

Artículo original de Investigación

Biosorción de zinc, cadmio y plomo con cápsulas de *Jatropha curcas*

Carrillo-González, Rogelio^{1*}, González-Chávez Ma. del Carmen A.¹

¹Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Carretera México-Texcoco km 36.5, Texcoco, México. C.P. 56230.

*Autor de correspondencia: carmeng@colpos.mx

Resumen

Los desechos y esquilmos agrícolas pueden ser usados como biosorbentes de elementos potencialmente tóxicos (EPT), sin embargo, es necesario evaluar la eficiencia y estabilidad de la sorción. En este estudio se evaluó la adsorción y desorción de Zn, Cd y Pb en mesocarpio seco de semillas (cápsulas) de *Jatropha curcas* L. También se estudió la cinética de desorción de los elementos, para lo cual se hicieron experimentos de equilibrio y se comparó el ajuste a las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y Toth. La sorción de Zn, Cd y Pb se ajustó al modelo de Freundlich. Se observó histéresis durante la desorción, pues se desorbió menos de 3% de los elementos adsorbidos al usar CaCl_2 0.01 M como solución electrolítica. Se desorbió hasta 8% de Zn y Pb; y más de 15% de cadmio adsorbido usando solución de HCl. El modelo de pseudo-segundo orden describe apropiadamente la cinética de desorción de los elementos. De esto se concluye que la regeneración del bioadsorbente sería costosa, debido a que la desorción de Zn y Pb fue baja; en contraste con lo observado con Cd; no obstante, su uso para adsorber EPT de agua contaminada resultaría factible y de bajo costo, además se usarían las cápsulas de *J. curcas*. Su aplicación para adsorber PTE de suelos y residuos contaminados debería también investigarse.

Palabras clave: *isotermas, elementos potencialmente tóxicos, cinética de desorción.*

Abstract

Residues from agriculture are useful as biosorbents of potentially toxic elements (PTE); however their sorption efficiency and stability need evaluation. The objectives of this research were: 1) evaluate adsorption and desorption of Zn, Cd and Pb from dry mesocarp of seeds (capsules) of *Jatropha curcas* L. 2) Study desorption kinetics of these PTE through equilibrium experiments. 3) Compare adsorption isotherms adjustment to Langmuir, Freundlich, Temkin and Toth models. Sorption of Zn, Cd and Pb adjusted to Freundlich model. Hysteresis during desorption was observed. Less than 3% of these PTE were desorbed when using CaCl_2 0.01 M as electrolytic solution. However, higher desorption, Zn and Pb (8%) and Cd (15%), was observed when HCl was used. Kinetic desorption of these PTE is appropriately described by pseudo-second order model. It results feasible and low cost

©The Author(s) 2015. This article is published with open access by Sociedad Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal.

effective the use of capsules of *J. curcas* to adsorb PTE from polluted water; which represents a utility for this agricultural residue. However, regeneration of this bioadsorbent may have higher cost because low desorption of Zn and Cd was observed. The sorption capacity in soils and residues polluted with PTE should be analyzed.

Keywords: *Adsorption isotherms, potentially toxic elements, desorption kinetics.*

1. Introducción

Las actividades industrial, minera, agrícola, entre otras liberan al ambiente gran cantidad de contaminantes del agua, sedimentos y suelo (Nagajyoti *et al.*, 2010), como Cd, Cu, Cr, Pb, Zn que son elementos potencialmente tóxicos (EPT). Estos elementos se pueden acumular en los organismos vivos (Karadede y Ünlü, 2000) y cuando sus concentraciones alcanzan niveles tóxicos pueden causar daños fisiológicos y estructurales en sus tejidos (Giller *et al.*, 1998). En el suelo, los EPT afectan la población microbiana nativa, disminuyen la fertilidad del suelo e intervienen en los ciclos de C, P y N (Giller *et al.*, 1998). Los suelos agrícolas contaminados pueden producir bienes que llevan EPT y ser una vía de introducción a la cadena trófica del hombre (Nicholson *et al.*, 2003). Las formas tóxicas de los EPT son los iones libres, en contraste las formas unidas a ligandos orgánicos e inorgánicos son menos tóxicas para los organismos (Violante *et al.*, 2010).

Una forma de reducir la toxicidad es disminuir su biodisponibilidad en la solución del suelo: atrapando los iones en estructuras estables o formando asociaciones poco solubles o difíciles de romper por los organismos (Alvarez-Ayuso *et al.*, 2003). La remoción de iones metálicos de los efluentes es uno de los principales desafíos a enfrentar, ya que los procedimientos convencionales no son económicos (particularmente cuando la concentración de EPT es baja) y generan

sedimentos tóxicos (Ahluwalia y Goyal, 2007, Krishnani *et al.*, 2008). La técnica más comúnmente usada para remoción de iones involucra la neutralización y la precipitación con hidróxidos, osmosis reversa, intercambio de iones o electrodiálisis (Krishnani *et al.*, 2008). Uno de las principales limitantes es el confinamiento de los materiales que contienen los metales. Por lo que es necesario encontrar procedimientos de bajo impacto ecológico y económico (Ayyappan *et al.*, 2005), para su manejo sustentable. El proceso de biosorción se induce cuando se usan materiales orgánicos vivos o muertos para la captura de iones o moléculas en su superficie (Wang y Chen, 2009) y concentrarlos a través de mecanismos como la adsorción o intercambio de iones (Volensky, 1990). Se ha planteado que la remoción de EPT por medio de reacciones como la adsorción sobre materiales orgánicos o inorgánicos es una alternativa eficiente, económica y útil para descontaminar agua o estabilizar iones en el suelo (Zaggout *et al.*, 2006). Ésta depende de la afinidad entre bioadsorbente y sorbato (Volesky, 2007). Por esto se han probado distintos materiales como biosorbentes, desde bacterias, algas, hongos, levaduras, hasta residuos de cosecha o materiales secundarios de productos agrícolas (Wang y Chen, 2009). La biomasa de microorganismos es usualmente eficiente con intervalo de capacidades de 5 a 641 mg g⁻¹ para Pb, Zn, Cd, Cr, Cu y Ni (Ahluwalia y Goyal, 2007). Estos materiales suelen ser económicos y altamente disponibles en

zonas donde son subproductos de alguna actividad productiva. La utilización de materiales adsorbentes convencionales como las resinas puede resultar difícil, debido a los altos costos asociados a su adquisición y operación (Kobyta *et al.*, 2005) o bien puede diferir el problema de toxicidad, cuando el proceso es lentamente reversible. A diferencia de las resinas de intercambio, los biosorbentes contienen una variedad de sitios funcionales para la adsorción como los grupos sulfato, fosfato, thioéster, fenol, amino, sulfhidrico, imidazol o carboxílico, que participan como sitios de enlace (Volensky, 1990). Estos tienen alta afinidad por los EPT para formar complejos metálicos o quelatos (Wang y Chen, 2009). Los mecanismos incluyen: quimio-adsorción, adsorción física, difusión a través de poros e intercambio iónico o formación de complejos en la superficie (Aspé *et al.*, 2012). Debido a la complejidad de la adsorción y desorción con estos materiales es necesario, que antes de proponer su uso como procedimiento de estabilización, se evalúe la eficiencia de remoción de materiales y la reversibilidad del proceso. La biosorción de los ETP puede ser muy útil para reducir su concentración, pero la desorción del adsorbente nos proporciona información sobre la posibilidad de liberación a través del tiempo más aún la transferencia de masa durante la desorción en función del tiempo es importante (Ayyappan *et al.*, 2005) para decidir si el proceso es técnicamente factible, por ello los estudios de desorción y de cinética de liberación deben considerarse.

Las ventajas principales de estos procedimientos sobre los métodos de tratamiento convencionales incluyen: su bajo costo, alta eficiencia (Volesky, 2007), minimización de lodos residuales, la probabilidad de regenerarlos y reusarlos, así como posibilidad de recuperación del

metal, cuando ésta sea económicamente costeable. Los materiales celulósicos de desechos agrícolas son una fuente abundante para biosorbentes de EPT (Sud *et al.*, 2008). *Jatropha curcas* es un cultivo emergente por el uso potencial de su semilla para obtener aceite para la producción de biodiesel. El aceite se considera una fuente renovable de materia prima. Su producción tiene además varios subproductos como la biomasa, los lodos, la torta de la extracción y las cápsulas de las semillas. Estos materiales frecuentemente son acumulados a cielo abierto, donde su degradación puede contribuir con gases de efecto invernadero; a veces son tirados a los cauces de los ríos; a los cuales contaminan. Su uso como medio para reciclar nutrientes no es muy recomendado debido a la alta relación C/N de 40 – 70 (Mkoma y Mabiki, 2012). El volumen de estos subproductos puede aumentar si la producción de aceite se incrementa sin un plan integral de uso (Azam *et al.*, 2005), derivando en un problema ambiental.

En este trabajo se parte de la hipótesis de que los subproductos se pueden usar para reciclar elementos después de su compostaje o como materia prima de otros procesos como la biosorción y así reducir su impacto en el ambiente. El objetivo del trabajo fue evaluar, en sistemas controlados, la capacidad de adsorción, desorción y cinética de liberación de Cd, Pb y Zn en cascarilla de *J. curcas*.

2. Materiales y métodos

La cascarilla de *J. curcas* se lavó con detergente libre de fosfatos (Extran a 2%), se enjuagó con agua corriente, tres veces con agua destilada y desionizada, para remover polvo y partículas. Se secó en horno de aire forzado, pulverizó y tamizó en la malla 60 (250 µm). Para preparar las

soluciones se utilizaron reactivos grado analítico: ZnSO₄·7H₂O, 3CdSO₄·8H₂O y Pb(NO₃)₂ como fuentes de zinc, cadmio y plomo, respectivamente. Los ensayos de equilibrio, se hicieron en tubos polipropileno de alta densidad de 100 mL, con tres repeticiones por tratamiento. Se aplicaron concentraciones de 50, 100, 200, 400, 800, 1000, 2000, 4000, 8000, 10000 y 20000 mg L⁻¹ de cada EPT al adsorbente (0.50 g), en solución electrolítica 10 mM de CaCl₂. La relación adsorbente/solución fue de 1/40; es decir, 0.5 g de cascarilla se mezclaron con 20 mL de solución. Las muestras se equilibraron en un agitador oscilatorio durante 2 h, para asegurar las condiciones de equilibrio; después se centrifugaron y filtraron con papel de poro fino (8 µm). Al sobrenadante filtrado se le ajustó el pH a 2 con ácido clorhídrico para evitar precipitación de EPT. Posteriormente, la concentración en el equilibrio se cuantificó con un espectrómetro de absorción atómica con la técnica de flama (Perkin Elmer).

El porcentaje de adsorción de cada EPT se determinó mediante la ecuación 1.

$$\%q = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

La cantidad de EPT adsorbido (q_e) por unidad de masa de adsorbente en mg g⁻¹ se calculó con base en la ecuación 2.

$$q_e = \frac{(C_f - C_i)}{m} \times m \quad \dots\dots\dots(2)$$

En donde C_i y C_f son las concentraciones inicial y en equilibrio del EPT (mg L⁻¹), v es el volumen de la solución del EPT (L) y m es el peso del adsorbente (g).

2.1. Isotermas de adsorción

Para examinar la relación entre la cantidad adsorbida del metal por unidad de material (q_e) y su concentración en la solución en equilibrio (C_e) y describirlo con una ecuación se emplearon los modelos de las

isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir, Toth y Dubinin-Radushkevich (Ho y Ofomaja, 20006) y Temkin (Temkin y Pyzhev, 1940).

La isoterma de Langmuir considerando monocapa de adsorción se expresa como sigue:

$$q_e = \frac{K_a Q_m C_a}{1 + K C_a} \quad \dots\dots\dots(3)$$

Donde C_e es la concentración en la solución de equilibrio (mg L⁻¹), q_e es la cantidad de iones adsorbidos por unidad de masa (mg g⁻¹); K_a es la contante de adsorción al equilibrio, Q_m es la adsorción máxima.

La isoterma de Freundlich se basa en la adsorción sobre una superficie heterogénea, puede ser derivada asumiendo una disminución logaritmica en la entalpia de la adsorción con el incremento de la fracción de sitios ocupados por el adsorbato. La expresión es:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots(4)$$

Donde C_e es la concentración en la solución de equilibrio (mg L⁻¹), K_f es la constante de adsorción de Freundlich y $1/n$ es el exponente.

La isoterma de Temkin asume que la reducción del calor de adsorción es lineal

$$q = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(a_{Te} C_f) \quad \dots\dots\dots(5)$$

Donde: C_f es la concentración en la solución de equilibrio (mg L⁻¹); a_{Te} es la constante de equilibrio de la isoterma (L g⁻¹), b_{Te} es la contante de Temkin, relacionada con el calor de sorción (J mol⁻¹); R es la constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T es temperatura absoluta (K).

El modelo de Toth (Toth 1941) es otra ecuación empírica derivada de la isoterma de Langmuir y es útil para describir la adsorción sobre superficies heterogéneas, porque satisface los sitios de alta y baja energía. La ecuación es la siguiente:

$$q = \frac{q_m C_e}{(k_{Te} + C_e)^n} \dots\dots\dots(6)$$

Donde: C_e es la concentración en la solución de equilibrio (mg L^{-1}), q_m es la adsorción máxima (mg g^{-1}), k_{Te} es la constante de la ecuación (mmol L^{-1}), el exponente es n , con los siguientes límites $0 > n < 1$.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (Ho y Ofomaja, 2006) es otra ecuación que se ha usado para ajustar los datos de la adsorción en sustratos, en los cuales la estructura porosa del material se refleja en la tendencia de la adsorción:

$$E = \dots\dots\dots(7)$$

La energía de Polanyi se calcula con la ecuación:

$$q_e = q_D \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots\dots\dots(8)$$

La energía de la adsorción se calcula con la ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta_D}} \dots\dots\dots(9)$$

Donde: C_e es la concentración en la solución de equilibrio (mg L^{-1}); R es la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es temperatura absoluta (K), B_D es la constante relacionada con el calor de sorción (J mol^{-1}); q_e es la cantidad del adsorbato en el adsorbente al equilibrio (mmol g^{-1}), q_D es la capacidad de saturación teórica de la isoterma (mg g^{-1}), K es la constante de la isoterma ($\text{mol}^2 \text{ k}^{-1} \text{ J}^{-2}$).

2.2. Desorción

La cinética de desorción de Zn y Pb se evaluó a partir de las concentraciones iniciales de 2000 (D_1), 8000 (D_2), 10000 (D_3) y 20000 (D_4) mg L^{-1} , usando extracción secuencial. Para las concentraciones D_1 , D_2 y D_4 la desorción se hizo agregando 20 mL de agua, en cada fase de equilibrio. Mientras que para D_3 la desorción se determinó usando con 20 mL de solución de HCl 0.1 M, como solución

de equilibrio. Para determinar la desorción de Cd se usaron los tratamientos con concentraciones iniciales de 2000, 4000, 8000 y 20000 mg L^{-1} ; en C_3 se realizó con HCl 0.1 M. En extracciones secuenciales, a cada paso del equilibrio, la solución se agitó durante 2 h, posteriormente se centrifugó, filtró y determinó la concentración del EPT en el sobrenadante. El porcentaje de EPT adsorbido remanente (E%) se calculó mediante la ecuación 10.

$$E\% = \frac{(q_0 - q_t)}{q_0} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

En donde q_0 es la cantidad inicial del metal adsorbido al inicio del equilibrio (mg g^{-1}) y q_t es el EPT adsorbido remanente al tiempo t en cada paso de equilibrio (Wang y Chen, 2009). Si se asume que la concentración en solución es la desorbida del adsorbente se puede calcular la tasa de desorción con algunas de las ecuaciones propuestas.

Lagergren propuso el modelo empírico más simple para describir la cinética de la adsorción denominado de pseudo-primer orden (Buasri *et al.*, 2012), el cual se asoció con la adsorción sobre sitios de un tipo, controlado por las reacciones de superficie la cual se expresa así:

$$\frac{dq}{dt} = [K_1(q_e - q_t)] \dots\dots\dots(11)$$

Integrando dentro de los límites $q=0$ a $t=0$ y $q=q_t$ a $t=t$ la expresión cambia:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots\dots\dots(12)$$

Donde K_1 = la tasa de reacción (min^{-1}), q_e y q_t = adsorción al equilibrio y al tiempo t . La expresión linear de la ecuación es:

$$q_e = q_t - \left(\frac{1}{K_2} \right) \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \dots\dots\dots(13)$$

Para obtener los parametros se grafica q_e vs q_e/C_e .

De acuerdo con Ho y McKay (1998) el modelo de pseudo-segundo orden se propuso para describir la adsorción de dos tipos y se puede expresar como:

$$\frac{d_t q}{d t} = k(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(14)$$

Donde: k es la constante de desorción ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e es la cantidad desorbida del EPT al inicio (mg g^{-1}) y q_t es la cantidad de iones adsorbidos (mg g^{-1}) al tiempo t . Reordenando las variables:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k \dots\dots\dots(15)$$

Integrando dentro de los límites $q=0$ a $t=0$ y $q=q_t$ a $t=t$ y cuando t se aproxima a 0. La forma lineal de esta ecuación es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \dots\dots\dots(16)$$

En donde K_2 es una constante de pseudo-segundo orden ($\text{g mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e y q_t representan el EPT adsorbido en el equilibrio y al tiempo t (mg g^{-1}). Las constantes de esta ecuación se pueden calcular graficando t/q_t vs t .

El modelo de Elovich fue propuesto por Roginsky y Zeldovich bajo la siguiente expresión:

$$\frac{d q}{d t} = \alpha e^{-\beta q_t} \dots\dots\dots(17)$$

La forma lineal es

Donde: q_i = capacidad de adsorción inicial (mg/g), α = adsorción inicial y β = constante de desorción (g mg^{-1}).

La prueba de la bondad de ajuste de las ecuaciones para describir la adsorción o la cinética se basaron en los valores de R^2 y la suma de mínimos cuadrados (SMC).

3. Resultados y discusión

La adsorción de los elementos varió dependiendo del EPT y de su concentración en equilibrio, como se observa en los cambios de pendiente de las curvas. Esto aparentemente se debe a que la superficie específica cambia con la concentración (Bhatti *et al.*, 2009); los sitios de adsorción se saturan (Kumar *et al.*, 2012) y la tasa de adsorción varía. Se

atribuye la retención de iones sobre la superficie y sus poros o cavidades, debido a la formación de complejos en los componentes de la biomasa (Zaggout *et al.*, 2006).

La adsorción se modificó al incrementar la concentración inicial del EPT en solución. Para el Cd el porcentaje de remoción osciló de 87% a 92% en los primeros 2000 mg L^{-1} en equilibrio, después disminuyó a 78%. Durante el incremento de la concentración de Pb, el porcentaje de adsorción varió de 99% a 95%. El porcentaje removido de Zn varió de 93% a 85%, encontrándose un efecto de saturación de la superficie. Además, no solo se observó adsorción, sino también otros procesos que ocurren al mismo tiempo conforme se incrementa la concentración del elemento, esto implica una reducción de la pendiente (tasa de adsorción), por los procesos involucrados; conforme la concentración inicial aumenta los sitios activos sobre al adsorbente se llenan (Ayyappan *et al.*, 2005). La cantidad máxima de adsorción varió de 600 a 700 mg g^{-1} . El pH de la solución en equilibrio disminuyó de 8.4 a 6.4 conforme se incrementó la concentración de la solución en equilibrio, lo que implica que durante la adsorción se presentó desplazamiento de iones hidronio de la superficie adsorbente. La adsorción ocurrió desde el primer contacto con la solución de equilibrio, lo que sugiere que el intercambio de iones y la quimio sorción son los mecanismos involucrados en el proceso. Pues la formación de complejos orgánicos, que es dependiente del grado de descomposición del material adsorbente, no contribuyó fuertemente; ya que la cascarilla de *Jatropha* usada no estaba en proceso de compostaje. Raize *et al.* (2004) observaron que los mecanismos de retención varían de un EPT a otro. Los autores mencionan que el principal mecanismo de secuestro de Cd en la superficie de algas es por quelación,

mientras que para Pb predominó el intercambio de iones, quelación, reducción y precipitación sobre la pared celular. Se muestran desvíos en la tendencia tal vez resultado de procesos químicos involucrados en la sorción, como la adsorción, quimiosorción y la adsorción física que ocurren simultáneamente. El cambio de la pendiente de las curvas entre 200 y 1000 mg L⁻¹, más evidente en el Pb, se puede deber al cambio de la superficie de reacción. Pero según Kratochvil y

Volesky (1988) estas irregularidades en la sorción, en suelos, se pueden explicar en términos de la competencia por los sitios de unión y otras interacciones entre iones. No obstante, se puede esperar una fuerte interacción química entre las moléculas del sorbente y el sortivo. Para Pb, posiblemente se forme más de una capa y se debe describir en función de capas múltiples de adsorción dependiendo de la naturaleza del material.

Tabla 1. Parámetros de las isotermas de adsorción de zinc, cadmio y plomo en cascarilla de *J. curcas*.

Freundlich		Langmuir		Temkin		Toth		Dubinín-R	
Cadmio									
K _f	0.659	K _L	0.097	a _{Te}	0.038	K _{Th}	170.00	E	2.23
1/n	0.860	q _{máx}	0.670	b _{Te}	0.090	q _{máx}	830.30	q _D	1.304
R ²	0.943	R ²	0.529	R ²	0.708	R ²	0.304	R ²	0.816
						t	0750		
Plomo									
K _f	0.967	K _L	0.078	a _{Te}	0.719	K _{Th}	185	E	2.568
1/n	0.807	q _{máx}	16.863	b _{Te}	0.03	q _{máx}	650	q _D	0-350
R ²	0.859	R ²	0.668	R ²	0.619	R ²	0.960	R ²	0.849
						t	0.87		
Zinc									
K _f	1.111	K _L	0.097	a _{Te}	0.038	K _{Th}	170	E	2.316
1/n	0.856	q _{máx}	0.670	b _{Te}	0.090	q _{máx}	830	q _D	2.225
R ²	0.958	R ²	0.529	R ²	0.708	R ²	0.304	R ²	0.780
						t	0.90		

K_f en L mg⁻¹; q_{máx} en mg g⁻¹; K_{Th} en L mg⁻¹; a_{Te} en L mg⁻¹; b_{Te} en mg g⁻¹; E= potencial de Polanyi en kJ m⁻¹; q_D en mg g⁻¹,

3.1 Isotermas de adsorción de cadmio

La adsorción de Cd sobre cascarilla de *Jatropha* se ajustó relativamente bien a la ecuación de Freundlich con $R^2 = 0.659$ y $SMC = 74432$, aunque los cambios en la tasa de adsorción (pendiente) causaron la principal divergencia, esto fue más notable al aumentar la concentración del Cd (Tabla 1). El ajuste a la ecuación de Toth fue bueno con $SMC = 40397$, aunque el valor de R^2 fue bajo 0.304. En contraste, no se pudo ajustar a las ecuaciones de Langmuir (lineal inversa), Temkin, ni a la propuesta por Toth. A bajas concentraciones de Pb aplicado ($< 400 \text{ mg L}^{-1}$) la adsorción seguía una tendencia que cambió al incrementar la concentración en equilibrio. (Fig. 1a). El ajuste a la ecuación de Dubinin fue errático; ya que con este modelo se obtienen valores de adsorción muy bajos. La máxima adsorción de Cd observada fue de 633 mg g^{-1} . Krishnani *et al.* (2008) reportó 14.4 mg g^{-1} de Cd, adsorbidos sobre cascarilla de arroz. Ding *et al.* (2012) obtuvieron, con paja de arroz una capacidad de biosorción de $8\text{-}13 \text{ mg g}^{-1}$, removiendo en promedio 80% del elemento de la solución en equilibrio. Estos autores observaron que la cantidad de Cd adsorbido se incrementa con el aumento de concentración y se torna asintótica a una concentración en equilibrio de 100 mg L^{-1} . Los intervalos de acumulación de Cd en diferentes biosorbentes oscila de 11 a 285 mg g^{-1} (Farhan *et al.*, 2013); mientras que en el presente trabajo a esa concentración se obtuvo una adsorción de 35 mg g^{-1} , tres veces mayor, pero la curva no se tornó asintótica; lo que sugiere que la saturación no ha ocurrido. Con la ecuación de Dubinin-Radushkevich no se pudo describir la adsorción de Cd ni de los otros elementos.

3.2. Isotermas de adsorción de plomo

El modelo de Freundlich fue el que mejor se ajustó para describir la sorción de Pb, con $R^2 = 0.859$ y $SMC = 0157$, seguida de la isoterma de Toth con $R^2 = 0.906$ y $SMC = 95453$. Se observaron dos puntos de inflexión en la adsorción de Pb a las concentraciones de equilibrio de 29 y 280 mg L^{-1} , aparentemente debido a cambio en la superficie de adsorción (Fig. 1b). Estos puntos divergen del ajuste a las ecuaciones de adsorción empíricas de Langmuir ni Temkin. La pendiente de la isoterma de adsorción fue alta al principio, pero cambio al variar la concentración. La rápida adsorción se puede explicar por la captura pasiva, a través de adsorción física o el intercambio iónico superficial del biosorbente (Ting *et al.*, 1989). El modelo de Freundlich asume que no hay asociación de moléculas después de su adsorción, tampoco admite fenómenos de saturación. Pero sugiere, la formación multicapa del EPT en el biosorbente. La isoterma de Dubinin-Radushkevich no describió apropiadamente la adsorción de Pb.

Arica *et al.* (2003) reportaron que biomasa de *Phanerochaete chrysosporium*, inmovilizada en alginato tuvo $q_{\text{máx}}$ de 395 mg g^{-1} . Puesto que el fenómeno de adsorción característico tiende a lograr el equilibrio instantáneo, muchos desechos agrícolas actúan como agentes naturales del intercambio de iones (Randall *et al.*, 1978), como ocurre con la cascarilla de arroz. Krishnani *et al.*, (2008) reportaron 54 mg g^{-1} de Pb adsorbidos, el intervalo de adsorción máxima reportada para varios adsorbentes es de 0.6 a 209 mg g^{-1} (Farhan *et al.*, 2013).

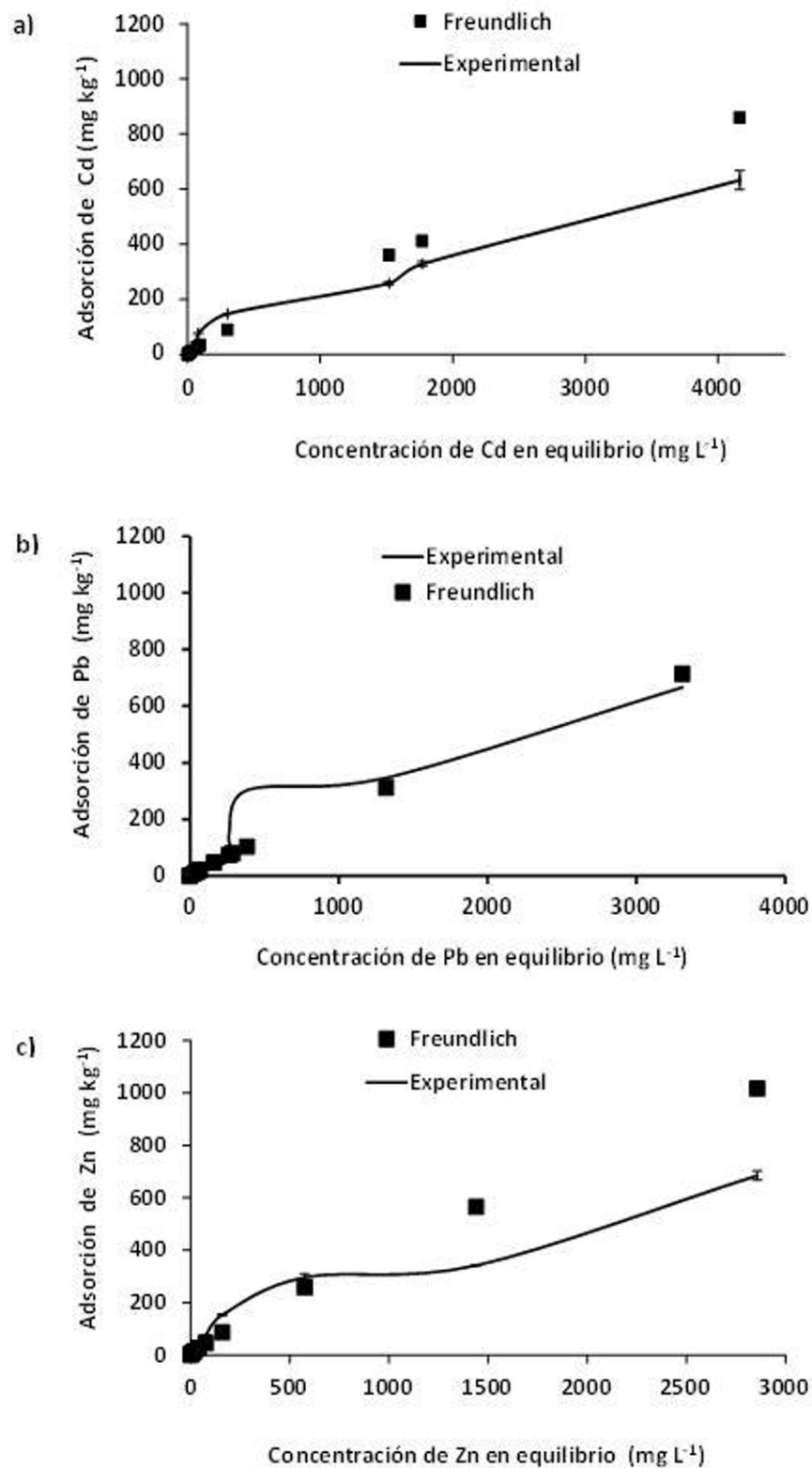


Figura 1. Isotermas de adsorción de a) cadmio, b) plomo y c) zinc en cascarilla de *J. curcas*.

3.3 Isotermas de sorción de zinc

De las ecuaciones usadas para describir la adsorción la que mejor aproximación tuvo fue la isoterma de Langmuir con $R^2=0.822$ y $SMC=26842$; Freundlich con R^2 de 0.958 y $SMC=166259$. Lo que coincide con lo observado por Mohammad *et al.*

(2010) quienes usaron carbon obtenido de residuos de *Jatropha*. La ecuaciones de Temkin y Toth no describen bien la tendencia de la adsorción con R^2 de 0.742 y 0.458. En contraste la ecuación de Dubinin-Radushkevich no describió apropiadamente la adsorción de Zn.

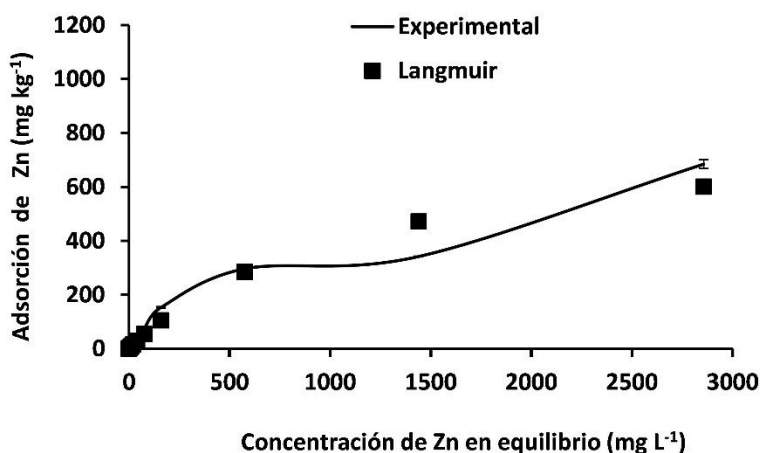


Figura 2. Ajuste de la adsorción de zinc a la ecuación de Langmuir

La variación en la adsorción en función de la concentración es muy importante para el ajuste a alguna de las ecuaciones usadas, lo cual depende de la naturaleza del bioadsorbente. Buasri *et al.*, (2012) encontraron que el modelo de Temkin es el que mejor describe al proceso de biosorción de Zn en residuos de maíz. El resultado muestra información de la dependencia lineal del calor de adsorción en las superficies del biosorbente. Nasemejad *et al.* (2005) Observó alta retención de Zn por residuos de zanahoria. La biosorción de Zn se ha descrito con el modelo de Langmuir en diversos materiales como corteza de *Azadirachta indica* (King *et al.*, 2008), residuos de zanahoria (Nasemejad *et al.*, 2005), quitosan (Chen *et al.*, 2011) y hojas de *Moringa oleifera* (Kumar *et al.*, 2012). La adsorción máxima calculada con la ecuación de Langmuir fue 833 mg g^{-1} , que es superior a la que reportó Chen *et al.*,

(2011) para quitosan. En un estudio con residuos de *Jatropha* carbonizados por pirolisis, Mohammad *et al.* (2010) observaron una adsorción máxima de 6 mg g^{-1} , en partículas de $300 \mu\text{m}$. En cascarilla de arroz, la cantidad adsorbida fue similar (7.47 mg g^{-1} ; Krishnani *et al.*, 2008).

3.4. Ensayos de desorción de zinc, cadmio y plomo

Respecto a la desorción de Cd, Pb y Zn como indicador de la disponibilidad de los EPT adsorbidos en función del tiempo; así como de la posibilidad de regeneración y reuso del material. Cuando se usó CaCl_2 como electrolito, se observó que la mayor desorción de Cd, Pb y Zn (Fig. 3) durante 200 min, fue de 2%, lo cual implica una fuerte retención por el adsorbente. Pero, después de los 400 min, la tasa de liberación se redujo obteniendo una curva asintótica. Pero con la solución de ácido clorhídrico (1 mM) la desorción de Cd y

Zn fue de hasta 4% y hasta 15% de Pb. Un porcentaje similar de desorción de Pb fue

reportado por Ayyappan *et al.*, (2005) en residuos agrícolas.

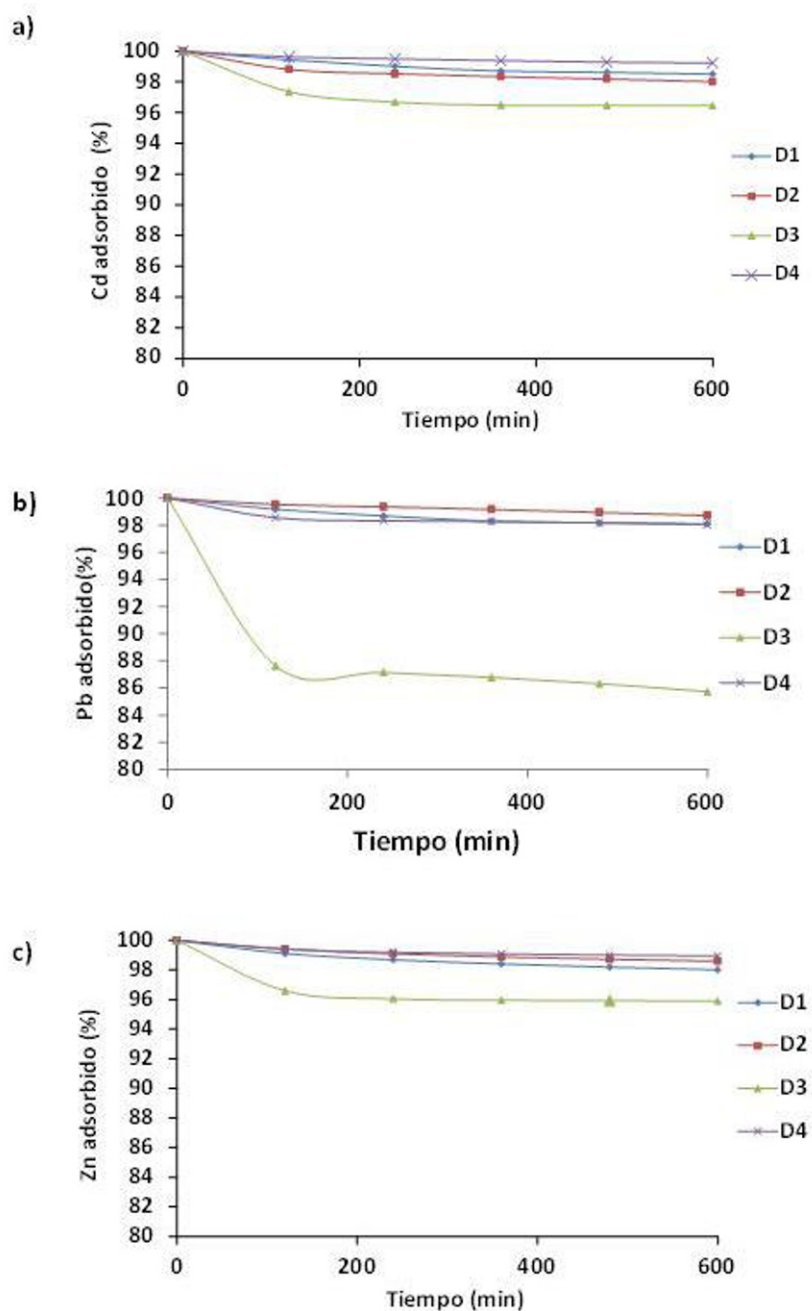


Figura 3. Cinética de desorción de **a)** cadmio, **b)** plomo y **c)** zinc en *J. curcas*. Para zinc y plomo, las concentraciones iniciales expuestas fueron: D1=2000, D2=8000, D3=10000, D4=20000 mg L⁻¹. Para cadmio, las concentraciones iniciales expuestas fueron: D1=2000, D2=4000, D3=8000, D4=20000 mg L⁻¹

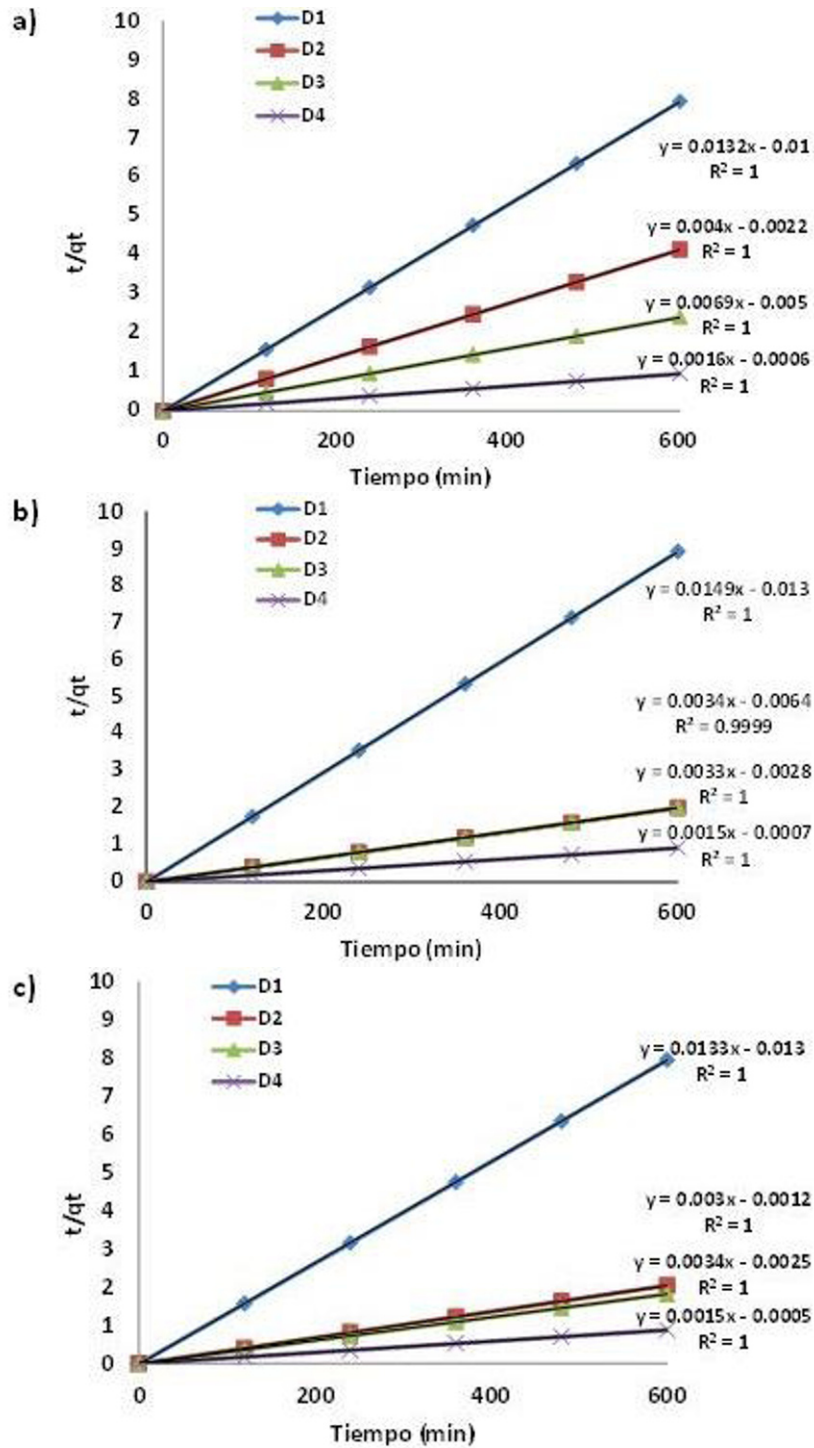


Figura 4. Ajuste de la cinética de desorción de Cd, Pb y Zn a la ecuación de pseudo segundo orden. Para zinc y plomo, las concentraciones iniciales expuestas fueron: D1=2000, D2=8000, D3=10000, D4=20000 mg L⁻¹. Para cadmio, las concentraciones iniciales expuestas fueron: D1=2000, D2=4000, D3=8000, D4=20000 mg L⁻¹

3.5. Modelos cinéticos de desorción

El modelo de pseudo-primer orden no describió apropiadamente la desorción, tampoco lo hizo el modelo de Elovich. Pero la ecuación de pseudo-segundo orden describió mejor la desorción de Zn, Cd, Pb en la cascarilla de *Jatrofa* ($R^2=1.0$) (Fig. 4). Este modelo asume que la proporción de los sitios de adsorción ocupados es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados (Ho, 2006). De esta manera, se obtiene que la desorción de los EPT pueda ser debida a quimisorción. Este modelo también fue útil para describir la adsorción de Cu en fibra de palma kernel (Ho y Ofomaja, 2006).

4. Conclusiones

La sorción de Zn, Cd y Pb por cascarilla de *J. curcas* se ajustó al modelo de Freundlich, asumiendo la formación de múltiples capas. La cascarilla adsorbe los EPT evaluados, todos con capacidades de adsorción mayores de 600 mg g^{-1} . Las diferencias entre biosorciones son debido a las características del EPT y del bioadsorbente, como: estructura, grupos funcionales y área superficial, así como también a las relaciones adsorbente/solución utilizados. La cascarilla de *Jatropha* no desorbe más de 2% de Zn, Cd y Pb en condiciones acuosas. Para el caso de la extracción con ácido, a los 600 minutos se logró desorber hasta 4% de Zn y Pb; mientras que para Cd se desorbió más de 15%. El modelo de pseudo-segundo orden describe de manera certera la desorción de Zn Cd y Pb en la cascarilla de *Jatropha*. Los resultados muestran que la cascarilla de *Jatropha* es útil como adsorbente para limpieza de aguas contaminadas, pero su regeneración como adsorbente es ineficiente. Es necesario evaluar sus posibilidades de uso

en el suelo para adsorber EPT, así como su posible escalamiento.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el fideicomiso CP a través del proyecto: La micorriza arbuscular en la producción de *Jatropha curcas* L., planta de interés energético. Se agradece a la Dra. Silvia Evangelista Lozano del CEPROBI-IPN por proporcionar la cascarilla de *Jatropha curcas*.

Open Access: This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0) which permits any use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and the source are credited.

6. Referencias

- Ahluwalia, S.S., Goyal, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 98:2243-2257.
- Alvarez Ayuso, E., Garcia A., Sánchez, A. 2003. Palygorkite as a feasible amendment to stabilize heavy metals polluted soils. *Environ. Poll.* 125:337-344.
- Arıca, Y.M., Arpa, C., Ergenea, A., Bayramoglu, G., Genc, O. 2003. Calcium alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Carbohydr. Polym.* 52:167-174.
- Aspé, E., Roeckel, M., Fernández, K. 2012. Use of biomass for the removal of heavy metals at low concentrations from freshwater for

- Chilean Atlantic salmon farms. *Aquacult. Eng.* 49:1-9.
- Ayyappan, R., Carmalin, A., Swaminatham, K., Sandhya, S. 2005. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process Biochem.* 40:1293-1299.
- Azam, M.M., Waris, A., Nahar, N.M. 2005. Prospects and potential of FAME of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. *Biomass Bioenerg.* 29:293-302.
- Bhatti, N.H., Khalid, R., Hanif, A.M. 2009. Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated *Rosa gruss* an teplitz (red rose) distillation sludge. *Chem. Eng. J.* 148:434-443.
- Buasri, A., Chaikut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., Panphrom, S. 2012. Equilibrium and kinetic studies of biosorption of Zn(II) ions from wastewater using modified corn cob. *APCBEE Procedia* 3:60-64.
- Chakravarty, P., Sama, N.S., Sama H. P. 2010. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of *Areca catechu*. *Chem. Engin. J.* 162:949-955.
- Chen, C.Y., Yang, C.Y., Chen, A.H. 2011. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions by cross-linked metal-imprinted chitosans with epichlorohydrin. *J. Environ. Manage.* 92:796-802.
- Ding, Y., Jing D., Gong, H., Zhou, L., Yang, X. 2012. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresour. Technol.* 114:20-25.
- Farhan, A.M., Al-Dujaili, A.H., Awwad, A.M. 2013. Equilibrium and kinetic studies of cadmium (II) and lead (II) ions biosorption onto *Ficus carcia* leaves. *Int. J. Ind. Chem.* 4:1-8.
- Feng, N., Gio, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mat.* 185:49-54.
- Giller, K.E. 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. *Soil Biol. Biochem.* 30:1389-1414.
- Ho, Y.S., Mckay, G. 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70:115-124.
- Ho, Y.S., Ofomaja, A.E. 2006. Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fiber. *J. Hazard. Mat.* 137:1796-1802.
- Ho, Y.S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* B136:681-689.
- Karadede, H., Ünlü, E. 2000. Concentration of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatür Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere* 41:1371-1676.
- King, P., Anuradh, K., Lahari, B.S., Kumar, P.Y., Prasad, V.S.R.K.. 2008. Biosorption of zinc from aqueous solution using *Azadirachta indica* bark: Equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 152:324-329.
- Koby, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M. 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96:1518-1521.
- Kratochvil, D., Volesky, B. 1988. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol.* 16:291-300.
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V.M. 2008. Biosorption mechanism of

- nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mat.* 153:1222-1234.
- Kumar, D.H.R., Seshaiyah, K., Reddy, A.V.R., Lee, S.M. 2012. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohyd. Polym.* 88:1077-1086.
- Mkoma, S.L., Mabiki, F.P. 2012. *Jatropha* as energy potential biofuel in Tanzania. *Int. J. Environ. Sci.* 2:1553-1564.
- Mohammad, M., Maitra, S., Ahmad, N., Bustam, A., Sen, T.K., Dutta, B.K. 2010. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *J. Hazard. Mater.* 179:363-372.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Creekanth, T.V.M. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8:199-216.
- Nasrmejad, B., Esslam Zadeh, T., Bonakdar Pour, B., Esmail Bygi, M., Zamani, A. 2005. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process. Biochem.* 40:1319-1322.
- Nicholson, F.A., Smith, R.S., Alloway, B.J., Carlton Smith, C., Chambers, B.J. 2003. An inventory of heavy metals input to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Total Environ.* 311:205-219.
- Oliveria, W.E., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Rocha, S.D. 2008. Untreated coffee husk as biosorbents for heavy metals from aqueous solutions. *J. Hazard. Mat.* 152:1073-1081.
- Raize, O., Argaman, Y., Yannai, S. 2004. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnol. Bioeng.* 87:451-458.
- Randall, J.M., Hautala, E., McDonald, G. 1978. Binding of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.* 22:379-389.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *Bioresour. Technol.* 99:6017-6027.
- Temkin, M. I., Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim.* 12:327-356.
- Ting, Y.P., Prince, I.G., Lawson, F. 1991. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation. *Biotechnol. Bioeng.* 37:445-454.
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil Sci. Plant. Nutr.* 10:268-292.
- Volesky, B. 1990. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: Volesky, B. (Ed). *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press. Boca Raton, Fl. pp 7-44.
- Volesky, B. 2007. Biosorption and me. *Water Res.* 47:4017-4029.
- Wang, J., Chen C. 2009. Biosorbents for removal heavy metals and their future. *Biotech. Adv.* 27:195-226.
- Zaggout, F.R., Al-Sabu, M.M., El-Ghoti, T. 2006. Removal of cadmium (II) ions from aqueous solution by *Tamarix gallica* leaves. *J. Environ. Eng. Sci.* 6:5-6.