

Contact Time and pH of the Granadilla Skin (*Passiflora ligularis* L.) in the Zinc Biosorption in the Contaminated Waters of the Rio Grande

Salas-Horna, G., Br.¹, Effio-Quezada, W., MSc.²

¹Ingeniería Ambiental, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú. yerallmr@hotmail.com

²Docente Ingeniería Ambiental, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú. wilberto.effio@upn.edu.pe

Abstract– The purpose of this research was to evaluate the influence of contact time and pH on zinc biosorption of contaminated waters of the Rio Grande - Quiruvilca, using granadilla husks. Contaminated water was initially characterized by flame-type atomic absorption spectrophotometry, obtaining an initial concentration of 238.48 mg / L of zinc. The treatment was carried out at different times and pH, in order to determine the influence of said factors on zinc adsorption. At a pH 10 and a time of 24 minutes a final concentration of 0.09 mg / L was determined. The efficiency obtained is 99.96%, with an absorption capacity of 119.20 mg / g. The equilibrium data are properly adjusted to the Langmuir isotherm, so the zinc absorption kinetics that best suits the second order pseudo model.

Keywords– Isotherm, Biosorption, granadilla skin, zinc.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.163>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Tiempo de Contacto y pH de la Cascara de Granadilla (*Passiflora ligularis* L.) en la Biosorción de Zinc en Aguas Contaminadas del Rio Grande

Salas-Horna, G., Br.¹, Effio-Quezada, W., MSc.²

¹Ingeniería Ambiental, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú. veral_mr@hotmail.com

²Docente Ingeniería Ambiental, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú. wilberto.effio@upn.edu.pe

Resumen– La presente investigación tuvo como objetivo evaluar la influencia del tiempo de contacto y el pH en la biosorción de zinc, de aguas contaminadas del río Grande – Quiruvilca, utilizando cascaras de granadilla. El agua contaminada fue caracterizada inicialmente por espectrofotometría de absorción atómica tipo llama, obteniendo una concentración inicial de 238,48 mg/L de zinc. Se realizó el tratamiento a diferentes tiempos y pH, con el fin de determinar la influencia de dichos factores en la adsorción de zinc. A un pH 10 y un tiempo de 24 minutos se determinó una concentración final de 0.09 mg/L. La eficiencia obtenida es de un 99.96 %, con una capacidad de absorción de 119.20 mg/g. Los datos de equilibrio se ajustan adecuadamente a la isoterma de Langmuir, por lo cual la cinética de absorción de zinc que mejor se adecua es el modelo de pseudo segundo orden.

Palabras clave– Isoterma, Biosorción, Cascara de Granadilla, Zinc.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua debido a las actividades naturales y antropogénicas es un tema de mayor preocupación a nivel mundial, los contaminantes generados a partir de las industrias se clasifican generalmente en contaminantes orgánica e inorgánica [1]. Estos contaminantes son metales pesados como Pb, Zn, Cu, Cd y Ni son tóxicos y no biodegradables; por lo tanto, se considera peligrosa la contaminación para el medio ambiente y la salud pública [2]. Los metales pesados contaminan el medio ambiente, que se generan en diversas industrias, tales como chapado metálico, galvanoplastia, la minería, la cerámica, las baterías, la fabricación de pigmentos [3, 4].

En el Perú, la minería artesanal se mantiene como producción significativa, principalmente la de oro. En la época colonial, el departamento de Puno fue uno de los primeros que comenzó la explotación de yacimientos mineros [5]. En la región La Libertad se encuentra ubicada la Sociedad Minera Quiruvilca Inversiones S.A.C. dedicada a la extracción polimetálica, como cobre, plomo, plata y zinc [6], la cual tuvo problemas que originaron la clausura y

abandono del campamento minero, afectando a la economía de la zona y sus pobladores que trabajaban en la empresa. La minería artesanal toma una gran importancia en el desarrollo para los pobladores, pero también afecta de igual manera al medio ambiente como el agua, suelo y aire. Tanto la minería industrial como artesanal contaminan los ríos de la sierra Libertena, por lo cual debe ser de vital importancia el estudio y conservación del ambiente acuático. Diversos reportes indican que las aguas del río Grande, ubicado en el distrito de Quiruvilca, discurren los contaminantes de la actividad minera, contaminando dichas aguas con diversos metales, se demuestra que dichas aguas presentan elevadas concentraciones de metales como zinc, superando los estándares de calidad ambiental del agua en los ríos, que puede llegar a ser tóxico y generar efectos en el funcionamiento de los ecosistemas y en la salud de las personas [7].

El metal zinc se puede encontrar en las descargas de aguas residuales del drenaje ácido de las minas, en el lixiviado de las plantas de galvanización, como minerales naturales y en las descargas de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. El zinc no es biodegradable y viaja además en la cadena alimentaria a través de la bioacumulación. Por lo tanto, existe un interés significativo con respecto al tratamiento de zinc en dichas aguas de la zona [8]. La utilización del zinc en la minería es muy común en los procesos de flotación, en colaboración con otros reactivos químicos, para la separación de minerales, entre ellos tenemos: el sulfato de zinc, polvo de zinc y el sulfato de cobre. Los dos primeros reactivos se utilizan como flotador de cobre y plomo, además como depresor de impurezas, por otro lado, el último reactivo químico se usa como separador de minerales como plata, zinc y plomo [9]. Por lo tanto, las altas concentraciones de zinc afectan a la salud de las personas generando irritabilidad, rigidez muscular, pérdida de apetito y náuseas, vértigo, falta de armonía y arteriosclerosis [10]; además, el zinc se asocia con la enfermedad “Fiebre del metal de humos”, diarrea, depresión, letargo y signos neurológicos como convulsiones y ataxia [11].

Diversas investigaciones describen que las cascaras de frutas son utilizadas como biomasa en el tratamiento de aguas, como lo menciona la referencia [12], la cual

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.163>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

determino la capacidad máxima de adsorción de zinc, a condiciones de pH óptimo, tamaño de partícula y tiempo de contacto, utilizando cascaras de Durian. Las hojas de la planta *Tectona grandis*, se utiliza como biomasa en estudios cinéticos de adsorción de zinc, demostrando que en los primeros minutos de tiempo de contacto el proceso de adsorción es muy elevada, equilibrándose y llegando a una saturación a 180 minutos [8].

La planta de granadilla (*Passiflora ligularis L.*) crece muy fácilmente en países de América Latina [13], está compuesta por exocarpio, mesocarpio y endocarpio [14]. Las cascaras de la planta presenta pectina, que es un carbohidrato soluble en agua y tiene funciones adsorbentes dentro de la planta, por lo cual puede ser utilizados en el tratamiento de aguas [15].

El propósito de la presente investigación es estudiar la adsorción de zinc de aguas contaminadas, empleando un bioadsorbente a partir de cascaras de *Passiflora ligularis L.* Se evaluó la influencia del tiempo de contacto y el pH de la cáscara de granadilla en la biosorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca, utilizando espectrofotometría de absorción atómica llama.

II. MATERIALES Y METODOS

A. Ubicación y recolección de la muestra de agua

Se realizó la recolección de las muestras (punto blanco y muestreo), en el distrito de Quiruvilca, provincia de Santiago de Chuco, departamento de La Libertad, en las vertientes del flanco oeste de la cordillera occidental de los andes entre los 3600 y 4000 msnm, se procedió al registro de la georreferenciación e identificación del punto de monitoreo.

Se ubicó tres puntos de muestreo dentro del río, tomando una alícuota de 1 litro, se adicionó HNO₃ al 65 % como preservante. La muestra se etiquetó y fue conducida a laboratorio según el protocolo de monitoreo vigente.

TABLA 1
PUNTOS DE MUESTREO GEORREFERENCIADO

Parámetro	Punto de muestreo	Ubicaciones coordenadas	Ubicación UTM Modelo WG84
Concentración de zinc (mg/L)	P0 / P1	Longitud: -78.3095338 Latitud: -7.9553778	E: 796624.90 N: 9119670.78 Zona: 17 Hemisferio: S

B. Caracterización de la muestra

Se utilizó el protocolo nacional para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales de la Autoridad Nacional del Agua (ANA), tomando en cuenta los parámetros de campo como temperatura y pH, posteriormente se realizó el análisis de la muestra en el laboratorio mediante espectrofotometría de absorción atómica, del laboratorio de Análisis Instrumental de la

carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad Privada del Norte.

C. Preparación de Biomasa a partir de Cascaras de Granadilla

Se utilizó 0,5 kg de cáscara de granadilla madura, luego se lavó con abundante agua destilada, se cortó en trozos y se colocó en un recipiente de aluminio en estufa a una temperatura de 80°C por un tiempo de 5 horas. Posteriormente se procedió a moler y luego tamizar en una malla estándar N° 18. Se guardó la cáscara molida en bolsas ziploc debidamente rotulada.

D. Obtención de la curva de calibración de zinc

Se preparó 3 estándares de calibración de (0,5, 1 y 2 ppm de Zn), a través de un estándar de 1000 ppm de zinc, además se utilizó la fórmula de diluciones para preparar los estándares de calibración en fioles de 50 ml aforadas con agua destilada. Posteriormente se obtuvo la curva de calibración.

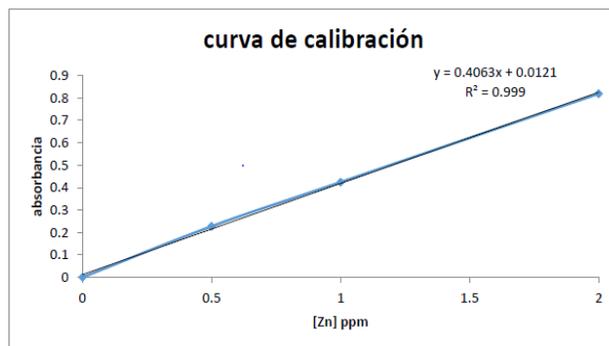


Fig. 1 Curva de calibración de espectrofotómetro de absorción atómica

E. Análisis de adsorción de zinc en aguas de Río Grande

Se utilizó muestra de agua del Río Grande, la cual se aforó a 250 mL en un vaso de precipitación., se ajustó el pH de cada solución a 6, 8 y 10 con NaOH a 2N. Se pesó 0,5 g de cáscara de granadilla en una luna de reloj y se agregó al vaso de precipitación y se colocó en un agitador magnético a 200 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente se tomó una alícuota de 10mL por cada réplica en tubos de ensayo rotulados según los tiempos de extracción en el diseño experimental. Se centrifugó para poder obtener sólo el líquido de la solución sin ningún sólido (cáscara de granadilla). Finalmente se cuantificó las concentraciones de Zinc en el espectrofotómetro de absorción atómica.

F. Obtención de isotermas

Se utilizó los datos de las concentraciones de zinc para realizar los cálculos correspondientes de las Isotermas de Freundlich y Langmuir, de esta forma se determina la capacidad de adsorción máxima de zinc, dependiendo del coeficiente de correlación más cercano a 1.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados presentados del análisis de zinc a diferentes pH (6, 8 y 10), demuestran que la capacidad de absorción es de 93,70 mg/g, 117,89 mg/g y 119,20 mg/g respectivamente, lo que difiere de otras investigaciones en la cual la máxima capacidad de adsorción es de 43,5 mg/g a pH 6, esto puede deberse a que el hidróxido de zinc insoluble empieza a precipitar, por la tanto la tasa de capacidad de adsorción disminuye [8].

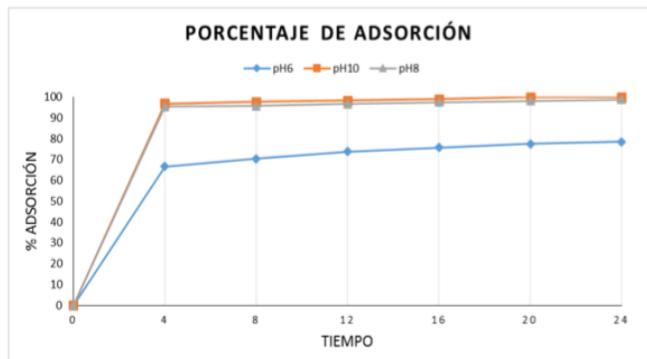


Fig. 2 Porcentaje de adsorción a diferentes pH (6, 8 y 10), con tiempos de 4, 8, 12, 16, 20 y 24 minutos

En la figura 2 se observa que el mayor porcentaje de adsorción de 99.96 % de eficiencia se evidencia a pH 10, debido a que remueve gran cantidad del contaminante en la solución, obteniendo una concentración final de 0.009 mg/L. De esta manera cumple con los parámetros de la normativa vigente de los estándares de calidad ambiental, que para dichos tipos de aguas es de 0.12 mg/L; por lo que se considera un proceso eficiente.

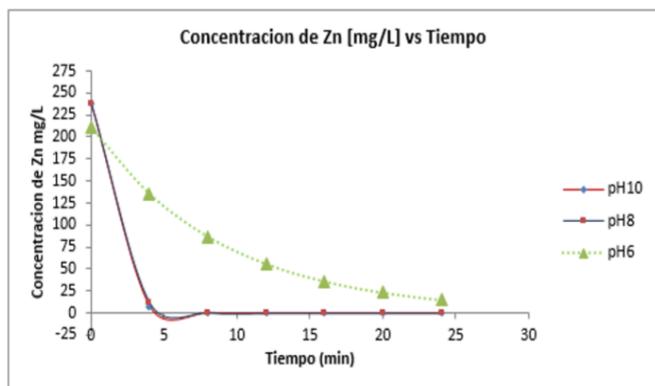


Fig. 3 Comportamiento cinético de la concentración de zinc adsorbido en cascaras de granadilla a pH 6, 8 y 10, con tiempos de 4, 8, 12, 16, 20 y 24 minutos

En la figura 3 se determina claramente que a medida que el tiempo (minutos) avanza, la concentración de zinc en la solución analizada va disminuyendo, debido a la adsorción, estos estudios cinéticos son primordiales para determinar la velocidad con el que ocurre el proceso de

adsorción del zinc, desde una concentración inicial hasta una concentración final de zinc, que es adsorbido por la cascara de granadilla (*Passiflora ligularis L.*); lo que se evidencia en la tabla 2, que la mayor velocidad de adsorción de zinc es a pH 10.

TABLA 2
VELOCIDAD DE ADSORCIÓN A DIFERENTES pH

pH	Dosis de biomasa (g)	A	K	V _o
6	0,5	237.98	0.11	26.18
8	0,5	238.5	0.7452	117.73
10	0,5	238.5	0.859	204.87

En el modelamiento cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de zinc a distintos pH, se observa mejor el ajuste a pH 10, la cual se muestra en la figura 4; demostrando que a los primeros minutos del proceso se visualiza la mayor acumulación de zinc, del mismo modo los datos experimentales tienen un crecimiento exponencial. El comportamiento de adsorción de zinc, en los primeros 4 minutos es muy alta, posteriormente la reacción procede a una velocidad más lenta hasta llegar al punto de equilibrio. Dichos resultados se asemejan a diversas investigaciones en donde consideran dos etapas distintas de adsorción, una fase relativamente rápida en los primeros 5 minutos, seguida por una más lenta hasta llegar al estado de equilibrio. Además, explica el proceso con el número de sitio activo en un sistema es fijo y cada sitio activo puede adsorber sólo un ion en una monocapa. [8, 16]; por lo tanto, la monocapa es una película monomolecular de la adsorción de un sistema sólido-líquido es un proceso común (ya que demasiados contaminantes se hallan en la solución). Esto se debe a que el solvente permita intervenir en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) disputando con el o los solutos por habitar los centros activos del adsorbente [17].

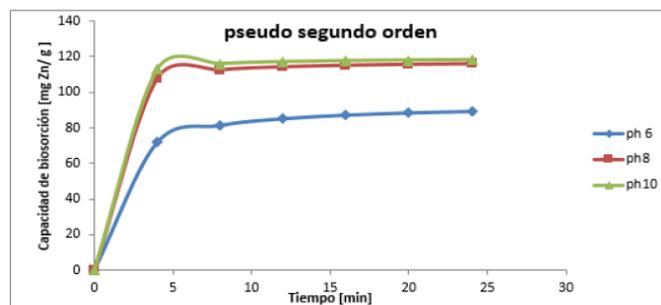


Fig. 4 Cinética de adsorción de zinc en cascaras de granadilla (*Passiflora ligularis L.*), a diferentes tiempos en minutos.

En el cálculo de ecuaciones de isothermas de Freundlich y Langmuir (Tabla 3), se evidencia que la mayor capacidad de absorción es a pH 10, por lo que la mejor isoterma que se adapta a la naturaleza de los datos es Langmuir, por tener un alto coeficiente de determinación de $R^2 = 0.9999$ cercano a 1 (Tabla 4), además la capacidad de adsorción del soluto 119.20 mg/g. Otras investigaciones nombran que los valores

Se agradece particularmente a la Universidad Privada del Norte Sede Trujillo, por brindar las instalaciones y laboratorio para el desarrollo de la presente investigación.

REFERENCIAS

[1] Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review, *Journal Environmental Chemical Engineering*. 2017; 5:2782-2799.

[2] Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. 2007; 98:2243–2257.

[3] Iqbal, M. & Edyvean, R. G. J. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Mineral engineering*. 2004; 17:217–223.

[4] Puranik, P.R. & Paknikar, K.M. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovorticillium cinnamomeum* waste biomass, *Journal of Biotechnology*. 1997; 55:113–124.

[5] Kuramoto, J. La minería artesanal e informal en el Perú. Lima: Mining, Minerals and Sustainable Development. 2001.

[6] Huaman, J. Evaluación de ampliación de explotación zona norte Quiruvilca. (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de Ingeniería, Perú. 2010.

[7] Kuramoto, J. y Glave, M. Minería, minerales y desarrollo sustentable en Perú. Minería, minerales y desarrollo sustentable. London: CIIPMA; IDRC; IIED. 2002, pp. 529-591.

[8] Kumar, Y., King, P., & Prasad, V.S.K.R. Zinc biosorption on *Tectona grandis* L.f. leaves biomass: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2006; 124:63-70.

[9] Zinsa. Minería. Recuperado de <https://www.zinsa.net/es/aplicaciones/mineria>.

[10] Sellaoui, L., Depci, T., Kul, A.R., Knani, S. & Lamine, A.B. A new statistical physics model to interpret the binary adsorption isotherms of lead and zinc on activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 214:220–230.

[11] Malamis, S. & Katsou, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms, *Journal of hazardous materials*. 2013; 252:428–461.

[12] Ngabura, M., Hussain, S., Ghani, W., Jami, M. & Tan, Y. Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018; 6:2528–2539.

[13] Leal F. Fruits of Tropical and Subtropical Origin: Composition, Properties, Uses. Florida, USA: Florida Science Source. 1990

[14] Villamizar, F. La granadilla, su caracterización física y comportamiento post cosecha, ingeniería e Investigación, Universidad Nacional Bogotá. 1992; 813:14-23.

[15] Chacin, J., Marin, M., & D'Addosio, R. Evaluación del contenido de pectina en diferentes genotipos de guayaba de la zona sur del lago de Maracaibo. *Multiciencias*. 2010; 10:7-12.

[16] Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., & Toma, O. Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety And Environmental Protection*. 2015; 94:18-28.

[17] Giles, C.H., Smith, D., & Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974; 47:755-765.

[18] King, P., Rakesh, N., Lahari, S., Kumar, Y., & Prasad, V. Biosorption of zinc onto *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 144:181-187.

[19] Farooq, U., Kozinski, J., Khan, M., & Athar, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*. 2010; 101(14):5043-5053.

del coeficiente de determinación (R) debe de ser cerca a 1; por lo cual indican que el modelo de Langmuir describe mejor la adsorción de Zn en sus procesos [16, 18]. La buena correlación de los datos experimentales con el modelo de Langmuir indica que la mayoría de los iones Zn se absorben en la monocapa y que la adsorción desempeña un papel importante en el mecanismo de biosorción. Por lo que se confirma que los resultados en Langmuir, es por una adsorción química precisa y que forma monocapas e involucra fuerzas mucho más fuertes que la absorción física, además todos los sitios de adsorción son equivalentes y la adsorción en sitios activos es independiente por lo cual se forma la monocapa [19].

TABLA 3
CALCULOS DE ECUACIONES DE ISOTERMAS DE FREUNDLICH Y LANGUMIER

pH	ce ppm	qe mg/g	Langumir	Freundlich	
			Ce/qe	LN CE	LN QE
6	51.07	93.7	0.54504	3.93319724	4.54009819
8	2.69	117.89	0.02282	0.98954119	4.76975199
10	0.09	119.2	0.00076	-2.40794561	4.78080275

TABLA 4
MODELO DE LANGUMIER

Metal	Modelo de Langumir	R ²	Langumir	
			Q max. (mg/g)	b (L/g)
Zinc	Ce/qe = 0.0104 Ce – 0.0026	0.9999	119.20	0.0000270

Un punto muy importante para el análisis estadístico de los resultados consiste en comprobar que los datos conserven una distribución normal, por lo que la prueba estadística es análisis de varianza (ANOVA) el cual reporta que los valores p con un nivel de confianza de 95% prueban la significancia estadística de cada uno de los factores debido al que valor p < 0,05 esto refleja la adsorción de zinc se ve influencia por el tiempo de contacto y pH.

IV. CONCLUSIONES

Se concluye que el tiempo de contacto y el pH en el tratamiento de cascara de granadilla influye en el proceso de biosorción en aguas contaminadas del Río Grande, disminuyendo la concentración de zinc. Se determinó que la relación óptima entre el pH y el tiempo, es a pH 10 y 24 minutos, con una capacidad máxima de adsorción de 119,20 mg/g de zinc. Se comprobó que la capacidad de adsorción en los diferentes pH de 6, 8 y 10; fueron de 93,70 mg/g, 117,89 mg/g y 119,20 mg/g respectivamente, en condiciones, dosis de biomasa de 0.5 gramos, 200 rpm, 0,25 L de solución a temperatura de 26 °C. Se determino que la isoterma de Langmuir es la más adecuada para el proceso de adsorción de zinc con un coeficiente de correlación de 0,999 cercano a 1.