| Determinación de la capacidad de adsorción | de Pb(II) en solución | acuosa por raíces de | Typha |
|--|-----------------------|----------------------|--------------|
| latifolia (Espadaña) | | | |

Candy Carranza, Luis Figueroa, Alejandro Hernández, Diego Hernandez y Nahúm Medellín

C. Carranza, L. Figueroa, A. Hernández, D. Hernandez y N. Medellín Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Huasteca de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Calle Romualdo del Campo No. 501, Fraccionamiento Rafael Curiel, C.P. 79060 Ciudad Valles, San Luis Potosí., México. Centro de Investigación yEstudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí San LuisPotosí, 79060, Mexico candy.carranza@uaslp.mx

M. Ramos., V.Aguilera., (eds.). Ciencias Naturales y Exactas, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2014.

Abstract

In present study a biomass derived from the root of Typha latifolia (cattail) has been investigated to remove Pb (II) from surface water samples. The effects of various parameters viz. pH biosorbent dosage, contact time and temperature on the biosorption processes were systematically studied. Experimental data were modeled by Langmuir and Freundlich isotherms. It was observed that Pb biosorption best fitted to the Freundlich isotherms.

The biomass of T. latifolia was found to be effective for the removal of Pb with 95% sorption efficiency at pH 5, and thus uptake capacity is 21.85 mg/g of biomass. The physical characterization of root of T. latifolia with scanning electron microscope (SEM) showed that the saturated surface and the root surface without saturating show no significant differences between them, which is composed of elongated, non-porous particles composed of cellulose and linked in turn by lignin. The T. latifolia biomass could be used as a low-cost biosorbent for Pb ions removal

26 Introducción

El agua es un elemento de la naturaleza, integrante de los ecosistemas naturales, fundamental para el sostenimiento y la reproducción de la vida en el planeta ya que constituye un factor indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos que la hacen posible (Monge, 2004). El agua no es sólo un elemento clave para muchos ecosistemas sino la sustancia que sostiene la vida misma. Actualmente, la provisión de agua potable y de saneamiento es un factor significativo en la salud de la población, especialmente entre la infantil. El acceso al agua potable y al saneamiento adecuado son elementos cruciales para la reducción de la mortalidad y morbilidad entre la población menor de cinco años, en la disminución tanto de la incidencia de enfermedades de transmisión hídrica como la hepatitis viral, fiebre tifoidea, cólera, disentería y otras causantes de diarrea, así como posibles afecciones resultantes del consumo de agua con componentes químicos patógenos, tales como arsénico, plomo, cadmio, nitratos o flúor (CNA, 2010).

Para la zona de la Huasteca Potosina, el agua potable y de saneamiento, son muy importantes, por el hecho de existir una estrecha relación entre el hombre y el agua, así como con varios procesos de desarrollo socioeconómicos, que a la fecha dictan la forma de percibir el agua como un don de la naturaleza y como un recurso natural casi no renovable. El agua promueve o desincentiva el crecimiento económico y el desarrollo social de cualquier región. También afecta los patrones de vida y cultura de esta región, por lo que se le reconoce como un agente preponderante en el desarrollo de las comunidades. En este sentido, el crecimiento demográfico y económico, la ausencia histórica de criterios de conservación y aprovechamiento sustentable de los recursos naturales, el crecimiento de los regímenes de demanda de agua en el ámbito regional y la contaminación del líquido han ocasionado en varios casos, principalmente en las comunidades de esta región, su escasez.

Hoy en día, encontramos que los pozos y ríos, fuentes hídricas principales, se encuentran contaminadas con grandes cantidades de elementos traza como el Pb, Cd, Cu, Zn y Fe (Wong, 2009), convirtiendo a estas aguas como el origen de innumerables malestares y enfermedades tanto para seres humanos como para animales.

Esto ha sido reportado por Dávila y Carranza (2005) en los ríos Coy, Valles y Amajac, donde se encontró que algunas especies de animales acuáticos bioacumularon elementos pesados como Pb y Cd, ya que se encontraron elevadas concentraciones de estos elementos en el agua.

En este sentido, existen varios procesos que se pueden aplicar para reducir la concentración de elementos traza en el agua como son: osmosis inversa, coagulación química, intercambio iónico sobre resinas poliméricas, precipitación química y floculación, evaporación por técnicas de desalación o destilación de efecto múltiple y adsorción sobre alúmina activada, carbón activado, carbón de hueso, entre otros. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interface. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente. Los adsorbentes más usados en orden decreciente son carbón activado, zeolitas, silica gel y alúmina activada, el carbón activado es el adsorbente más usado en el ámbito industrial, en 1974 se aplicó industrialmente por primera vez cuando carbón activado de madera se usó para decolorar jarabes en la industria azucarera en Inglaterra. También se han usado zeolitas naturales como intercambiadores iónicos en la remoción de iones amonio de aguas residuales y potables; de iones de cesio y estroncio de desechos radioactivos; y de metales pesados en aguas residuales industriales. El uso de materiales adsorbentes en diferentes aplicaciones ambientales se ha incrementado considerablemente en los últimos años. La gran mayoría de los adsorbentes actuales tienen capacidades de adsorción muy bajas por compuestos orgánicos no ionizables y sobre todo por aniones, y por esta razón, los adsorbentes actuales no se usan eficientemente en la remoción de estos compuestos en solución acuosa.

Con base en lo anterior es importante y necesario que se desarrollen nuevos materiales adsorbentes para eliminar estos compuestos presentes en solución acuosa (Leyva-Ramos, 2011). Una alternativa es el uso de plantas fitoacumuladoras como Typha latifolia. Estudios anteriores han demostrado que T. latifolia tiene la capacidad de acumular hasta 37 mg de Pb por Kg de peso (Carranza et al., 2008) y remover 7.5 ppm de Pb del suelo (Alonso et al., 2009). Por ello, el objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad de las raíces de T. latifolia en la adsorción de Plomo(II) del agua, para proponerla como un biosorbente viable y de bajo costo.

26.1 Materiales y métodos

El trabajo experimental se realizó en las instalaciones del laboratorio de Ciencias Ambientales de la carrera de Bioquímica de la UAMZH, en conjunto con el Laboratorio de Elementos Traza de la Facultad de Ciencias Químicas y el Laboratorio de Análisis de Aguas Residuales de la Facultad de Ingeniería de la UASLP, en la ciudad de San Luis Potosí, México. Se realizó una investigación de tipo experimental basada en los métodos que a continuación se describen.

Método de preparación de la raíz

Para evaluar la capacidad de la raíz de Typha latifolia en la adsorción de Pb(II), se colectaron plantas pequeñas de esta especie vegetal de una laguna temporal ubicada en el municipio de Cd. Valles, San Luis Potosí, México. La preparación de las raíces se sometieron a un proceso que consta de las siguientes etapas: a) obtención de la planta, b) aclimatación y c) tratamiento en el laboratorio.

A continuación se describen cada una de estas etapas:

Se colectaron 20 plantas de T. latifolia, mediante una recolección minuciosa de plantas con características similares como altura (entre 30 y 50 cm) y grado de robustez de su raíz y rizoma (entre 10 y 20 cm de largo por 5 cm de ancho).

Una vez colectadas las plantas, se sometieron a un proceso de aclimatación a temperatura ambiente en el vivero de la UAMZH durante 30 días aproximadamente. Durante este proceso de aclimatación, las plantas fueron provistas de nutrientes (K, P, N) y agua suficiente para promover el crecimiento de las raíces.

Una vez culminado el proceso de aclimatación, se seleccionaron plantas con mayor raíz, las plantas se lavaron con abundante agua para eliminar las impurezas, se cortaron las raíces y se volvieron a lavar utilizando agua destilada, después se introdujeron en la estufa para un secado a 70 °C por 72 horas. Posteriormente, se procedió a triturar y pulverizar las raíces con ayuda de un molino analítico. Una vez pulverizada la raíz se lavó exhaustivamente con agua desionizada y se tamizó a un tamaño de partícula promedio de 0.16 mm. Finalmente, la raíz se colocó en papel aluminio y se secó de nuevo en la estufa a 80 °C por 24 horas. El producto vegetal final se empacó y se guardó en un lugar seco y libre de humedad.

Caracterización de la raíz de T. latifolia. Análisis de la superficie del biosorbente por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de la superficie de la raíz natural de T. latifolia se examinó por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido, marca Philips, modelo XL-30-SFEG, equipado con un sistema de microanálisis Link/ISIS-OXFORD de energía dispersa (EDS). Este aditamento permitió realizar un análisis cualitativo elemental de la superficie.

La muestra para el análisis MEB se acondicionó secándola en una estufa a 70°C durante 12 horas para eliminar la humedad. La muestra de raíz se colocó uniformemente sobre una cinta de carbón adherida a un portamuestras de aluminio. Posteriormente, el portamuestras se introdujo a una cámara para recubrirla con una delgada capa de oro volatilizado al vacío, cuyo espesor es del orden de 30 nm. Este recubrimiento es con la finalidad de lograr una óptima calidad de imagen sobre todo a elevadas amplificaciones, ya que este elemento es el de mayor conductividad eléctrica con respecto a otros elementos que se utilizan habitualmente para recubrir muestras, como el carbón.

Luego, el portamuestras se ubicó dentro de la cámara del equipo donde se bombardeó con un haz de electrones de alta energía; las señales emitidas por la muestra se analizaron en diversos detectores. Los detalles de la superficie de la raíz se apreciaron con un detector de electrones secundarios.

Además, el detector de electrones retrodispersos permitió visualizar contrastes de tono gris debido a las diferentes composiciones (por diferencia de números atómicos promedio). Se considera electrones secundarios los emitidos por la muestra con una energía inferior a 50 eV, mientras que los electrones retrodispersos son los que poseen energías desde los 50 eV a la energía de los electrones primarios.

Determinación de la concentración de sitios activos

Los sitios activos de la raíz natural de T. latifolia se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (2002). Los sitios ácidos y básicos totales se neutralizaron con soluciones 0.01 N de NaOH y HNO3, respectivamente. La determinación de los sitios activos se efectuó agregando 0.5 g del adsorbente a un tubo de centrifuga de 50 mL, el cual contenía 50 mL de la solución neutralizante. El tubo se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante de 25 °C durante siete días hasta que se alcanzó el equilibrio. Durante este período, los tubos de centrifuga con el material adsorbente y la solución neutralizante se mezclaron en un agitador orbital a una velocidad de 250 rpm durante 30 minutos una vez al día. Al transcurrir los siete días, se tomó una alícuota de 40 mL y se tituló con una solución valorada de NaOH o HNO3 0.01 N, según fuera el caso. La titulación se llevó a cabo con un titulador automático, marca Mettler, modelo Toledo DL50.

Método para la obtención de datos experimentales de las isotermas de adsorción de plomo

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor de lote prosiguiendo de la manera siguiente. En un matraz volumétrico de 50 mL se preparó una solución de una concentración conocida de Pb(II) a partir de una solución patrón (1000 ppm) y se aforó con una solución amortiguadora (buffer) preparada mezclando soluciones de NaOH y HNO3. Se tomó una muestra inicial de 10 mL. Esta muestra se analizó posteriormente para corroborar la concentración inicial. Al adsorbedor de lote, se le agregó una cierta masa de raíz y 40 mL de la solución de concentración inicial conocida del metal.

El adsorbedor se introdujo en un baño de temperatura constante, y la raíz y la solución se dejaron en contacto hasta que se alcanzó el equilibrio. En experimentos previos se encontró que 7 días fue tiempo suficiente para lograr el equilibrio. Una vez al día, los adsorbedores se mezclaron en un agitador orbital a 250 rpm por 30 minutos. El pH de la solución se midió periódicamente con un potenciómetro y se mantuvo constante adicionando gotas de soluciones 0.01, 0.1 y 1 N de HNO3 y NaOH, según fuera necesario.

Los volúmenes de estas soluciones se registraron para calcular el volumen total final de la solución. Una vez que se alcanzó el equilibrio, se tomó una muestra (10 mL) y se analizó para determinar la concentración final de la solución. La masa de Pb(II) adsorbido sobre la raíz se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente de la manera siguiente:

$$q = \frac{V}{m} \left(C_0 - C_e \right) \tag{26}$$

Dónde:

Q = Masa de Pb²⁺ absorbido por unidad de masa de raíz, mg/g

 $V = Volumen de la solución de Pb^{2+}, L$

M = Masa de la raíz, g

 C_0 = Concentración inicial de Pb^{2+} , mg/L

C_e = Concentración de Pb²⁺ al equilibrio, mg/L

26.2 Resultados y discusión

Caracterización de la raíz de Typha latifolia. Análisis de la superficie del biosorbente por Microscopia Electrónica de Barrido

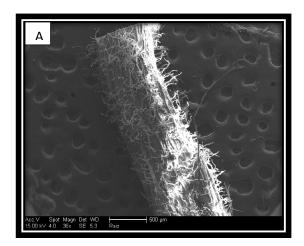
En la Figuras 1, se exhiben las fotomicrografías de fragmentos de la raíz de Typha latifolia sin saturar y saturadas con plomo, respectivamente. En general, en ambos materiales no se apreciaron diferencias significativas en la superficie y se apreció que la raíz está constituida por partículas alargadas y poco porosas. Además, se notan las fibras que corresponden a la celulosa las cuales se mantienen unidad por una sustancia que es la lignina. Esta reportado que las raíces de las plantas están principalmente constituidas por lignina, celulosa, hemiceluosa y pectinas (Ma y Wang, 2009).

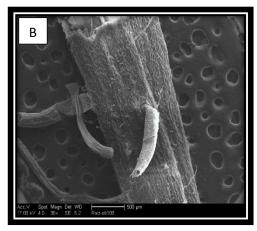
El análisis elemental de la superficie de la raíz de T. latifolia sin saturar y saturada con plomo se realizó por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersa (EDS) acoplada al MEB. El análisis reveló que la raíz de T. latifolia sin saturar está constituida principalmente por C, O, Na, Mg, Au, Cl, K y Ca. Los componentes principales de la raíz son C y O, pero también podemos encontrar la presencia de elementos como Mg, Cl, K y Ca, los cuales comprenden los macro y micronutrientes necesarios para las planta (Wightman, 2000).

La presencia del Au se debió a que la muestra de raíz se recubrió con oro previo a su análisis. Por otra parte, en los resultados del análisis de la raíz de T. latifolia saturada con plomo se encontraron elementos como C, O, Na, Mg, Au, Al, Si, Cl, K y Ca, además se determinó la presencia del Pb a los valores de energía de 2.3 kV, lo cual revela la remoción de Pb sobre la raíz.

Autores como Margalaft (1981), estudio la composición elemental de plantas como la Typha angustifolia y Typha latifolia estipulando que se hallaban compuestas por Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Zn y Cu. Al comparar este estudio con los resultados de esta investigación se aprecian cierta similitudes en la presencia de elementos como: Ca, Mg, Na y K, encontrados entre las raíces de T. latifolia estudiadas.

Figura 26 Fotomicrografía de la raíz de *T. latifolia*. A) sin saturar con plomo a 36×; B) saturada con plomo a 36×





Determinación de la concentración de sitios activos

En la Tabla 1, se presentan los resultados de la concentración de sitios activos de la raíz de T. latifolia. Los resultados muestran que la concentración de sitios ácidos y básicos de la raíz de T. latifolia es de 0.37 y 0.12 meq/g, respectivamente. Es importante mencionar que en la literatura no se encontró reportado las concentraciones de sitios ácidos y básicos para este tipo de material y dado los resultados obtenidos se presume que la raíz tiene carácter ácido ya que presenta una mayor concentración de sitios ácidos.

Tabla 26 Datos experimentales para calcular la concentración final y la concentración de sitios activos

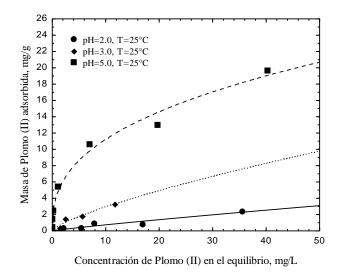
| Sitios | m | C_{T} | V_{T} | $V_{\rm m}$ | C_{in} | V_{in} | C_{fn} | Csa |
|---------|--------|---------|------------------|-------------|----------|----------|-------------------|---------|
| | (g) | (eq/L) | (L) | (L) | (eq/L) | (L) | (eq/L) | (meq/g) |
| Ácidos | 0.5003 | 0.010 | 0.025 | 0.040 | 0.010 | 0.050 | 0.00625 | 0.37 |
| Básicos | 0.5007 | 0.010 | 0.035 | 0.040 | 0.010 | 0.050 | 0.00875 | 0.12 |

Método para la obtención de datos experimentales de las isotermas de adsorción de plomo

El pH de la solución es probablemente el factor más importante en la adsorción de iones en solución acuosa sobre sólidos porosos. El pH influye considerablemente en el equilibrio de adsorción ya que la carga de la superficie del adsorbente y las especies o complejos iónicos que forma el adsorbato son función del pH (Leyva, 2007). El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de plomo en solución acuosa sobre la raíz de T. latifolia se investigó determinando las isotermas de adsorción a pH de 2, 3 y 5.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción del plomo en solución acuosa sobre la raíz de T. latifolia se muestran en la Figuras 2. Las líneas de las Figuras representan los modelos de isotermas que mejor ajustaron los datos experimentales.

Grafico 26 Isotermas de adsorción de Pb(II) en solución acuosa sobre raíz de Typha latifolia a distintos valores de pH y T=25 °C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich



En la Figura 27.1 se muestra el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la raíz de T. latifolia, y se puede apreciar que el pH afecta significativamente la capacidad de adsorción. Los resultados revelaron que la máxima capacidad de adsorción ocurre a pH 5, y disminuye al disminuirse de 5 a 3 y de 3 a 2. Por otro lado, los promedios de las capacidades de adsorción de la raíz de Typha fueron de 0.96, 1.72 y 7.74 mg/g a pH de 2, 3 y 5, respectivamente. Esto es un claro indicio que la capacidad de adsorción mostrada por la raíz de Typha latifolia aumenta considerablemente al incrementar el pH.

Es importante mencionar que durante la adsorción del Pb(II), el pH de la solución siempre se mantenía variable durante el progreso de adsorción, y para mantenerlo constante fue necesario adicionar soluciones 0.1 y 0.01 N de NaOH o HNO3. En los experimentos realizados a pH de 5 a temperaturas de 15, 25 y 35 °C (Datos no presentados), la solución varió considerablemente aumentando con los días hasta llegar al equilibrio. Por otro lado, en los experimentos realizados a pH de 2 y 3, el pH de la solución casi no varió. Esto podría indicar que los iones H+ de la superficie de la raíz se transfirieron a la solución y los cationes Pb2+ en solución se difundieron a la superficie de la raíz de Typha. En otras, palabras el Pb(II) se adsorbió por intercambio iónico.

26.3 Conclusiones

El análisis por microscopía electrónica de barrido reveló que la superficie de la raíz de T. latifolia, sin saturar y saturada, está constituida por partículas alargadas y poco porosas, compuestas por celulosa y unidas por lignina.

La concentración de sitios ácidos y básicos de la raíz de T. latifolia es de 0.37 y 0.12 meq/g, respectivamente, por lo que se considera que la raíz posee carácter ligeramente ácido ya que presenta una mayor concentración de sitios ácidos.

El estudio del efecto del pH y la temperatura en la isoterma de adsorción de Pb(II) sobre la raíz de T. latifolia reveló que la capacidad de este biosorbente para remover plomo es considerablemente dependiente del pH y de la temperatura de la solución, aumentando al incrementar el pH y la temperatura.La mayor cantidad de masa adsorbida de Pb(II) con el biosorbente fue de 21.85 mg/g a pH=5

26.4 Agradecimientos

El trabajo fue apoyado por el PROMEP y FAI a través del proyecto PROMEP/103.5/12/3953, PROMEP.UASLP PTC-374, C13-FAI-03-25.25

26.5 Referencias

Alonso Castro A.J., Carranza Álvarez, C., Alfaro De la Torre, M.C., Chávez Guerrero, L., García De la Cruz, R.F. (2009). Removal and accumulation of cadmium and lead by Typha latifolia exposed to single and mixed metal solutions. Arch Environ Contam Toxicol, 57: p. 688-696.

Böehm, H.P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon, 40: p. 145-149.

Carranza Álvarez, C., Alonso Castro, A.J., Alfaro de la Torre, M.C., García de la Cruz, R.F. (2008). Accumulation and distribution of heavy metals in Scirpus americanus and Typha latifolia from an artificial lagoon in San Luis Potosí, México, Water Air and Soil Pollution. 188: p. 297-309.

CNA (Comisión Nacional del Agua) (2010). Estadísticas del agua en México, edición 2010. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, p. 193.

Dávila Santos, M.; Carranza Álvarez, C.; Alfaro de la Torre, M.C.; Acosta Rodríguez, I; González Zurita, J. (2005). Estudio preliminar de cyprinidae (peces) y bufo (anfibios) como monitores de contaminación por metales pesados en ríos de la Huasteca Potosina. Facud. Ciencias Químicas, UASLP. Universidad Autónoma de Aguascalientes.

Leyva Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase liquida. En Moreno Pijaran, J.C. (Ed.): Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones. Ediciones Uniandes, Bogota, Colombia, p. 155-211.

Leyva Ramos, R. (2011). Capítulo 3. Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido. En tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas, Editoras: Marta I. Litter, Ana María Sancha, Ana María Ingallinella, CYTED, p. 43-55.

Ma, X., Wang, C. (2009). Impacts of the physiochemical properties of chlorinated solvents on the sorption of trichloroethylene to the roots of Typha latifolia. Environ. Pollut., 157: p. 1019–1023.

Margalef Mir, R. (1981). Distribución de los macrófitos de las aguas dulces y salobres del E y NE de España y dependencia de la composición química del medio. Departamento de Botánica de la Facultad de Biología de la Universidad de Barcelona e Instituto Botánico. España, p. 59

Wightman, K.E. (2000). Prácticas adecuadas para los viveros forestales. Guía Práctica para los Viveros Comunitarios. Centro Internacional para Investigación en Agroforestería. Nairobi, Kenya, p. 66-71.