

Evaluación del poder biosorbente de la hoja de maíz en la remoción de metales pesados

S. Astudillo*, L. Vera, J. Astudillo y C. Castro

Facultad de Química-Universidad de Cuenca Av. 12 de Abril, Cuenca Ecuador

Evaluation of the biosorbent power of corn leaf in the removal of heavy metal

Avaluació del poder biosorbent del full de blat de moro a la remoció de metalls pesants

RECEIVED: 4 JULIO 2019; ACCEPTED: 20 DECEMBER 2019

SUMMARY

The biotechnological processes have attracted the attention of the scientific community in the elimination of heavy metals, within these we find biosorption. In this work the corn leaf was evaluated as a biosorbent in the removal of lead and cadmium from the wastewater of a chemical laboratory. The effect of contact time, particle size, amount of biosorbent was studied and the respective kinetic and thermodynamic studies were carried out. The highest removal percentages are reached at 10 minutes, for both metals. With the particle size smaller than 425 microns the best results are obtained. As the amount of biomass increased, the removal was greater. The pseudo-second order model is the one that best reproduces the experimental data, with chemisorption being the controlling stage.

Keywords: Biosorption, corn leaf, lead, cadmium.

RESUMEN

Los procesos biotecnológicos han llamado la atención de la comunidad científica en la remoción de metales pesados, dentro de éstos encontramos la biosorción. En este trabajo se evaluó la hoja de maíz como biosorbente en la remoción de plomo y cadmio de las aguas residuales de un laboratorio químico. Se estudió el efecto del tiempo de contacto, del tamaño de partícula, cantidad de biosorbente y se realizaron los estudios cinéticos y termodinámicos respectivos. Los mayores porcentajes de remoción se alcanzan a los 10 minutos, para ambos metales. Con el tamaño de partícula menor a 425 micras se obtienen los mejores resultados. A medida que se incrementó la cantidad de biomasa la remoción fue mayor. El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los datos experimentales, siendo la quimisorción la etapa controlante.

Los parámetros termodinámicos mostraron que los procesos de biosorción de plomo y cadmio son espontáneos y exotérmicos.

Palabras clave: Biosorción, hoja de maíz, plomo, cadmio.

RESUM

Els processos biotecnològics han cridat l'atenció de la comunitat científica en la remoció de metalls pesants, dins d'aquests hi ha la biosorció. En aquest treball es va avaluar el full de blat de moro com biosorbent a la remoció de plom i cadmi de les aigües residuals d'un laboratori químic. Es va estudiar l'efecte del temps de contacte, de la mida de partícula, quantitat de biosorbent i es van realitzar els estudis cinètics i termodinàmics respectius. Els majors percentatges de remoció s'aconsegueixen als 10 minuts, per a tots dos metalls. Amb una mida de partícula inferior a 425 micres s'obtenen els millors resultats. A mesura que es va incrementar la quantitat de biomassa la remoció va ser més gran. El model de pseudo-segond ordre és el que millor reproduceix les dades experimentals, sent la quimisorció l'etapa controlant.

Els paràmetres termodinàmics van mostrar que els processos de biosorció de plom i cadmi són espontanis i exotèrmics.

Paraules claus: Biosorció, full de blat de moro, plom, cadmi.

*Corresponding author:

sonia.astudillo@ucuenca.edu.ec

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural indispensable para la vida y el sostenimiento del medio ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, destinadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin considerar las posibles consecuencias. A la contaminación, se debe añadir el problema de la escasez que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta.¹

Entre los contaminantes que representan mayor riesgo para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas en general están los metales pesados, pues una vez liberados al ambiente, circulan entre los ciclos bióticos y abióticos, debido a que son bioacumulables, persistentes y no biodegradables pudiendo permanecer por cientos de años en los cuerpos de agua.² Algunos efectos de los metales pesados en el ser humano son: retraso en el desarrollo, distintos tipos de cáncer, problemas en el riñón, e incluso la muerte en algunos casos, mientras que en los organismos vivos inhiben su crecimiento y actividad biológica.³

Se han aplicado varios métodos tradicionales para mitigar estos elementos de los efluentes líquidos, entre los que se encuentran: la oxidación-reducción, precipitación química, precipitación electroquímica, el intercambio iónico, la separación por membranas, etc.⁴⁻⁵ Sin embargo, debido al elevado costo de operación y problemas en la disposición final de los lodos con contenido de metales, estos métodos suelen ser poco sustentables.⁶

Con el propósito de asegurar la integridad de los ecosistemas acuáticos y proteger los recursos hídricos, las restricciones referidas a los vertimientos de efluentes resultan cada vez más estrictas, lo que implica la búsqueda de soluciones tecnológicas eficientes y económicamente factibles, que posibiliten el cumplimiento de las normas medioambientales establecidas. En los últimos años se han realizado considerables esfuerzos para el desarrollo de tecnologías de biosorción, que aprovechan la biomasa que tienen un alto potencial de remoción de metales de aguas contaminadas. Esta tecnología es de fácil implementación, bajo costo de operación, selectiva y considerada como una medida de producción más limpia.⁷⁻⁸

Se han realizado estudios del comportamiento de diferentes biosorbentes en el tratamiento de efluentes tales como: cáñamo, hojas de cortezas de pino, cáscara de arroz, pastos como la alfalfa, cáscara de coco, cáscara de avellana, rastrojo de maíz, etc.⁹⁻¹⁰

En Ecuador se han realizado trabajos utilizando residuales agrícolas como el bagazo de caña, la cáscara de cacao, mazorca de maíz, tallos de rosas en la remoción de metales de las aguas residuales mineras como plomo y cadmio con porcentajes de remoción de más del 90%.¹¹

En el presente trabajo se estudia la remoción de metales pesados de aguas residuales de un laboratorio químico cargadas de estos contaminantes, pues su vertimiento

directo al alcantarillado sería un riesgo, pudiéndose implementar la tecnología de biosorción en el laboratorio. El biosorbente utilizado fue hojas secas de la planta de maíz no modificada. No existen muchos reportes de la utilización de este residual agrícola, pero se ha escogido como posible adsorbente por su disponibilidad en la provincia de Azuay.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización de los efluentes del laboratorio Químico

Para cuantificar los metales se analizó el efluente del laboratorio químico utilizando el Espectrofotómetro de Absorción Atómica AA100 PERKIN ELMER.

Toma de la muestra

Se tomaron muestras del líquido contenido en cada recolector de efluentes (3 en total) y se homogenizó por agitación.

Preparación del biosorbente

Las hojas de maíz se acondicionaron, mediante lavado con agua, secado en la estufa, luego se trituro el material y se tamizó en un tamiz Malla 40 serie ASTM con abertura de 425µm.

Prueba de secado

Se pesó en un crisol de porcelana 1,22 g de biosorbente, se desecó en la estufa a una temperatura de 60±5°C hasta obtener un peso constante. Este ensayo se realizó por duplicado con un peso de 1,12 g, obteniéndose las respectivas curvas de secado.

Proceso de biosorción en aguas residuales del laboratorio utilizando la hoja de maíz

Se colocó una cantidad de 1 g de biosorbente en 50 cm³ del efluente a un pH de 4, se sometió a agitación con un agitador magnético, durante 30 minutos, luego se filtraron a través de papel filtro cuyo tamaño de poro es de 0,45 µm. Se determinó la concentración de los metales de interés mediante lecturas por Espectroscopía de Absorción Atómica. Se calculó el porcentaje de remoción de cada metal.

C_i (mg/L) Concentración inicial de la especie metálica.

C_f (mg/L) Concentración final de la especie metálica

$$\% \text{ sorción} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Influencia del tiempo de contacto

Se añadió a cada reactor 50 mL del efluente objeto de estudio y 1 g biosorbente, se agitó durante 30 minutos y las muestras fueron recogidas luego de 5, 10, 20 y 30 minutos y analizadas en Absorción Atómica de llama.

Influencia de la cantidad de biosorbente

Se colocó en cada reactor 50 ml de efluente, se añadió respectivamente 1g, 2g y 4g de biosorbente, se agitaron

por 30 minutos, se filtraron y se analizaron por Absorción Atómica de llama.

Influencia del tamaño de partícula

Se colocó en cada reactor 50 ml de efluente, se añadió respectivamente 1g de biosorbente con un tamaño de partícula <425 micras y de 425 - 850 micras, se agitaron por 30 minutos, se filtraron y se analizaron por Absorción Atómica de llama.

Estudio Cinético

El estudio de la cinética de biosorción permite conocer la velocidad con que los metales se adsorben en el biosorbente y posteriormente el mecanismo que controla el proceso, así como poder seleccionar los parámetros de operación para el diseño de sistemas de tratamiento para efluentes industriales.

Los estudios cinéticos fueron realizados en discontinuo, temperatura de 25°C. Se añadió a cada reactor 50 mL de disolución del metal pesado objeto de estudio y 1 g de biosorbente, para disoluciones de plomo y cadmio, se ajustó el pH a 4 y se agitó durante 80 minutos. Las muestras se tomaron cada 3 minutos en los primeros 15 minutos, y posteriormente cada 10 minutos.

Para el estudio de la biosorción en disoluciones sintéticas con hojas de maíz, se tomaron en consideración los modelos cinéticos de pseudo primer orden, modelo de Weber y Morris, modelo de pseudo segundo orden y modelo de Elovich.

El modelo de pseudo primer orden, se expresa generalmente de la siguiente forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

La cinética de pseudo segundo orden basado en la capacidad de biosorción del material adsorbente, es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio rango de condiciones de operación. El modelo de pseudo segundo orden puede expresarse como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Weber y Morris, proponen el modelo de difusión intrapartícula, para explicar el comportamiento de la adsorción, mediante la siguiente ecuación.

$$q_t = \frac{k_w}{m} \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

El modelo de Elovich es una relación logarítmica y generalmente se expresa de la forma utilizada por.

$$q_t = E_0 + E_1 \cdot \ln(t) \quad (5)$$

Donde $q_{e,t}$: capacidad de biosorción en el equilibrio y en un tiempo t (mg.g⁻¹); $k_{1,s2,w}$: constante de velocidad de biosorción de pseudo primer orden (min⁻¹), pseudo segundo orden (g mg⁻¹min⁻¹), velocidad inicial de difusión (mg.L⁻¹.s^{-0.5}); h: velocidad inicial de biosorción

(mg.g⁻¹.min⁻¹), $E_{o,1}$: extensión de superficie ocupada (mg.g⁻¹), velocidad de biosorción inicial (mg.g⁻¹.min⁻¹).

Estudios termodinámicos

Para el cálculo de los parámetros termodinámicos se toma la k_{ads} obtenida en el modelo de Langmuir, al cual se ajustan los procesos de biosorción de Plomo y Cadmio con la hoja de maíz. Se calculan las variaciones de entalpía (ΔH), energía libre (ΔG) y entropía (ΔS) para cada proceso.

$$\Delta G = -RT \ln K_{ads} \quad (6)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los resultados de la caracterización del efluente de laboratorio se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización del efluente de laboratorio.

Elemento	Pb	Cd
mg/l	7,07	0,21

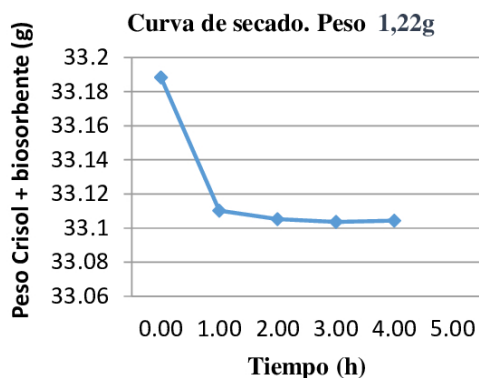
Estos metales se encuentran por encima de la norma de vertimiento (TULSMA, Libro IV Anexo 1) de acuerdo a lo que se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público.

Elemento	Pb	Cd
mg/l	0,50	0,02

Curvas de secado del biosorbente.

En la figura 1 podemos observar que a las 4 horas se mantiene el peso de biosorbente aproximadamente constante.



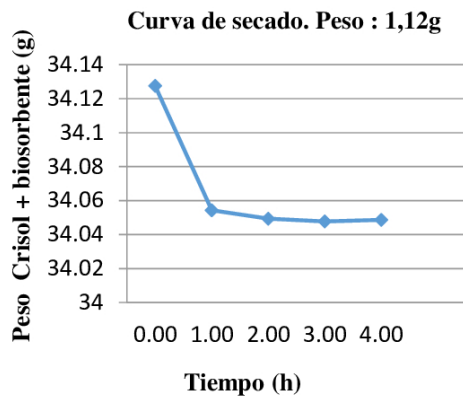


Figura 1. Curvas de secado.

Estudio de la Influencia del tiempo de contacto

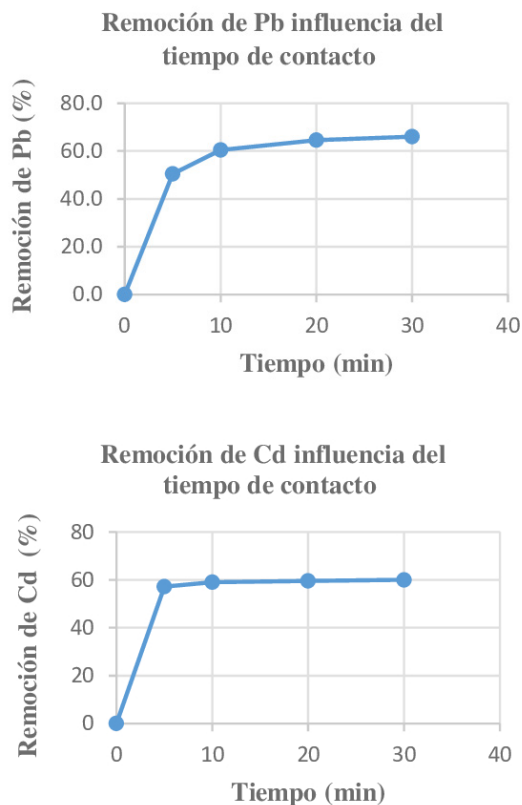


Figura 2 Influencia del tiempo de contacto.

Se observa, en la (Fig. 2) durante los primeros 10 minutos el proceso se produce de forma rápida y se logra adsorber más un 60 % del total de plomo, después de los 20 a 30 minutos no se observa una gran diferencia. En el caso del cadmio, a los 10 minutos se adsorbe el 59% y hasta los 30 minutos prácticamente se mantiene este valor. Resultados similares han sido obtenidos por diferentes investigadores, como¹², que reportan que la máxima retención de plomo con hongos se produce a los 45 minutos de tiempo de contacto; sin embargo otros investigadores señalan que el tiempo necesario

para alcanzar el equilibrio en la biosorción de estaño con carbón activado, es cercano a los 300 minutos.¹³

Algunos investigadores refieren que la biosorción de plomo en carbón activado, se alcanzó entre los 15-30 minutos de operación⁶, mientras que en otras investigaciones se reporta que la biosorción de Cr^{6+} con cáscara de coco aumenta de un 60 a un 87% al cabo de los 30 minutos¹⁴, y la biosorción de Ni^{2+} con polisacáridos de bajo costo como adsorbente se alcanzan porcentajes de remoción mayor al 80% a los 20 minutos¹⁵.

Por todo lo anterior se establece que el tiempo de contacto para la biosorción de plomo y cadmio en presencia de la hoja de maíz como biosorbente, sea 10 minutos.

Influencia de la cantidad de biosorbente

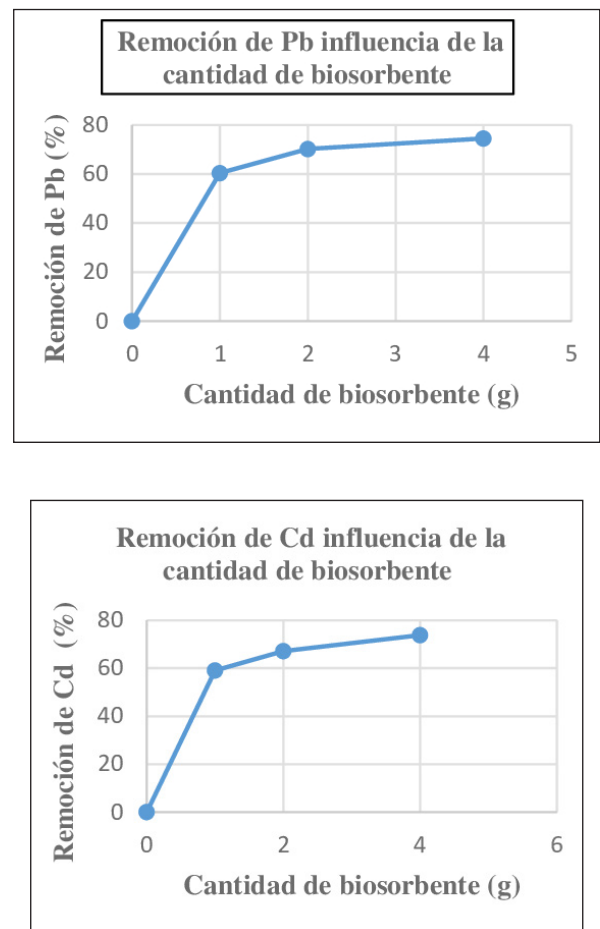


Figura 3 Influencia de la cantidad de biosorbente.

En la Fig 3 se observa que la remoción es mayor al aumentar la cantidad de biosorbente ya que aumentan los sitios activos.

Influencia del tamaño de partícula

Utilizando 1g de biosorbente con un tamaño de partícula <425 micras y agitación durante 10 minutos, se logró un 77,09% de remoción de plomo, en tanto que en condiciones similares pero con un tamaño de partícula entre 425 a 850 micras, la remoción es inferior: 72,28%.

Cuando se utilizó 1g de biosorbente con un tamaño de partícula <425 micras y agitación durante 10 minutos, se logró un 74,76% de remoción de cadmio, en tanto

que en condiciones similares pero con un tamaño de partícula entre 425 a 850 micras, la remoción es inferior: 66,67%.

Mientras menor sea el diámetro de partícula más superficies en contacto y por lo tanto mayor remoción.

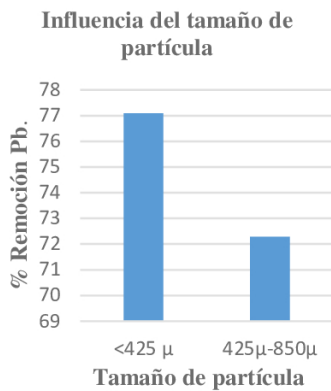
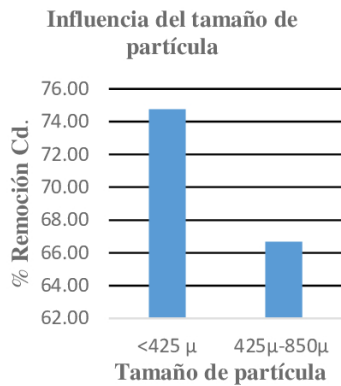


Figura 4 Influencia del tamaño de partícula.

Estudio Cinético

En la Figura 5 se observa que los datos experimentales se ajustan al modelo de pseudo segundo orden obteniéndose un coeficiente de correlación de 0,996 para el Plomo y 1 para el Cadmio. El modelo de pseudo segundo orden predice el comportamiento del proceso de biosorción en todo el rango del estudio, siendo la quimisorción la etapa controlante.

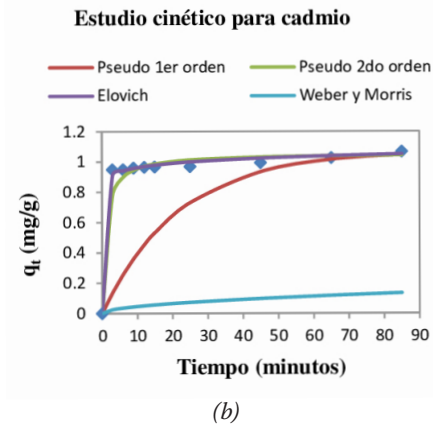
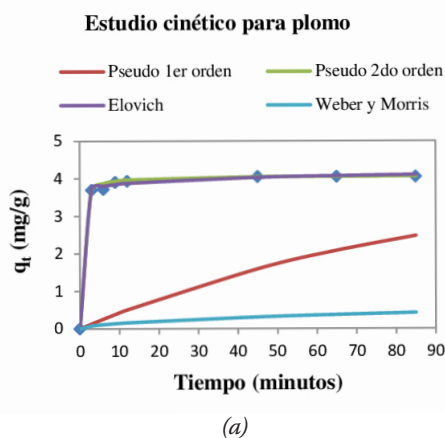


Figura 5 Estudio cinético con La hoja de maíz a) Plomo y b) Cadmio

Equilibrio del proceso

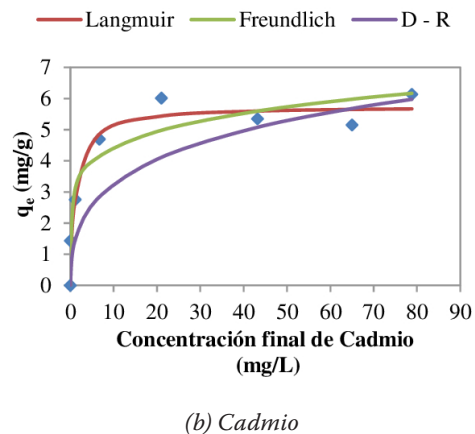
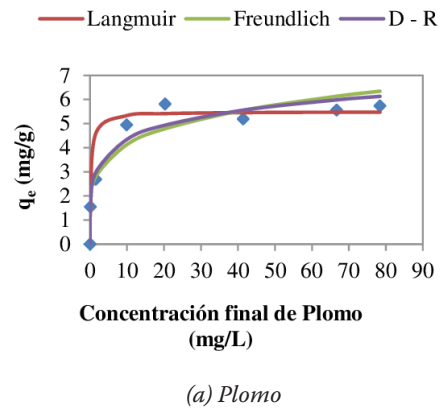


Figura 6 Ajuste de los modelos con la hoja de maíz

En la figura 6 se observa que el modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales.

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios específicos del adsorbente y que cada proceso de adsorción tiene una energía homogénea; además, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Algunos trabajos indican que cuando la adsorción se rige principalmente por una interacción física la energía media (E) del proceso es inferior a 8 kJ·mol⁻¹ y

Tabla 3 Resultados con la Hoja de maíz para el Plomo y Cadmio.

Modelo	Metal	K_{ads} (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	B (mol ² /kJ ²)	E (KJ/mol)
Langmuir	Plomo	0,0864	3,43	0,985		
	Cadmio	2,9635	4,2756	0,986		
Dubinin	Plomo		12,054	0,986	0,0034	10,22
Radushkevich	Cadmio		15,51244	0,9966	0,0021	17,16

si se considera una interacción gobernada por un proceso químico de intercambio iónico la energía estará entre 8 y 16 kJ·mol⁻¹ (Davis. et al., 2003). Otros autores indican que los valores de E en un intervalo entre 1 y 16 kJ·mol⁻¹ se asocian a un proceso de adsorción regido principalmente por fuerzas de tipo físico. Se observa en (Tabla 2) que los valores de la energía media (E) son mayores a 8 kJ·mol⁻¹.¹⁶⁻¹⁷

Parámetros Termodinámicos

Para el cálculo de los parámetros termodinámicos se toma la k_{ads} obtenida en el modelo de Langmuir, al cual se ajustan los procesos de biosorción de Plomo y Cadmio con la hoja de maíz. Se calculan las variaciones de entalpía (ΔH), energía libre (ΔG) y entropía (ΔS) para cada proceso, empleando los modelos respectivos

La biosorción de Plomo y Cadmio tienen naturaleza exotérmica tal como indican los valores negativos de ΔH en la tabla 4. Los valores negativos de la variación de energía libre, indican el carácter espontáneo del proceso de biosorción con el biosorbente estudiado.

La entropía da positiva lo que significa un proceso irreversible en el cual se incluyen la mayoría de los procesos que transcurren espontáneamente ya que el sistema evoluciona hacia un mayor desorden. La entropía positiva es el reflejo de la afinidad del bioadsorbente por el metal.

Al aumentar la temperatura disminuye la capacidad de adsorción ya que aumentan las colisiones entre los átomos y la atracción no puede llevarse a cabo.

CONCLUSIONES

Es factible instalar el proceso de biosorción en los laboratorios químicos donde los metales se encuentren en sus aguas residuales, utilizando residuales agrícolas

que abaraten el proceso por lo cual resultaría técnica, económica y ambientalmente factible.

Desde el punto de vista termodinámico el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos experimentales en el intervalo de concentraciones estudiadas, lo que ratifica el predominio de una quimisorción en mono capa.

El modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproducen los datos experimentales.

Los valores negativos de la variación de energía libre indican que el proceso de biosorción de Plomo y Cadmio con la hoja de maíz transcurre de forma espontánea, el valor negativo de la variación de entalpía de la biosorción, indica su naturaleza exotérmica.

REFERENCIAS

1. Tewaria, N.; Vasudevana, P.; Guha, B.K. Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiei*. *Biochemical Engineering Journal*. **2005**, 23,185-192.
2. Volesky, B.; Weber, J.; Park, J.M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*. **2003**, 37(2), 297-306. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00282-8](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00282-8)
3. Wasewar, K. L.; Kumar, S.; Prasad, B. Adsorption of Tin Using Granular Activated Carbon. *Journal of Environmental Protection Science*. **2009**, 3, 41-52.
4. Singh, A.; Kumar, D.; Gaur, J.P. Continuous metal removal from solution and industrial
5. Effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Res.***2012**, 46,779-788.
6. Senthil, K.; P.; Ramalingam, S.; Sathyselvalabala,V.; Kirupha,S.D.;Sivanesan, S. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*.**2011**, 266, 63-71.

Tabla 4 Parámetros Termodinámicos de la hoja de maíz

Temperatura (°C)	$\Delta G(Pb)$ (KJ/mol)	$\Delta G(Cd)$ (KJ/mol)	$\Delta H(Pb)$ (KJ/mol)	$\Delta H(Cd)$ (KJ/mol)	$\Delta S(Pb)$ (KJ/mol)	$\Delta S(Cd)$ (KJ/mol)
25	-13,2138	-5,4236	-6,9120	-0,253	0,02313	0,0162
50	-16,2052	-6,207				
65	-13,2765	-6,572				

7. Abdel-Halim, A. H.; Shehata, A. M.; El-Shahat, M. F.; Removal of lead ions from industrial waste water by different types of nature materials. *Waste Research*. **2003**, 37, 1678-1683.
8. Valderrama, C.; Arevalo, J.; Casas, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Florido, A. Modelling of the Ni (II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174, 144–150.
9. Blázquez, G.; Calero, M.; Hernáinz, F.; Tenorio, G.; Martín-Lara, M.A. Batch and continuous packed column studies of chromium (III) Biosorption by olive stone, *Environ. Prog.Sust. Energy*. **2011**, 30, 576–585.
10. SenthilKumar, P.; Ramalingam, S.; Sathyaselvabala, V.; Kirupha, S.D.; Sivanesan, S. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*. **2011**, 266, 63–71.
11. Calero de Hoces, M.; Blázquez García, G.; Gálvez, A.; Martín-Lara, M.A. Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed-bed column. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 12587–12595.
12. Vera, L.; Bermejo, D.; Uguña, M.; Garcia, N.; Flores, M. Fixed bed column modeling of lead (II) and cadmium(II) ions biosorption on sugarcane bagasse. *Environ. Eng. Res*, **2018**, 24(1), 31-37.
13. Ramos, P.L. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quim. Nova*. **2003**, 26 (6), 863–871.
14. Aloma, I.; Martín-Lara, M.A.; Rodríguez, I.L.; Blázquez, G.; Calero, C. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by biosorption of sugarcane bagasse, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, 43, 275–281.
15. Babel, S.; Kurnian, T.A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*. **2004**, 54, 951-967.
16. Valderrama, C.; Arevalo, J.; Casas, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Florido, A. Modelling of the Ni (II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174, 144–150.
17. Vera, L.; Uguña, F.; García, N.; Marittza, F. Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como bio-sorbente. *Afinidad*. **2016**, 573, 43–49.
18. Rodríguez I.; Kumar, N.; Vicente, A. Modeling of two up-flow fixed-bed columns in series for the biosorption of Cr ⁶⁺ and Ni²⁺ by sugarcane bagasse. *Desalination and Water Treatment*. **2015**, 56, 792-805.