los gobiernos, la industria minera, las universidades y los institutos de investigación. La mitigación de su impacto ambiental se puede dar en tres niveles básicos: a través de la prevención primaria del proceso de generación de ácido; control secundario, que implica el despliegue de medidas de prevención de la migración de drenaje ácido y control terciario, o la recolección y tratamiento de efluentes [1]. La contaminación por metales potencialmente tóxicos causa serios problemas ambientales y a la salud humana porque son persistentes. Sin embargo, la falta de información precisa sobre los niveles de cobre en el medio ambiente dificulta el establecimiento de impacto en la salud humana. Sin embargo, algunos estudios han sugerido que la toxicidad del cobre podría inducir cambios en la actividad celular, como la regulación del metabolismo de los lípidos y la

resistencia de las células tumorales a los fármacos quimioterapéuticos. Por lo tanto, la presencia de cantidades inadecuadas de cobre en los ambientes es perjudicial para los sistemas biológicos. La eliminación del exceso de metal de los efluentes industriales antes de que se liberen al medio ambiente se vuelve esencial para el mantenimiento de la vida [2]. La búsqueda de nuevas tecnologías se ha enfocado en la utilización de materiales biológicos con el fin de remover y recuperar metales pesados (biosorción), ganando mucha credibilidad en los últimos años por presentar un buen desempeño. La biosorción es una nueva tecnología que utiliza materiales biológicos para la remoción de metales de soluciones a través de la sorción mediante métodos físicoquímicos de captura [3].

En vista del problema ambiental generado por las aguas ácidas que provienen de minería y a la alta capacidad de adsorción de materiales orgánicos de desecho, el presente estudio buscó remover los iones de Cu(II) presentes en las aguas ácidas provenientes de las redes de drenaje de la laguna de Huascacocha utilizando la biomasa de las cáscara de coco (BCC), evaluando la influencia de dos variables independientes como son el tiempo de contacto y tamaño de partícula de la BCC.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Recolección de la muestra

Para las muestras experimentales se tomó la muestra del efluente líquido ácido ubicado en el distrito de Morococha, provincia de Yauli, La Oroya en el departamento de Junín, lo que corresponde a las redes de drenaje de la laguna (como se visualiza en la fig. 1). Asimismo, se realizó la toma de muestra de acuerdo al protocolo de monitoreo de calidad de agua establecido por el Ministerio de Energía y Minas. La muestra fue analizada mediante el método de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICPOES).

B. Preparación del biosorbente

Se usaron 6 frutos de coco fresco o verde de los cuales se empleó solo la segunda capa inferior del coco conocida con el nombre de mesocarpo fibroso, las cáscaras ya separadas fueron secadas temperatura ambiente por 7 días, luego fue molido, para ello se empleó un molino convencional para obtener la biomasa de cáscara de coco (BCC), posteriormente este material se tamizó con tamices de acero inoxidable ASTM E11 N° 70, 80 y 100, separándose partículas de tamaño de 0,21 mm; 0,18 mm y 0,15 mm respectivamente.

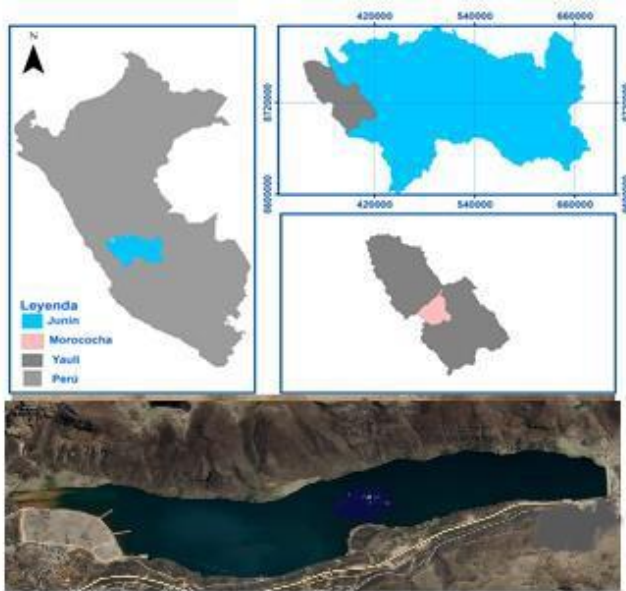


Fig. 1 Ubicación del lugar de toma de la muestra.

C. Diseño experimental

El diseño utilizado corresponde a un diseño factorial de 3^2 , donde las variables independientes son el tamaño de partícula y tiempo de contacto. La variable dependiente fue el porcentaje de Remoción de Cu (II), los experimentos se llevaron a cabo con 3 réplicas, teniendo en total 27 unidades de experimentación. Donde se plantea el siguiente moledo factorial:

$$y_{ijk} = \mu\tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

Donde, y_{ijk} es la observación dentro del experimento, μ es la media poblacional, ε_{ijk} , error experimental, τ_i y β_j son los efectos de las medias de las variables de tiempo de contacto y tamaño de partícula respectivamente y $(\tau\beta)_{ij}$ es la interacción de los dos factores (tiempo de contacto y tamaño de partícula)

D. Ensayos de biosorción

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema por lotes en un equipo de agitación continua a 200 rpm, para lo cual, en una balanza analítica de cuatro dígitos se pesaron 1,2 g de BCC a diferentes tamaños de partícula (0,21 mm; 0,18 mm y 0,15 mm) las cuales individualmente se pusieron en contacto con 200 mL del efluente a tratar a diferentes tiempos (20, 40 y 60 min) luego se procedió a filtrar para separar la fase sólida de la líquida. La fase líquida fue analizada por espectroscopía de Absorción Atómica y de esta manera se determinó la concentración de Cu (II) luego del tratamiento.

El porcentaje de biosorción se calculó mediante la ecuación:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Donde: C_0 y C_e son las concentraciones inicial y final de la solución de los iones de cobre (mg/L) antes y después de la biosorción respectivamente.

E. Procesamiento y análisis de datos

Para el procesamiento de los datos se utilizó los siguientes softwares: Excel y Minitab Versión 18. El análisis de datos con el diseño de experimento factorial 3^2 , se realizó a los resultados de las mediciones del porcentaje de Remoción de Cu(II) (%R) de las aguas ácidas. Las pruebas de hipótesis realizadas fueron mediante el análisis de varianza (ANOVA) con 95 % de confianza comprobándose diferencia significativa de los dos factores experimentales.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del efluente

En la tabla I se muestran los resultados del análisis mediante el método de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICPOES), se puede observar que la muestra, además de contener Cu (II) contiene importantes cantidades de otros iones como Fe, Mg y Zn, los cuales podrían tener un efecto competitivo en la biosorción de Cu (II) por la BCC.

TABLA I
RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR ICPOES DE LA MUESTRA DE EFLUENTE

Ión	Al	As	Cd	Cu	Fe	K
mg/L	4,53	0,20	0,04	3,26	26,02	5,84
Ión	Mg	Mn	Na	Pb	Zn	
mg/L	40,56	13,21	10,98	0,49	22,24	

B. Ensayos de biosorción- Efecto de la dosis del biosorbente

El efecto de la dosis de la BCC fue estudiado usando 200 mL del efluente conteniendo Cu (II) y diferentes dosis del biosorbente. En la Fig. 2 se observa el incremento del porcentaje de biosorción de 86% hasta 94%, a medida que va aumentando la dosis del biosorbente BCC

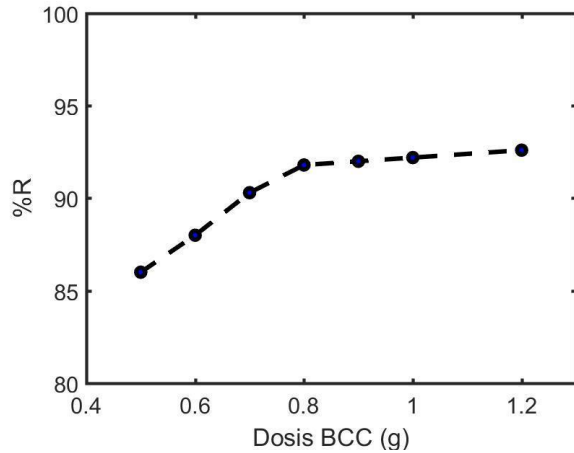


Fig. 2 Relación de la dosis de la BCC y el %R de Cu(II), tiempo de contacto = 60 min.

Este incremento estaría relacionado con el aumento de los sitios activos disponibles para la biosorción conforme va aumentando la dosis de la BCC. Se observa también que un aumento de la dosis del biosorbente después de 0,8 g no provoca un cambio sustancial en el porcentaje de biosorción esto sería como consecuencia de una aglomeración parcial de la biomasa, que resulta en una disminución en el área de superficie específica efectiva para la biosorción [4]. Un comportamiento similar fue reportado en la eliminación de iones Cu (II) utilizando como biosorbente alga verde[5].

C. Efecto del tamaño de partícula

La fig. 3 muestra la relación entre el tamaño de partícula y el porcentaje de remoción a diferentes tiempos de contacto, se observa que la tendencia es la misma para todas las curvas, el %R disminuye con el tamaño de partícula, este comportamiento estaría asociado a la aglomeración del material cuanto más pequeño es el tamaño de partícula de la BCC, lo que estaría relacionado a una menor cantidad de sitios disponibles para la biosorción reflejándose en la disminución del %R de cobre.

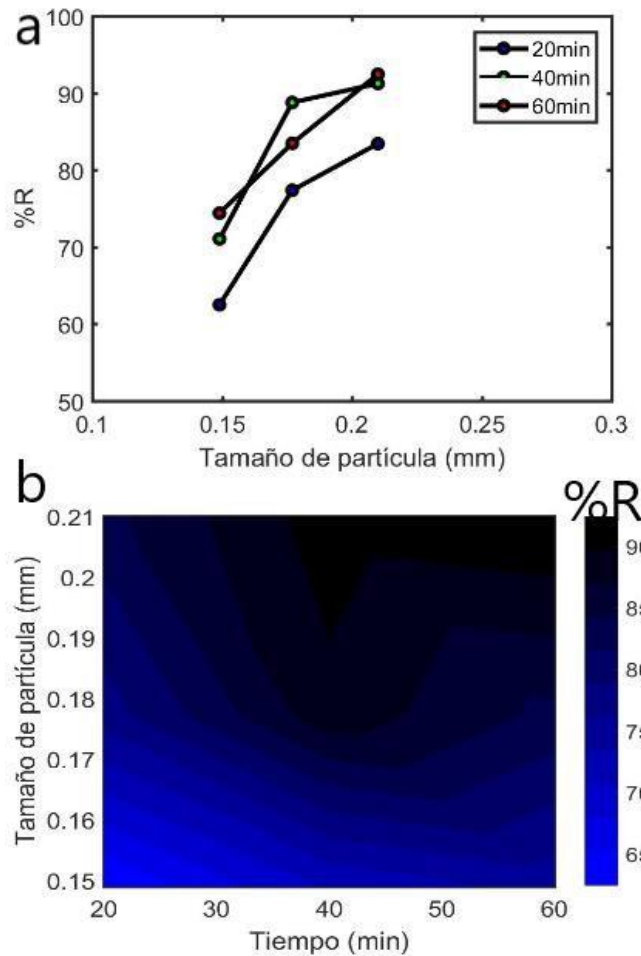


Fig. 3 a. Relación del tamaño de partícula y %R de Cu (II) a diferentes tiempos de contacto, y b. variación especial del %R respect al tamaño de partícula y tiempo de contacto.

D. Efecto del tiempo de contacto

Se realizó el estudio del efecto del tiempo de contacto con el propósito de determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio para la biosorción de Cu (II) por la BCC. La fig. 4 muestra los resultados de los experimentos donde, se evaluó el porcentaje de remoción de cobre (%R) en función del tiempo de contacto en minutos. Se puede observar que el %R mejoró al incrementarse el tiempo de contacto hasta los 40 minutos y por encima de este tiempo se torna más o menos constante. La biosorción fue rápida en los primeros 40 minutos de tiempo de contacto, que fue cuando se produjo la mayor parte de remoción de cobre. La cinética de biosorción rápida que se observa es típica en la biosorción de metales que no implica reacciones mediadas por energía, donde la eliminación de metales de la solución se debe a interacciones puramente fisicoquímicas entre la biomasa y la solución de metal como adsorción física o

intercambio iónico en la superficie del biosorbente y la fase posterior más lenta puede involucrar otros mecanismos como la complejación, microprecipitación o simplemente saturación de sitios de unión [6].

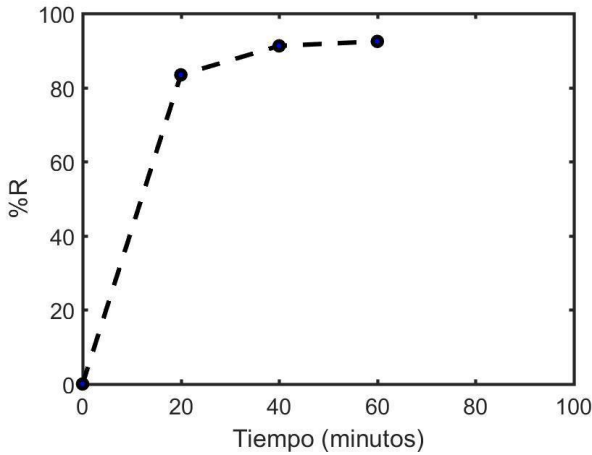


Fig. 4 Relación tiempo de contacto y %R de Cu (II). Tamaño de partícula = 0,22 mm, temperatura ambiente.

Las tasas de adsorción del plomo en la BCC fueron relativamente rápidas, para la aplicación de la biosorción, esta acción rápida es ventajosa ya que un tiempo de contacto más corto permite equipos de contacto de menor tamaño, lo que afecta directamente la capacidad y el costo de operación del proceso [7].

Se observa que la condición de equilibrio se alcanza luego de 1h de contacto, resultados iguales fueron reportados por [8,9,10] al estudiar la remoción de Cu (II) con la biomasa proveniente de la cáscara de naranja, algas marrones y bacterias respectivamente.

E. Análisis estadístico- Análisis de ANOVA con prueba de Fisher

En la tabla II se visualizan los tratamientos realizados para un determinado tiempo y tamaño de partícula de la BCC. Para identificar el mejor tratamiento se realizó una prueba de Fisher, cuyos resultados se observan en la tabla III.

El valor de p menor a 0,05 de la tabla III evidencia que no todas las medias fueron iguales, por lo que con las comparaciones en parejas de Fisher (tabla IV) se determinó el tratamiento con el que se logró mejores resultados, este fue el T3 que corresponde a un tamaño de partícula de 0,21mm y un tiempo de contacto de 60 min

TABLA II
RESULTADOS DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CU (II) POR LA BCC, AGRUPADOS POR TRATAMIENTO

Tratamiento	Tamaño de partícula (mm)	Tiempo de contacto (min)	R I	R II	R III
T1	0,21	20	83,38	82,92	83,99
T2	0,21	40	91,35	91,08	91,32
T3	0,21	60	92,15	92,67	92,55
T4	0,18	20	77,22	77,43	77,46
T5	0,18	40	88,90	88,81	88,62
T6	0,18	60	83,87	83,04	83,50
T7	0,15	20	61,97	62,56	62,93
T8	0,15	40	71,08	71,27	70,81
T9	0,15	60	74,79	74,09	74,33

TABLA III
PRUEBA DE FISHER

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	Valor F	Valor p
Factor	8	0,241535	0,030192	2693,11	0,000
Error	18	0,000202	0,000011		
Total	26	0,241736			

TABLA IV
COMPARACIONES EN PAREJAS DE FISHER

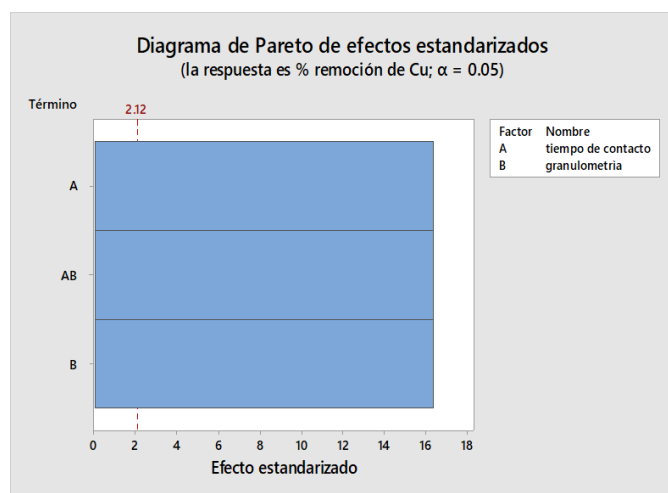
Factores	N	Medias	Agrupaciones
T3	3	92,457	A
T2	3	91,25	B
T5	3	88,776	C
T6	3	83,470	D
T1	3	83,430	D
T4	3	77,37	E
T9	3	74,40	F
T8	3	71,05	G
T7	3	62,49	H

F. ANOVA para el diseño factorial

La tabla V reporta los resultados del análisis de varianza del diseño factorial para la biosorción de Cu (II) por la BCC. Se observa un valor de $p > 0,05$ por lo cual se infiere que los resultados de porcentaje de remoción de Cu(II) obtenidos para cada interacción de tiempo y granulometría no presentan variación significativa en sus réplicas; asimismo se analizó el p valor para los factores: tiempo de contacto y granulometría independientemente, en ambos casos el valor de p menor al valor de significancia advierte que ambos factores presentan diferencia estadística, esto quiere decir que ambos factores independientemente influyen en el porcentaje de remoción de Cu(II) de las aguas ácidas, del mismo modo la interacción del tiempo de contacto y granulometría presentan un valor de p de 0,00 lo cual indica que esta interacción también influyen en el porcentaje de remoción de Cu(II), esto se corrobora con el diagrama de Pareto (fig. 5) y se observa que tanto el tiempo de contacto como el tamaño de partícula y la interacción de ambos presentan gran influencia sobre el porcentaje de remoción de Cu(II).

TABLA V
ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA BIOSORCIÓN DE CU (II) CON LA BCC

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust	Valor F	Valor p
Modelo	10	0,241564	0,024156	2073,10	0,000
Bloques	2	0,000015	0,000008	0,65	0,533
Lineal	4	0,235075	0,058769	5043,53	0,000
Tiempo de Contacto	2	0,050152	0,025076	2152,01	0,000
Tamaño de partícula	2	0,184923	0,092462	7935,05	0,000
Interacción de 2 términos	4	0,006474	0,001618	138,89	0,000
Error	16	0,000186	0,000012		
Total		0,241750			



IV. CONCLUSIONES

- Las aguas ácidas fueron caracterizadas para determinar la concentración de metales pesados disueltos que contenían, obteniendo como resultado una concentración de Cu (II) de 3,26 ppm valor que excede al límite máximo permisible establecido por la reglamentación peruana, además del Cu, se detectaron concentraciones de 0,20 mg/L; 26,02 mg/L; 0,49 mg/L y 22,24 mg/L de As, Fe, Pb y Zn respectivamente todos ellos presentan concentraciones superiores a sus límites máximos permisibles.
- Usando el biosorbente BCC para tratar las aguas ácidas que contienen Cu (II), se logró una máxima remoción de Cu(II) igual a 92,46% con un tamaño de partícula 0,21 mm y tiempo de contacto de 60 min

- El resultado del análisis de varianza del diseño factorial, muestra que el tamaño de partícula, el tiempo de contacto y la interacción de ambas variables tienen una influencia significativa sobre el %R de Cu (II).
- El presente trabajo de investigación demuestra que la biomasa de las cáscaras de coco puede ser utilizada en el tratamiento de aguas ácidas, convirtiéndose en una alternativa factible y ecológica.

REFERENCIAS

- [1] J. López, M. Reig, X. Vecino, O. Gibert, and J. L. Cortina, "From nanofiltration membrane permeances to design projections for the remediation and valorisation of acid mine waters," *Sci. Total Environ.*, vol. 738, p. 139780, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139780.
- [2] J. M. do Nascimento, J. D. de Oliveira, A. C. L. Rizzo, and S. G. F. Leite, "Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*," *Biotechnol. Reports*, vol. 21, no. 2018, p. e00315, 2019, doi: 10.1016/j.btre.2019.e00315.
- [3] M. Fomina and G. M. Gadd, "Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application," *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 3–14, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.102.
- [4] Ş. Taşar, F. Kaya, and A. Özer, "Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 1018–1026, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.03.015.
- [5] M. Tavana, H. Pahlavanzadeh, and M. J. Zarei, "The novel usage of dead biomass of green algae of *Schizomeris leibleinii* for biosorption of copper(II) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104272, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104272.
- [6] G. Blázquez, M. Calero, A. Ronda, G. Tenorio, and M. A. Martín-Lara, "Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2754–2760, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.003.
- [7] K. Vijayaraghavan and R. Balasubramanian, "Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions," *J. Environ. Manage.*, vol. 160, pp. 283–296, 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.06.030.
- [8] N. chuan Feng, X. yi Guo, and S. Liang, "Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu(II) by chemically modified orange peel," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 5, pp. 1365–1370, 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60451-3.
- [9] M. Akbari, A. Hallajisani, A. R. Keshtkar, H. Shahbeig, and S. Ali Ghorbanian, "Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu(II) and Co(II) synergistic biosorption from Cu(II)-Co(II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 140–149, 2015, doi: 10.1016/j.jece.2014.11.004.
- [10] Y. Wang *et al.*, "Selective reinforced competitive biosorption of Ag (I) and Cu (II) on *Magnetospirillum gryphiswaldense*," *Desalination*, vol. 270, no. 1–3, pp. 258–263, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.11.053.