

EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE Zn^{2+} Y Cd^{2+} A PARTIR DE SOLUCIONES UNITARIAS Y BINARIAS POR RAÍCES DE *Eichhornia crassipes* Y *Typha latifolia*

EVALUATION OF ADSORPTION KINETIC OF Zn^{2+} AND Cd^{2+} BY ROOTS OF *Eichhornia crassipes* AND *Typha latifolia* FROM UNITARY AND BINARY SOLUTION

Carolina Martínez¹, Luz M. Torres¹, Ramón F. García de la Cruz²

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, (1) Laboratorio de Electroquímica, (2) Laboratorio de Bioquímica Vegetal, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P. – México
(e-mail: luzmaria@uaslp.mx)

Recibido: 21/08/2012 - Evaluado: 18/10/2012 - Aceptado: 15/11/2012

RESUMEN

En este trabajo se realizó el modelado de la cinética de adsorción de Zn^{2+} y Cd^{2+} en raíces de *Typha latifolia* (junco) y *Eichhornia crassipes* (jacinto). El estudio se realizó empleando soluciones conteniendo uno o ambos iones. Los experimentos se realizaron usando electrodos de pasta de carbón modificados con las raíces. El modelo que mejor describe la cinética de ambos iones en las dos raíces es el de pseudo segundo orden. También se determinó que ambos iones se acumulan más rápido y en mayor cantidad en *Eichhornia crassipes*. En efecto, de acuerdo a las titulaciones potenciométricas y los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier, la cantidad de sitios de adsorción es mayor en esta raíz. Así mismo se mostró que ambas raíces acumulan más Cd^{2+} que Zn^{2+} , y que cuando la adsorción se hace a partir de una mezcla el Cd^{2+} , inhibe la acumulación de Zn^{2+} .

ABSTRACT

In this work, the kinetic modeling of adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} in roots of *Typha latifolia* (cattail) and *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) were evaluated. The study was done using solutions containing one or both ions. The experiments were performed using carbon paste electrodes modified with the roots. The model that best describes the kinetics of both ions in the two roots is the pseudo second order's one. We also determined that both ions accumulate faster and in greater amounts on *Eichhornia crassipes*. Indeed, according to potentiometric titration and infrared spectra Fourier transformation, the number of adsorption sites is higher in this root. In the same manner, it was shown that both roots accumulate more Cd^{2+} than Zn^{2+} , and when the adsorption is made from a mixture, cadmium inhibits the accumulation of zinc.

Palabras clave: adsorción; biomasa; electroquímica; electrodo de pasta de carbón modificado
Keywords: adsorption; biomass; electrochemistry; modified carbon paste electrode

INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados es un problema que afecta a todo ser vivo debido a su toxicidad ya que causan efectos dañinos sobre la flora y fauna, pudiendo llegar en última instancia al hombre, adicionalmente los metales pesados no son ni química ni biológicamente biodegradables (Hawkes, 1997). Entre los metales más tóxicos se encuentran el zinc y el cadmio (ATSDR, 2007), el primero es un elemento esencial en cantidades traza para el desarrollo de cualquier forma de vida, sin embargo a altas concentraciones es tóxico (Luna *et al.*, 2010). Este metal se incorpora al ambiente por medio de los drenajes de las minas, aguas residuales domésticas e industriales, la corrosión de aleaciones de zinc y superficies galvánicas (Beena *et al.* 2010). En tanto que el cadmio se produce en las industrias del electroplatinado, en la elaboración de pigmentos, plásticos y baterías entre otras (Tsezos, 2001).

Hasta ahora se han desarrollado diferentes métodos de remoción de metales pesados, encontrando que el uso de plantas acuáticas es una opción de bajo costo y fácil de operar (Cruz *et al.*, 2004). Entre las plantas estudiadas se hallan las raíces de plantas acuáticas como la *Eichhornia crassipes* (Jacinto) y *Typha latifolia* (espadaña o junco), las cuales remueven metales pesados, ya sea vivas (colectadas de sitios contaminados) (Hadada *et al.*, 2011; Akinbileab & Yusoffa, 2012; Carranza-Alvarez *et al.*, 2008; Alonso-Castro *et al.*, 2009); o bien usándolas como bioadsorbentes cuando están secas y molidas (Lin *et al.*, 2012; Low *et al.*, 1995; Mahamadi & Nharingo, 2010; Mishra & Triphaty, 2009; Módenes *et al.*, 2011; Schneiders *et al.*, 1995; Giri *et al.*, 2012; Martínez-Sánchez *et al.*, 2012). Sin embargo, en el caso de *Typha latifolia*, no hay estudios donde se evalué la adsorción de Zn^{2+} sólo o en presencia de Cd^{2+} ; de hecho existen muy pocos reportes del uso de esta planta como bioadsorbente. En lo que concierne a *Eichhornia crassipes*, aunque su uso como bioadsorbente ha sido ampliamente abordado, no hay estudios cinéticos para la adsorción de estos iones en soluciones unitarias o binarias empleando únicamente la raíz, en efecto, en la mayor parte de los trabajos reportados se emplea la planta completa; a pesar de que diferentes estudios han mostrado que los metales se acumulan en mayor cantidad en la raíz (Schneiders *et al.*, 1995), por lo que sería interesante conocer la cinética de acumulación de estos metales en las raíces, considerando que los estudios cinéticos permiten predecir la velocidad de acumulación; así como proponer un posible mecanismo de adsorción.

Generalmente la metodología que se sigue para realizar los estudios cinéticos, consiste en poner en contacto la biomasa con la solución del ión metálico e ir tomando alícuotas a tiempos determinados para posteriormente, someterse a un proceso de separación y por último cuantificar la cantidad de metal acumulado en la biomasa por medio de técnicas espectroscópicas. El empleo de estas metodologías requiere alrededor de 1 g de biomasa y de 100 mL de solución metálica (Ofomaja *et al.*, 2010; Módenes *et al.*, 2011). Otra opción, para el estudio de la acumulación de metales pesados en biomasa es el uso de electrodos de pasta de carbón modificados (EPCM) con biomasa, los cuales se han empleado en el estudio de procesos de adsorción de diferentes iones metálicos, en diversas biomásas (Gardea-Torresdey *et al.*, 1988; Cepriá *et al.*, 2006). Por otra parte el grupo de trabajo de este artículo, ha mostrado que es posible realizar estudios cinéticos y al equilibrio de la bioadsorción empleando electrodos de pasta de carbón (Martínez-Sánchez *et al.*, 2012), para el cual se requiere una menor cantidad de bioadsorbente y solución de ión metálico. Por lo que el objetivo de este trabajo, es realizar un estudio comparativo de la cinética de bioadsorción del Zn^{2+} y Cd^{2+} de manera individual y en mezcla en raíces de: *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia*, empleando EPCM.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tratamiento de las plantas acuáticas

Las plantas de *Eichhornia crassipes* empleadas para este estudio se recolectaron en la Comunidad de Tenanguillo en el municipio de Tabasco en Zacatecas, México. Se procuró recolectar plantas de un tamaño promedio de 30 cm, las cuales fueron transportadas al invernadero, en donde fueron lavadas con abundante agua potable y posteriormente colocadas en recipientes de plástico para su propagación. Las plantas de *Typha*

latifolia se obtuvieron del canal de salida del lago menor del Parque Tangamanga de la ciudad de San Luis Potosí. Las plantas recolectadas se trasladaron en bolsas de polietileno al invernadero y fueron lavadas con abundante agua potable, posteriormente fueron trasplantadas en tierra PRO-MIX en donde se establecieron para su desarrollo y propagación. Las raíces de las plantas aclimatadas fueron lavadas con agua potable, después con agua desionizada y por último se separó el tejido radicular de la planta y se congeló. La raíz congelada fue sometida a un proceso de secado en un liofilizador con bomba de vacío LABCONCO modelo 7522900 a $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas. Una vez seca, la raíz se pulverizó en un molino analítico Cole-Parmer y se almacenó en frascos a temperatura ambiente. Es importante mencionar que para algunas pruebas fue necesario acidificar la raíz, para ello se sumergió la raíz de las plantas en HNO_3 0.1 N por 3 horas, que de acuerdo a observaciones experimentales es el tiempo necesario para que los cationes adheridos a la raíz sean reemplazados por H^+ . Después de ese tiempo se procedió al secado de acuerdo a lo descrito en este apartado.

Preparación de EPCM con *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia*

Para la elaboración de los electrodos se mezcló polvo de grafito, nujol y raíz liofilizada (de *Eichhornia crassipes* o *Typha latifolia* según sea el caso) dando los siguientes porcentajes en peso: 50 % de grafito, 43 % de nujol y 7 % de raíz liofilizada para preparar un total de 2.0 g de pasta. Después de formar una pasta homogénea, ésta se colocó en una jeringa de insulina a la cual se le cortó una de sus bases teniendo como resultado una superficie circular de pasta de carbón con un área de 0.1963 cm^2 . El contacto se hizo con un alambre de cobre que se introdujo por la parte superior de la jeringa. Cabe mencionar que todas las pruebas se realizaron por triplicado tanto con electrodos modificados con raíz de *Eichhornia crassipes* como con raíz de *Typha latifolia*. Así mismo se realizó una prueba con un electrodo sin modificar, formado únicamente por grafito y nujol, con la finalidad de demostrar que el metal se adsorbe en la raíz y no en la pasta de carbón. Después de cada determinación la superficie del electrodo fue renovada, para esto se expulsó un poco de pasta y posteriormente la superficie se pulió con una lija de agua.

Equipo y celda de trabajo

Todas las mediciones se realizaron con un potenciostato/galvanostato BAS Epsilon controlado a través de software BAS Epsilon-EC versión 1.31.65 NT. El electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbón modificado con raíz de *Eichhornia crassipes* o *Typha latifolia*, con un área superficial de 0.1963 cm^2 . El electrodo de referencia fue de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3M al que todos los potenciales están referidos en este trabajo y como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino. Los electrodos de referencia y auxiliar fueron colocados dentro de extensiones de vidrio. Las pruebas electroquímicas fueron realizadas a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno.

Estudio cinético de la bioacumulación del Zn^{2+}

Tres electrodos de pasta de carbón modificados (EPCM), ya sea con *Eichhornia crassipes* o con *Typha latifolia* fueron inmersos durante diferentes tiempos: 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25 y 30 minutos en 5 mL de una solución 5 mM de ZnCl_2 en NaClO_4 0.1 M. Es importante señalar que no se realizó ninguna agitación durante la inmersión del electrodo en la solución. Posteriormente cada electrodo se enjuagó con agua desionizada y se transfirió a la celda de trabajo, que contenía únicamente electrolito soporte (NaClO_4 0.1 M). La respuesta del Zn^{2+} acumulado fue analizada por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (VRAOC). Los experimentos de VRAOC se realizaron aplicando un potencial de deposición de -0.65 V durante 120 s, el barrido de potencial para realizar la redisolución se realizó de -1400 a -200 mV aplicando una amplitud de 20 mV y una frecuencia de 10 Hz .

Tratamiento de los datos

Las ecuaciones de los modelos cinéticos empleados en este estudio se muestran en la Tabla 1, donde q_t es la cantidad de metal adsorbido al tiempo t , k_p es la constante de difusión intraparticular, k_2 es la constante de pseudo segundo orden y q_e es la cantidad de metal adsorbido al equilibrio. En el presente trabajo, la respuesta

http://www.excedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

del ión metálico acumulado en la biomasa fue analizado mediante la técnica de VRAOC, en este caso la corriente de pico del ión en estudio a un determinado tiempo (I_t) será proporcional a la cantidad de ión acumulado (q_t), por lo que la q_t y q_e fueron sustituidos en las ecuaciones por la I_t y I_e respectivamente. Las ecuaciones obtenidas en términos de corriente se muestran en la Tabla 1, donde I_e es la corriente al equilibrio, el resto de los componentes de la ecuación conservan su significado habitual. Finalmente es necesario indicar que en el modelo de pseudo segundo orden se considera que la velocidad inicial (h) está dada por $k_2q_e^2 = h$.

Tabla 1: Ecuaciones cinéticas empleadas en este trabajo.

Modelo	Ecuación	Ecuación en términos de corriente
Difusión intraparticular	$q_t = t^{1/2}k_p + C$	$I_t = t^{1/2}k_p + C$
Pseudo segundo orden linealizada	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	$\frac{t}{I_t} = \frac{1}{k_2I_e^2} + \frac{1}{I_e}t$

Caracterización de las raíces mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

El análisis se realizó en un espectrofotómetro marca Termo, modelo Nicolet Nexus 470, empleando el método de transmisión, para ello se preparó una pastilla mezclando KBr grado espectroscópico con 1 mg raíz liofilizada de *Eichhornia crassipes* o *Typha latifolia* según el caso.

Titulaciones potenciométricas

Para realizar esta prueba se emplearon 49 mg de raíz acidulada, según sea el caso de *Eichhornia Crassipes* o *Typha latifolia*, la cual se adicionó a 50 mL de NaCl 1 mM, la suspensión formada se mantuvo en agitación para posteriormente realizar adiciones de 0.2 mL de NaOH 0.01 N. Después de cada adición se midió el pH con un pHmetro marca Metrohm, el valor fue registrado hasta la estabilización de la medida. Todas las pruebas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

Análisis de porosidad

Mediante el análisis de porosidad es posible conocer diferentes parámetros físicos del bioadsorbente como son el área superficial y el diámetro de poro. Este análisis se realizó en un laboratorio externo, empleando un analizador de área superficial y porosidad marca Micromeritics modelo ASAP 2020.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

Con el propósito de determinar cuáles son los grupos presentes en la raíz de *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia* se procedió a analizar las raíces liofilizadas de estas plantas empleando espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (Por sus siglas en inglés FT-IR). Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 1, en donde se aprecian varios picos que indican la complejidad de la naturaleza del bioadsorbente. Así mismo, se observó que en ambos espectros aparecen prácticamente las mismas bandas, lo que muestra que las dos raíces tienen grupos químicos muy similares, entre los que se encuentran: alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, ésteres, sulfonatos; siendo estos grupos característicos de los componentes que integran la pared celular (Vázquez *et al.*, 2009), como por ejemplo: celulosa, hemicelulosa, sustancias pécticas, proteínas, etc. En lo que respecta a la cantidad de grupos funcionales se observó que el porcentaje de transmitancia fue mayor para la raíz de *Eichhornia*

crassipes que para *Typha latifolia*. Considerando que los espectros se realizaron con igual cantidad de raíz, se puede proponer que la cantidad de grupos funcionales es mayor en *Eichhornia crassipes* que en *Typha latifolia*.

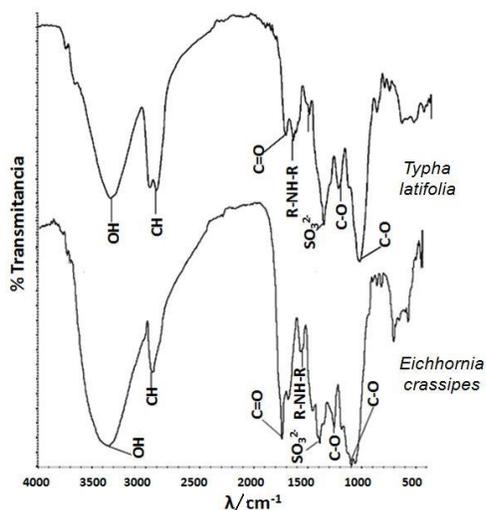


Fig.1: Espectros FT-IR de las raíces estudiadas

Titulaciones potenciométricas

Con el fin de determinar la cantidad y la naturaleza de los sitios activos de *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia* se realizaron titulaciones potenciométricas; los gráficos resultantes se muestran en la Figura 2 donde se aprecia como la tendencia de las curvas de ambas raíces es muy similar. Al inicio de la titulación el pH de la raíz acidulada se situó en alrededor de 2. Conforme se fue titulando con NaOH 0.01 N el pH se incrementó gradualmente hasta llegar a un punto donde se observa un cambio de pendiente, es decir un punto de inflexión que es el valor que se asigna al punto de equivalencia de la titulación, después de este punto se notó que las adiciones sucesivas no cambian significativamente el valor del pH.

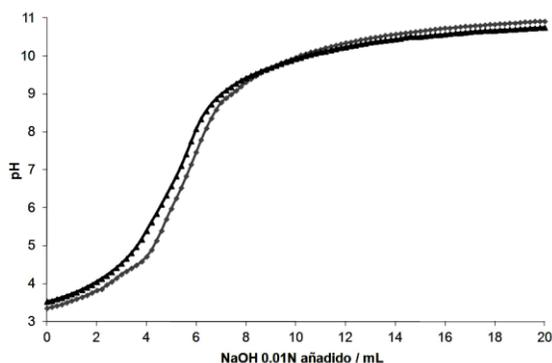


Fig. 2: Curvas de titulación potenciométrica de raíz protonada de (—) *Eichhornia crassipes* y (---) *Typha latifolia*, mediante adición de 0.2 mL de NaOH 0.01 N a una suspensión de raíz bajo atmosfera de gas N₂.

La cantidad de grupos ácidos y su pK_a pueden ser evaluados a partir de los puntos de inflexión de las curvas de titulación. Para poder distinguir con mayor claridad estos datos, se procedió a realizar un gráfico de la primera derivada del pH en función del volumen de sosa adicionada (dpH/dV) contra los equivalentes de NaOH añadido. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 3, en donde cada pico corresponde al punto de equivalencia de los

diferentes grupos ácidos presentes en la raíz. Este tratamiento permite distinguir de manera más clara las diferencias entre ambas raíces, en comparación con las curvas de titulación (Figura 2).

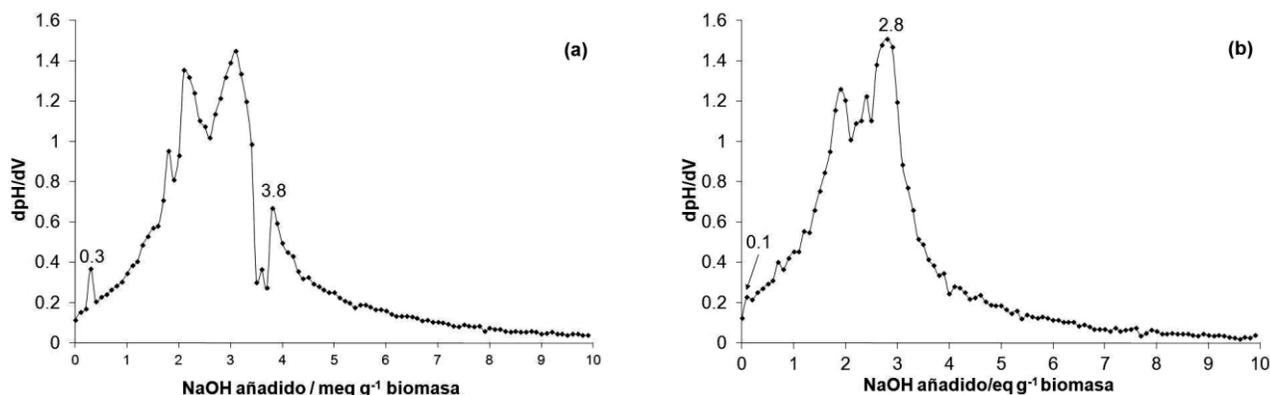


Fig. 3: Gráfica de la primera derivada de la titulación potenciométrica de (a) *Eichhornia crassipes* y (b) *Typha latifolia*.

La concentración de ácidos fuertes se determinó extrapolando el máximo del primer pico de la curva hacia el eje de las x de la Figura 3 (a) y 3 (b), los valores obtenidos fueron de 0.3 y 0.1 meq g⁻¹ de biomasa para *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia* respectivamente. La concentración total de grupos ácidos se obtuvo a partir del máximo del pico final de la curva de la Figura 3 (a) y (b) determinándose que la concentración es de 3.8 y 2.8 meq g⁻¹ de biomasa para *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia* respectivamente. En tanto que la concentración de ácidos débiles fue calculada mediante la diferencia de grupos ácidos totales y ácidos fuertes. Se puede apreciar como ambas curvas presentan una gran cantidad de picos, lo que indica que las raíces poseen una gran cantidad de grupos ácidos (fuertes y débiles) en la pared celular, lo cual coincide con lo que se ha reportado para otras biomásas, como por ejemplo 6 tipos diferentes de algas (Murphy *et al.*, 2007), en donde la concentración total de grupos ácidos se encuentra entre 1.31 y 2.44 mmol g⁻¹. También se observó que *Eichhornia crassipes* presenta mayor cantidad de grupos ácidos que *Typha latifolia*. Se tiene reportado que especialmente los grupos carboxílicos (ácidos débiles) son los responsables de la adsorción de iones metálicos en algas (Murphy *et al.*, 2007), de tal forma, que de acuerdo a este resultado, sería probable que *Eichhornia crassipes* presente una mayor capacidad de adsorber metales pesados debido a que en su pared celular hay mayor cantidad de estos grupos. Este resultado concuerda con lo obtenido por FT-IR.

Los valores de pK_a fueron determinados tomando como referencia el valor de meq g⁻¹ correspondiente a cada pico de los gráficos de la Figura 3, estos datos fueron localizados en el eje correspondiente del gráfico original (Figura 2), prolongando una línea hasta tocar la curva correspondiente, en este punto se localizó el valor de "y" que corresponde al valor de pK_a. Los valores de pK_a para los diferentes grupos ácidos estuvieron entre 3.4 y 4.8 para *Eichhornia crassipes*, en tanto que para *Typha latifolia* estuvieron entre 3.6 y 5.5, se puede notar que los valores son muy similares para ambas raíces. En efecto, se observa que varios grupos tienen un pK_a entre 3.3 y 4.8, este valor es congruente con el de los grupos carboxilo que se encuentra en un rango de 1.7 a 4.7 (Apiratikul & Pavasant, 2006). Considerando que por una parte se ha probado que estos grupos están involucrados en el proceso de adsorción de los metales en biomasa (Crist *et al.*, 1988) y que por otra parte estos grupos funcionales fueron identificados en el FT-IR de las raíces estudiadas se puede establecer que varios de estos pK_a corresponden a grupos carboxilo.

Análisis de porosidad

El área superficial para ambas plantas es muy similar, 3.02 y 3.08 m² g⁻¹ para *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia* respectivamente; encontrándose que el área obtenida es mayor que la de otros biadsorbentes (Gupta &

Rastogi, 2008; Jha *et al.*, 2009; Ho, 2006). En cuanto al diámetro de poro, se determinó que éste es de 186.68 y 166.08 Å para *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia* respectivamente. Los diámetros de poro de las raíces empleadas en este estudio son mayores a 20 Å de tal forma que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC las raíces están constituidas principalmente por mesoporos. Comparando el diámetro de poro de ambas raíces se encuentra que es mayor para *Eichhornia crassipes*, de tal forma que podrían tenerse velocidades de captación mayores en comparación con *Typha latifolia*.

Estudio cinético de la acumulación de Zn²⁺

En la Figura 4 se presentan los voltamperogramas obtenidos para los EPCM con *Eichhornia crassipes*, después de ser sumergidos durante diferentes tiempos en una solución de Zn²⁺ y transferidos en una solución formada únicamente por el electrolito soporte. En dicha figura es posible observar que los picos se ubican aproximadamente en -1000 mV, valor cercano al encontrado para la redisolución de Zn, también es posible notar un pico situado alrededor de -700 mV y cuyo origen puede ser debido al Zn²⁺ acumulado de otra forma en la raíz.

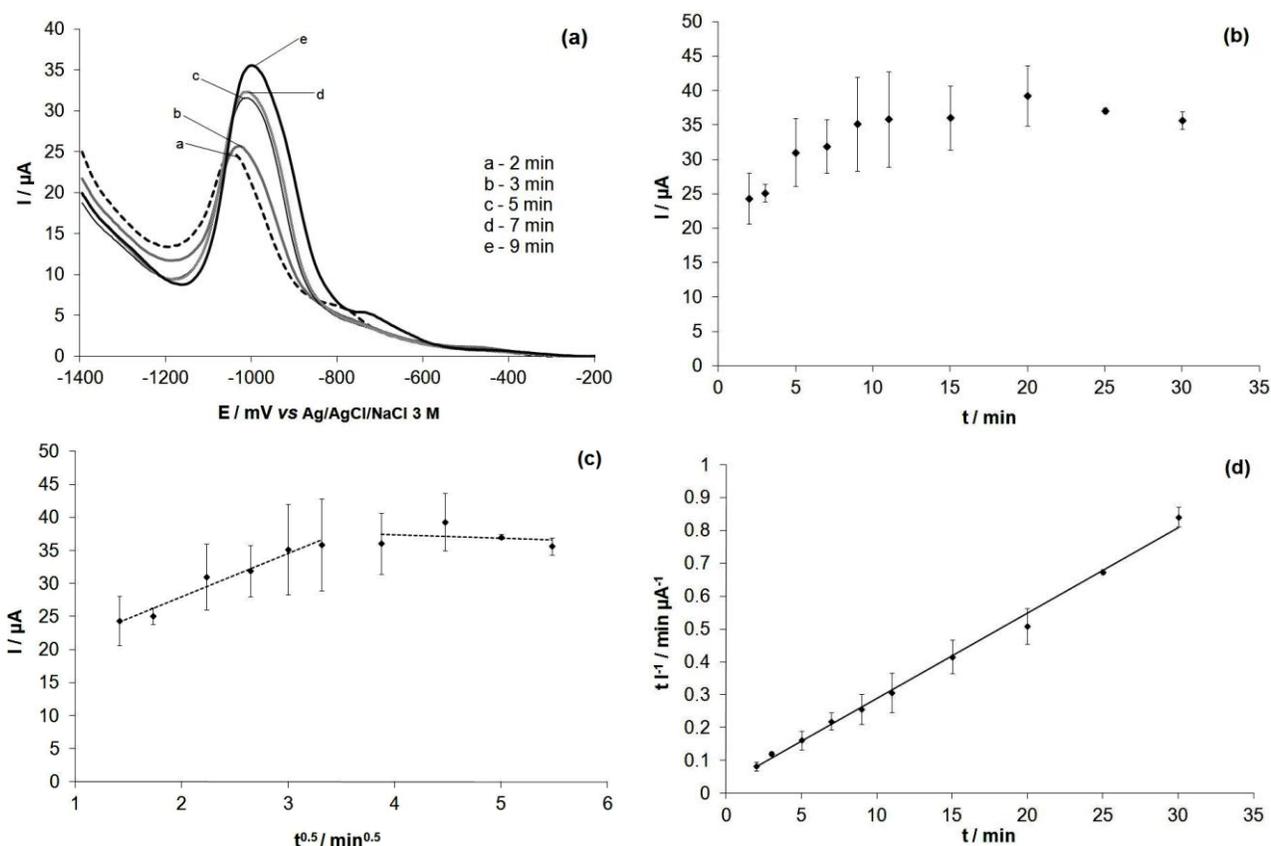


Fig.4: (a) Voltamperogramas de redisolución anódica de onda cuadrada de un EPCM con *Eichhornia crassipes* después de ser sumergido a diferentes tiempos en una solución de Zn²⁺ (5 mM) y NaClO₄ (0.1 M); (b) Evolución de I_p respecto al tiempo, (c) datos ajustados al modelo de difusión intraparticular y (d) pseudo segundo orden.

Conforme aumenta el tiempo de exposición, los picos se recorren a potenciales menos negativos, además de que tienden a ensancharse, un comportamiento análogo fue observado para *Typha latifolia*, con la diferencia de que las corrientes obtenidas fueron más pequeñas para *Typha latifolia*, lo que indica que se acumula menor cantidad de zinc en esta raíz. Paralelamente a esta prueba se trabajó con un electrodo de pasta de carbón sin

raíz, para el que se realizaron los mismos experimentos que con los EPCM, encontrándose que el voltamperograma obtenido no presenta ninguna respuesta significativa (resultado no mostrado), lo que pone en evidencia que el Zn^{2+} no se adhiere a la pasta de carbón sino únicamente a la raíz. Adicionalmente se llevaron a cabo otros experimentos con el EPCM pero sin exposición a Zn^{2+} , la respuesta obtenida presenta únicamente una onda similar a la observada en -1400 mV, lo que implica que la onda es producto de alguna reacción de oxidación de los componentes de la raíz. Otro cambio evidente de la respuesta con el tiempo es el incremento de corriente, lo que indica que a medida que se aumenta el tiempo, la cantidad de ión acumulado en la raíz es mayor, siendo a los 10 minutos cuando la corriente alcanza un valor prácticamente constante, por lo que se considera que se alcanzó el equilibrio, tal y como se aprecia en la Figura 4 (b). Cabe señalar que la respuesta obtenida tiene una forma similar a la de las curvas de la evolución de la cantidad de especie acumulada (q) con el tiempo. El valor de la corriente cuando alcanza un valor estable se consideró como la corriente de equilibrio experimental, que en lo sucesivo será denominada $I_{e(exp)}$. Los datos obtenidos para cada una de las raíces, se aplicaron a las ecuaciones de los modelos cinéticos. En lo que se refiere al modelo de difusión intramolecular se encontró que para ambas raíces, no se presenta una relación lineal entre ambas variables, como se esperaría para un modelo controlado por difusión, sino que se presenta una relación lineal seguido de una meseta (Figura 4 (c)). La multilinealidad ha sido interpretada como una acumulación realizada en etapas sucesivas (Zolgharnein & Shahmoradi, 2010), pudiéndose encontrar hasta cuatro pendientes. En este caso sólo se obtuvieron dos que se asocian a las etapas de difusión del ión metálico hacia los sitios activos de la planta y la segunda es un proceso químico en el que el ión interacciona químicamente con los sitios activos de la planta.

Los datos también fueron ajustados al modelo de pseudo segundo orden, la curva obtenida para la adsorción de Zn^{2+} en *Eichhornia crassipes* se muestra en la Figura 4 (d), en donde se puede observar que los datos se ajustan muy bien a los de una recta, lo que indica un buen ajuste al modelo, un resultado similar fue encontrado para *Typha latifolia*, aunque el coeficiente de correlación fue ligeramente menor que para *Eichhornia crassipes*. Es importante señalar que el modelo de pseudo segundo orden considera que la acumulación de especie en el adsorbato tiene lugar por interacciones químicas (Ho & Mckay, 2000), dado el buen ajuste de los datos al modelo se puede contemplar que este tipo de interacciones tiene lugar en la adsorción de zinc en las raíces. A partir de la ordenada al origen y la pendiente de la recta, fue posible obtener el valor de las constantes de pseudo segundo orden, las cuales se agrupan en la Tabla 2. Es importante señalar que dado que la corriente, I reemplaza a la cantidad de sustancia, q en las ecuaciones, las unidades de los valores numéricos están dadas en amperios y no en gramos o moles como normalmente se reportan estos resultados.

Tabla 2: Constantes cinéticas para la adsorción de Cd^{2+} , Zn^{2+} y una mezcla de ambos a partir de soluciones 5 mM de sal metálica en 0.1 M en $NaClO_4$ en *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia*. En la tabla I.S indica ion o iones en solución e I.A ión analizado

Raíz	<i>E. crassipes</i>	<i>Typha latifolia</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>Typha latifolia</i>	<i>E. crassipes</i>		<i>Typha latifolia</i>	
I.S	Zn^{2+}		Cd^{2+}		Cd-Zn 1:1		Cd-Zn 1:1	
I.A	Zn^{2+}		Cd^{2+}		Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
$I_{e(exp)}/\mu A$	39.3036	27.9950	62.394	53.7020	52.0756	18.3656	54.8713	20.2946
$I_{e(cal)}/\mu A$	38.4619	26.0702	63.1227	57.799	53.1927	17.9284	53.1763	21.4069
$h/\mu A \min^{-1}$	34.6306	12.0939	164.3734	71.2196	291.7897	36.2562	761.2631	21.1084
$k_2/\min^{-1}\mu A^{-1}$	0.0234	0.0177	0.0412	0.0213	0.1031	0.1127	0.2692	0.0461
R^2	0.9944	0.9243	0.9970	0.9924	0.9933	0.9752	0.9934	0.9863

Para ambas raíces la corriente al equilibrio calculada por la ecuación ($I_{e(cal)}$) tiene un valor muy similar con el experimental ($I_{e(exp)}$), lo que confirma que el modelo de pseudo segundo orden describe bien la acumulación de zinc en las dos raíces. Así mismo se observa que la velocidad inicial (h) y la constante de velocidad (k_2) son mayores para la raíz de *Eichhornia crassipes* que para *Typha latifolia*, lo que indica que el ión metálico se acumula más rápidamente en *Eichhornia crassipes*, probablemente debido a que ésta tiene un mayor número de

grupos funcionales, que *Typha latifolia*. Finalmente comparando las I_e , se nota que ésta es mayor para *Eichhornia crassipes*, lo que indica que se acumula más metal en esa raíz, la mayor acumulación también podría ser el resultado de que la *Eichhornia crassipes*, tiene una mayor concentración de grupos ácidos, que es donde se fija en mayor proporción el metal.

Del análisis de estos resultados se puede establecer que el proceso de adsorción del ión metálico en ambas raíces es complejo ya que está involucrada la difusión intraparticular así como una interacción química, siendo la interacción química la que limita el proceso de adsorción.

Estudio cinético de la acumulación de Cd^{2+}

Para evaluar la acumulación del cadmio se siguió un procedimiento similar al del Zn^{2+} , es decir, los electrodos modificados fueron sumergidos durante diferentes tiempos en una solución de concentración fija de Cd^{2+} , los voltamperogramas obtenidos para *Typha latifolia* son mostrados en la Figura 5, en donde se aprecia que a dos diferentes tiempos aparece el pico de la redisolución del Cd^{2+} centrado aproximadamente a -720 mV, así mismo se observa que a mayores tiempos, la corriente de pico se incrementa y los picos se vuelven más anchos. El incremento en la corriente con el tiempo, implica un aumento en la cantidad de Cd^{2+} acumulado en la raíz, en tanto que los picos se vuelven más anchos debido a que a medida que transcurre el tiempo participan una mayor cantidad de sitios en la acumulación y la energía para la oxidación es distinta para cada uno de esos sitios, por lo que el rango de potencial de redisolución se incrementa. El valor de la corriente a los 30 minutos es aproximadamente de $60 \mu A$, que es mayor al obtenido para Zn^{2+} ($27.995 \mu A$), lo que indica que la raíz acumula mayor cantidad de Cd^{2+} que de Zn^{2+} .

Los datos de corriente a diferentes tiempos se ajustaron al modelo de difusión intraparticular y al de pseudo segundo orden, las curvas obtenidas se presentan en la Figura 5(b) y 5(c), en donde se aprecia que el ajuste de los datos es similar al presentado por Zn^{2+} , en el caso de la difusión intraparticular se observa multilinearidad que indica que la acumulación se realiza en varias etapas; en tanto que hay un buen ajuste de los datos al modelo de pseudo segundo orden, este resultado es congruente con lo encontrado para otra concentración de Cd^{2+} (Martínez-Sánchez *et al.*, 2012). Los valores de las constantes obtenidas a partir del modelo de pseudo segundo orden se presentan en la Tabla 2, se observa que este valor es mayor para Cd^{2+} que para Zn^{2+} , demostrándose que hay una mayor acumulación de cadmio que de zinc. En el caso de *Eichhornia crassipes*, se encontró que los datos no se pudieron ajustar al modelo de difusión intraparticular, debido a que la acumulación del ión metálico en esta raíz es muy rápida. En efecto, la respuesta voltamperométrica cambia muy poco con el tiempo, lo que indica que la mayor parte del Cd^{2+} se adsorbió desde los primeros minutos, de tal forma que no se puede percibir con esta metodología la etapa de difusión intraparticular. Por otra parte los datos tuvieron muy buen ajuste al modelo de pseudo segundo orden, lo que permitió obtener los valores de las constantes (Tabla 2), en donde se observa que la I_e es mayor en *Eichhornia crassipes* que en *Typha latifolia*, mostrando que hay una mayor acumulación de Cd^{2+} en *Eichhornia crassipes*, por otra parte se observa que h y k_2 son mayores para *Eichhornia crassipes* que para *Typha latifolia*, lo que indica que el Cd^{2+} se acumula a una mayor velocidad en *Eichhornia crassipes*. El hecho de que la acumulación de Cd^{2+} se realice en mayor cantidad y a mayor rapidez en esta raíz puede explicarse por que ésta tiene una mayor cantidad de grupos funcionales donde ocurre la acumulación, además el diámetro de poro es mayor para *Eichhornia crassipes* que para *Typha latifolia*, por lo que el metal se acumula a una mayor velocidad.

Comparando los parámetros cinéticos del Cd^{2+} y el Zn^{2+} para ambas raíces, se puede apreciar que la cantidad de Cd^{2+} acumulada es casi el doble que la de Zn^{2+} , además la adsorción de este metal ocurre a una mayor velocidad. Si bien es cierto que el radio iónico de Zn es menor que el del Cd, la razón por la que se adsorbe más Cd puede estar relacionada con el diámetro efectivo del ión hidratado, siendo de 6 \AA para el Zn^{2+} y de 5 \AA para el Cd^{2+} (Luna *et al.*, 2010). También la densidad de carga del ión Cd^{2+} es mayor que la del Zn^{2+} lo cual origina atracciones electrostáticas más favorables. Además su energía de hidratación es mayor que la del Zn^{2+} , razón

por la cual la interacción entre las moléculas de agua y los iones Cd^{2+} es más débil; todo esto trae como consecuencia una mayor interacción entre los iones Cd^{2+} y la biomasa en comparación con el Zn^{2+} (Kumar *et al.*, 2010), de tal forma que se adsorbe más Cd^{2+} que Zn^{2+} en un tiempo más corto. Los valores de las constantes obtenidas para el Cd^{2+} a partir del modelo de pseudo segundo orden se presentan en la Tabla 2, donde se nota que la $I_{e(\text{exp})}$ es muy similar a la $I_{e(\text{cal})}$ lo que ratifica el buen ajuste de los datos al modelo, así mismo se observa que este valor es mayor para Cd^{2+} que para Zn^{2+} , demostrándose que hay una mayor acumulación de cadmio que de zinc. Los resultados presentados en este estudio se encuentran en términos de corriente, I , motivo por el cual no es posible hacer una comparación con otro tipo de materiales adsorbentes, ya que los resultados de éstos se encuentran reportados en términos de masa.

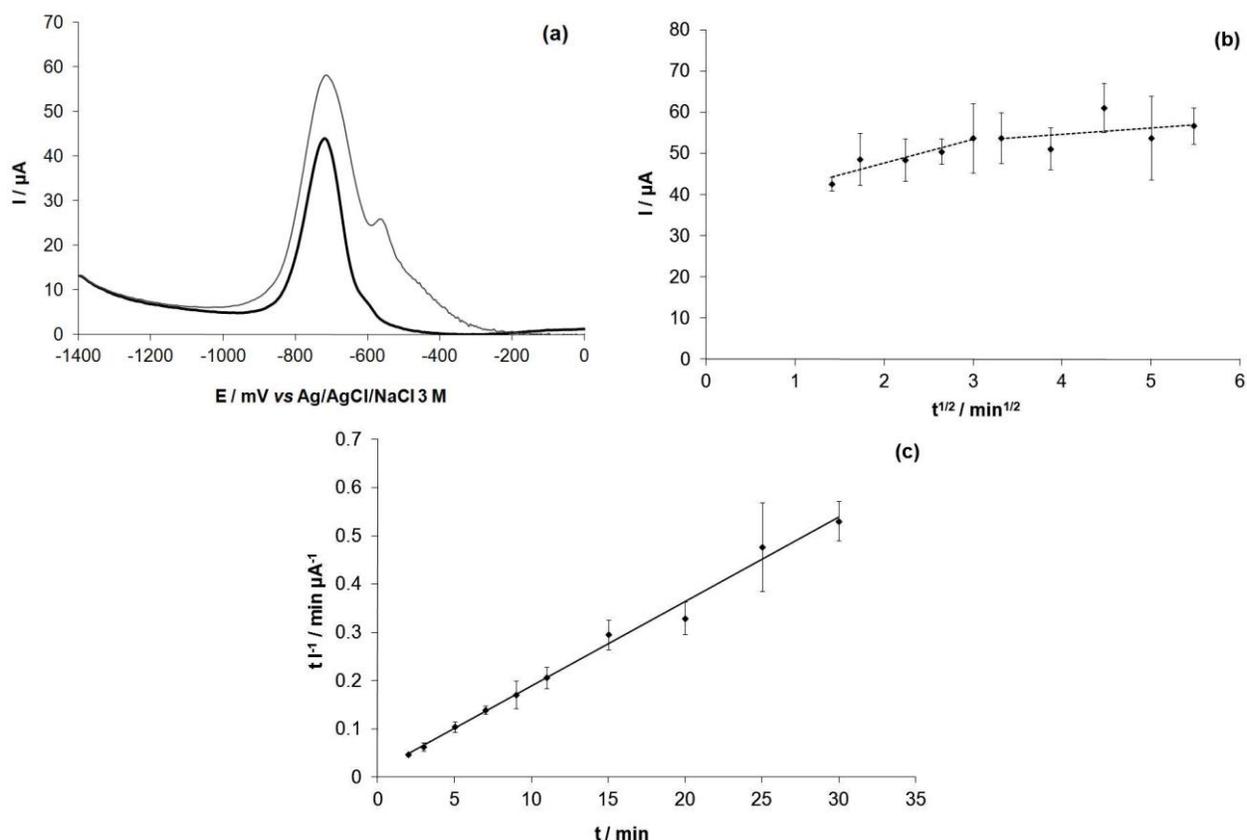


Fig.5: (a) Voltamperogramas de redisolución anódica de onda cuadrada de un EPCM con *Typha latifolia* después de ser expuesto a Cd^{2+} , 5 mM NaClO_4 0.1 M por 2 minutos (—) y 30 minutos (—), datos ajustados al modelo de (b) difusión intraparticular y (c) pseudo segundo orden.

Cinética de acumulación a partir de una mezcla Cd^{2+} - Zn^{2+}

Una vez definida la cinética de acumulación de cada uno de los iones de manera individual en las dos raíces estudiadas, se procedió a hacer el análisis a partir de una mezcla de ambos, con el fin de definir como influye la presencia de dos metales en la acumulación. El experimento consistió en exponer los EPCM a una mezcla Cd-Zn 1:1 a diferentes tiempos. Los voltamperogramas obtenidos para *Typha latifolia* se muestran en la Figura 6, en donde se observaron dos procesos redox situados en aproximadamente -1000 mV y -730 mV correspondientes al Zn^{2+} y al Cd^{2+} adsorbido respectivamente. La corriente de pico se incrementa con el tiempo en los primeros minutos (Figura 6(a)) alcanzando un valor prácticamente constante aproximadamente a partir de los 15 minutos

(Figura 6(b)). Comparando los dos procesos redox se aprecia que la corriente de pico para Cd^{2+} siempre es mayor que la del Zn^{2+} evidenciando que se adsorbe más Cd^{2+} en *Typha latifolia* que Zn^{2+} , un resultado similar fue observado para *Eichhornia crassipes*. Los datos se ajustaron al modelo de difusión intraparticular y pseudo segundo orden.

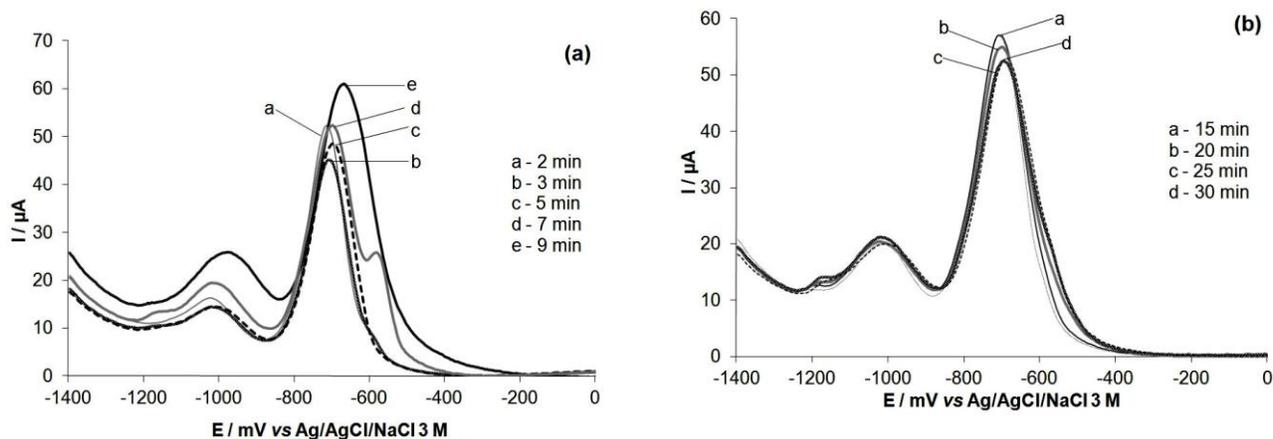


Fig. 6: Voltamperograma de redisolución anódica de onda cuadrada de EPCM con *Typha latifolia* después de ser expuestos a una mezcla Cd^{2+} - Zn^{2+} 1:1 en NaClO_4 0.1 M por: (a) 2 a 9 minutos y (b) 11 a 30 minutos. Solución de redisolución NaClO_4 0.1 M.

Cinética de acumulación de Cd^{2+} a partir de una mezcla

Los datos de I_t obtenidos para ambas raíces fueron ajustados a los diferentes modelos, detectándose un comportamiento similar del ión cuando se encuentra como único componente de la solución. Por ejemplo, se presentó un buen ajuste al modelo de pseudo-segundo orden como se puede apreciar en la Figura 7, a partir de estas curvas se obtuvieron valores de los parámetros cinéticos, los cuales se agruparon en la Tabla 2. Comparando los resultados obtenidos con el ión sólo y en mezcla se observa que la cantidad de Cd^{2+} acumulado al equilibrio es ligeramente más pequeña cuando este ión se encuentra en presencia de Zn^{2+} , probablemente por qué algunos sitios están completamente disponibles cuando el Cd^{2+} es el único compuesto en solución y parcialmente ocupados por el Zn^{2+} cuando están en mezcla ambos iones. En lo que se refiere a la velocidad de adsorción se observa que ésta se incrementa en relación a la obtenida cuando el ión está sólo, siendo este efecto más notorio en la *Typha latifolia* que en *Eichhornia crassipes*.

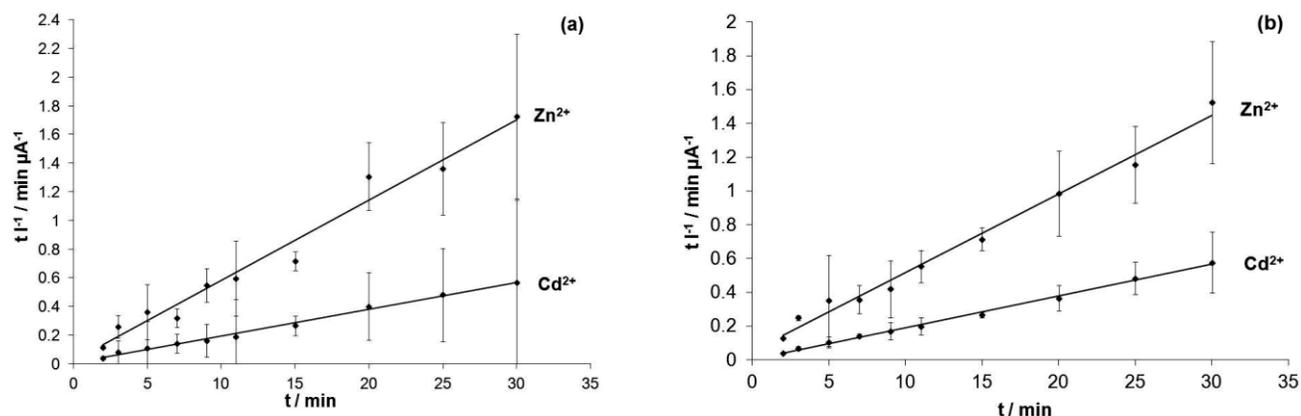


Fig.7: Gráfico de pseudo-segundo orden de Cd^{2+} y Zn^{2+} de (a) *Eichhornia crassipes* y (b) *Typha latifolia*.

Cinética de acumulación de Zn^{2+} a partir de una mezcla

Los datos de I_t obtenidos para la acumulación del Zn^{2+} a partir de la mezcla, también fueron ajustados a las ecuaciones de los diferentes modelos. Los resultados mostraron que el comportamiento fue análogo al obtenido para el ión extraído como componente único. Esto significa que el gráfico obtenido a partir de la ecuación de difusión intraparticular presenta dos pendientes y los datos se ajustan de manera aceptable al modelo de pseudo segundo orden. Los parámetros determinados a partir de esta última ecuación se presentan en la Tabla 2 en donde es posible apreciar como la cantidad de Zn^{2+} disminuye considerablemente cuando la acumulación se realiza en presencia de Cd^{2+} en *Eichhornia crassipes*, la I_e disminuye de 39.30 a 18 μA , es decir aproximadamente la mitad. En el caso de *Typha latifolia* la I_e disminuye de 27 a 20 μA , lo que equivale aproximadamente a una disminución de un tercio de su valor inicial. Este comportamiento puede ser debido a que el Cd^{2+} se acumula más rápidamente que el Zn^{2+} , fijándose en los sitios activos antes que el Zn^{2+} . Los valores obtenidos para h y k_2 fueron más altos en la mezcla que en la solución de un solo componente ya sea de Cd^{2+} o Zn^{2+} , la posible razón de este resultado puede deberse a que al haber más iones en solución existe una mayor interacción entre estos ocasionando que se incrementen las velocidades de adsorción.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó el estudio cinético y al equilibrio de la adsorción de Zn^{2+} y Cd^{2+} por raíces de *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia*. El proceso de adsorción es complejo cuando los iones están solos o en mezcla, ya que involucra difusión intraparticular como interacción química, siendo la etapa de interacción química la que limita el proceso de adsorción. *Eichhornia crassipes* acumula mayor cantidad de ambos iones y a una velocidad mayor que la *Typha latifolia*, probablemente porque contiene un número mayor de sitios activos. El Cd^{2+} se acumula en mayor cantidad en ambas raíces que el Zn^{2+} , así mismo la adsorción de Zn^{2+} disminuye en presencia de Cd^{2+} . Los resultados fueron obtenidos empleando EPCM, siguiendo una metodología sencilla que requiere de poca cantidad de biomasa y reactivos, lo que permite realizar el análisis simultáneo de la acumulación de dos metales en un bioadsorbente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con fondos SEP-CONACYT 2009 (133456) y Fondos Concurrentes (UASLP). Carolina Martínez Sánchez agradece a CONACYT por la Beca 328265. Se agradece a la I.A María Estela Núñez Pastrana por su apoyo en la obtención de los espectros de IR-FT.

REFERENCIAS

1. Akinbileab, C.O. & Yusoffa, M.S. (2012). Assesing water hyacinth (*Eichornia crassopes*) and lettuce (*Pistia Stratiotes*) effectiveness in aquaculture. *Int. J. Phytorem.*, 14 (3), 201-211.
2. 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*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 57(4), 688-696.
3. Apiratikul, R. & Pavasant, P. (2006). Sorption isotherm model for binary component of copper, cadmium, and lead ions usin dried green macroalgae, caulerpa lentillifera. *Chem. Eng. J.*, 119 (2-3), 135-145.
4. ATSDR (2007). US Dept. of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), CERCLA *Priority List of Hazardous Substances*.

5. Beena lahari, S., King, P. & Prasad, V.S.R.K. (2010). Biosorption Studies of Zinc onto *Chaetomorpha Antennaria* sp. *IJChER*, 2 (1), 41-56.
6. Carranza-Álvarez, C., Alonso-Castro, J.A., Alfaro-de la Torre, M.C. & García-de la Cruz Ramón, R.F. (2008). Accumulation and distribution of heavy metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an artificial lagoon in San Luis Potosí. *Water Air Soil Pollut.*, 188 (1-4), 297-309.
7. Cepriá, G., Irigoyen, L. & Castillo, J.R. (2006). A microscale procedure to test the metal sorption properties of biomass sorbents: a time and reagents saving alternative to conventional methods. *Microchim. Acta*, 154 (3-4), 287-295.
8. Crist, R.H., Oberholser, K., Schwatz, D., Marzoff, J. & Ryder, D.(1988). Interactions of metals and protons with algae. *Environ. Sci. Technol.*, 22 (7), 755-760.
9. Cruz, C.C.V., da Costa, A.C.A., Henriques, C.A. & Luna, A.S. (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass. *Bioresour. Technol.*, 91 (3), 249-257.
10. Gardea-Torresdey, J., Darnall, D. & Wang, J. (1988). Bioaccumulation and measurement of copper at an alga-modified carbon paste electrode. *Anal. Chem.*, 60 (1), 72-76.
11. Giri, A.K., Patel, R. & Mandal, S. (2012). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* root biomass-derived active carbon. *Chem. Eng. J.*, 185, 71-81.
12. Gupta V.K. & Rastogi, A. (2008). Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 152 (1), 407-414.
13. Hadada, H.R., Mainea, M.A., Mufarregea, M.M., Del Sastrea M.V. & Di Lucaa G.A. (2011). Bioaccumulation kinetics and toxic effects of Cr, Ni and Zn on *Eichhornia crassipes*. *J. Hazard. Mater.*, 190 (1-3), 1016-1022.
14. Hawkes, S.J. (1997). What is a "Heavy Metal"? *J. Chem. Educ.*, 74 (11), 1374.
15. Ho Y. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Res.*, 40 (1) 119-125.
16. Ho, Y.S. & Mckay, G. (2000). The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum mass flat. *Water Res.*, 34 (3), 735-742.
17. Jha B., Basha S., Jaiswar S., Mishra B. & Thakur M. C. (2009). Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto brown seaweed, *Lobophora variegata* (Lamouroux): kinetic and equilibrium studies. *Biodegradation*, 20 (1), 1-13.
18. Kumar D., Pandey L.K. & Gaur J. P. (2010). Evaluation of various isotherm models, and metal sorption potential of cyanobacterial mats in single and multi-metal systems. *Colloids Surf., B*, 81 (2), 476-485.
19. Lin, S., Guoxing, W., Zhongyuan, N., Diannan, L. & Zheng, L. (2012). Long-root *Eichhornia crassipes* as a biodegradable adsorbent for aqueous As(III) and As(V). *Chem. Eng. J.*, 183, 365-371.
20. Low, K.S., Lee, C.K. & Tan, K.K. (1995). Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresour. Technol.*, 52 (1), 79-83.

21. Luna, A.S., Costa, A.L.H., da Costa, A.C.A & Henriques, C.A, (2010). Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresour. Technol.*, 101 (14), 5104-5111.
22. Mahamadi, C. & Nharingo, T. (2010). Competitive adsorption of Pd²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresour. Technol.*, 101 (3), 859-864.
23. Martínez-Sánchez, C., Torres-Rodríguez, L.M., Velázquez-Jiménez, L.H., Sustaita-Martínez, J.I. & García-de la Cruz, R.F. (2012). Use of Carbon Paste Electrode Modified with Biomass for Studying the Equilibria, Kinetics, and Proton Exchange Processes Associated with Bioaccumulation. *Electroanalysis*, 24 (5), 1121-1128.
24. Mishra, V.K. & Tripathi, B.D. (2009). Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *J. Hazard. Mater.*, 164 (2-3), 1059-1063.
25. Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Borba, C.E., Trigueros, D.E., Lavarda, F.L., Abugderah M.M., *et al.* (2011). Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions in batch system by using the *Eichhornia crassipes*. *Water Sci Technol.*, 64 (9), 1857-63.
26. Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Trigueros, D.E.G., Lavarda, F.L, Colombo, A. & Mora, N.D. (2011). Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. *Chem. Eng. J.*, 168 (1), 44-51.
27. Murphy, V., Hughes, H. & McLoughlin, P. (2007). Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae, *Water Res.*, 41 (4), 731-740.
28. Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B. & Modise, S.J. (2010). Kinetic and Pseudo-Second-Order Modeling of Lead Biosorption onto Pine cone Powder. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (6), 2562-2572.
29. Schneiders, I.A.H, Rubio, J., Misra, M. & Smith, R.W. (1995). *Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions. *Miner. Eng.*, 8 (9), 979-988.
30. Tsezos, M. (2001). Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59 (2-3), 241-243.
31. Vázquez, G., Freire, S.M., González-Alvarez, J. & Antorrena, G. (2009). Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell, 249 (2), 855-860.
32. Zolgharnein, J. & Shahmoradi, A. (2010). Characterization of Sorption Isotherms, Kinetic Models, and Multivariate Approach for Optimization of Hg(II) Adsorption onto Fraxinus Tree Leaves. *J. Chem. Eng. Data*, 55 (11), 5040-5049.