

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA**

**SEDE QUITO**

**CARRERA:  
INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA DE LOS RECURSOS NATURALES**

**Trabajo de titulación previo a la obtención del título de: INGENIERA E  
INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA DE LOS RECURSOS NATURALES**

**TEMA:  
EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE CROMO EN SOLUCIÓN  
ACUOSA EN CONTACTO CON UN COMPOSITE CONSTITUIDO DE  
BENTONITA Y CELULOSA**

**AUTORES:  
MARÍA ISABEL NOVILLO KUONQUI  
CARLOS ANDRÉS VÉLEZ INGA**

**DIRECTOR:  
CHRISTIAN FABRICIO LARENAS URÍA**

**Quito, marzo del 2015**

## **DECLARACIÓN**

Nosotros, autorizamos a la Universidad Politécnica Salesiana la publicación total o parcial de este trabajo de titulación y su reproducción sin fines de lucro.

Además, declaramos que los conceptos, análisis desarrollados y las conclusiones del presente trabajo son de exclusiva responsabilidad de los autores.

Quito, marzo del 2015

María Isabel Novillo Kuonqui  
C.C. 1309725289

Carlos Andrés Vélez Inga  
C.C. 1717191348

## DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado a mis padres María y Luis, quienes me han brindado todo su amor y cariño; me han inculcado valores, y sobretodo porque siempre han estado a mi lado para apoyarme en momentos buenos y malos. A mi tía Mariana, mi segunda madre. A mi hermana Natalia, mi compañera de juegos y travesuras, mi consejera. A mi pequeño Benjamín, que con tu dulzura iluminas cada uno de mis días. A mi mejor amiga Kerly, por tu valiosa amistad y tu cariño incondicional. A ti Carlitos, por tu amistad, alegría y energía positiva que siempre irradiaste a lo largo de nuestra carrera que juntos compartimos. Al hombre que amo, mi Fer, con quien comparto el sentimiento más hermoso y sublime, el amor. Y especialmente te lo dedico a ti mi niña, mi bella Isa, porque con tu amor y ternura has hecho que mi vida y mi existencia sean significativas y extraordinarias.

María Isabel Novillo Kuonqui.

El presente trabajo está dedicado a Dios, quién llegó a mi vida de una manera inigualable. A mi amada familia, mi madre Amparito: gracias por ser mí mejor amiga, mi padre Carlos Antonio: por tu amabilidad y todas tus sabias palabras; mis hermanos Edgar, Diego, Estefany por sus locuras que siempre me animaron cuando más lo necesité, especialmente a mi hermana Antonela, eres lo más maravilloso que me ha sucedido en mi vida. A ti Isabel por ser mi amiga y soportar mis locuras. A Carlos Arias que me ha brindado sus buenos consejos. A Caro Naranjo por sus risas y lágrimas. A mis buenos amigos Gabriel Salazar, Ramiro Naranjo, David Díaz y Pablo Inga por estar a mi lado siempre. A Tony Stark que me ha irradiado de toda su personalidad.

Carlos Andrés Vélez Inga

## **AGRADECIMIENTO**

A nuestro director de tesis, Christian Larenas, por sus conocimientos, paciencia, asesoría, predisposición y aportación a nuestra investigación.

Deseamos también agradecer a la Ing. Diana Calero, Directora de la Carrera, quien ha permitido la elaboración de nuestro trabajo en los laboratorios del Centro de Investigación y Valoración de la Biodiversidad (CIVABI) de la Universidad Politécnica Salesiana.

De manera muy especial, agradecemos a la Ing. Carina Hidalgo, al Ing. Edison Osorio, al Ing. Richard Fernández y al Bioq. Carlos Ulloa ya que con su ayuda, paciencia y dedicación fueron un pilar fundamental para el desarrollo de nuestra investigación.

## ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 1	
OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
Tema.....	3
Hipótesis.....	3
Objetivos .....	3
Justificación.....	4
CAPÍTULO 2	
MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. Metales Pesados .....	7
2.1.1. Metales en el desarrollo de la civilización .....	7
2.1.2. Metales Pesados: Naturaleza y Contaminación .....	7
2.1.2.1. Metales en la Naturaleza .....	8
2.1.2.2. Contaminación por metales pesados .....	8
2.2. Problemática de los metales pesados .....	9
2.2.1. Definición de metal pesado.....	9
2.2.2. Toxicidad por metales pesados .....	10
2.2.2.1. Cromo.....	10
2.2.2.1.1. Fuentes Naturales .....	10
2.2.2.1.2. Beneficios en el organismo .....	11
2.2.2.1.3. Toxicidad.....	11
2.2.2.1.4. Aplicaciones .....	11

2.3. Tratamientos convencionales para la remoción de los metales pesados.....	12
2.3.1. Precipitación química.....	12
2.3.2. Procesos electroquímicos.....	13
2.3.3. Tecnología de membranas.....	13
2.4. Adsorción: alternativa convencional.....	13
2.4.1. Mecanismos de sorción.....	15
2.4.1.1. Adsorción Física.....	16
2.4.1.2. Adsorción Química.....	16
2.4.1.3. Intercambio Iónico.....	17
2.4.2. Efecto de las principales variables en el proceso de sorción.....	18
2.4.2.1. Efecto del pH.....	19
2.4.2.2. Tiempo de Contacto.....	21
2.4.2.3. Efecto de la concentración inicial de metal.....	21
2.4.2.4. Efecto de la concentración inicial del sorbente.....	22
2.4.2.5. Influencia del pretratamiento del sorbente.....	22
2.5. Caracterización de los sorbentes.....	23
2.6. Modelos teóricos.....	26
2.6.1. Cinéticas de sorción.....	26
2.6.2. Isotermas de equilibrio.....	27
2.6.3. Isoterma de Langmuir.....	28
2.6.4. Isoterma de Freundlich.....	29
2.6.5. Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	30
2.7. Materiales adsorbentes.....	30
2.7.1. Materiales orgánicos.....	30
2.7.1.1. Celulosa.....	31
2.7.1.2. Hemicelulosa.....	32
2.7.1.3. Lignina.....	32
2.7.2. Materiales Inorgánicos.....	33
2.7.2.1. Arcillas.....	34

## CAPÍTULO 3

MARCO METODOLÓGICO.....	37
3.1. Obtención de los sorbentes.....	37
3.2. Análisis de concentración de Cr <sup>6+</sup> en los sorbentes antes de la hidrólisis ácida ...	39
3.3. Hidrólisis ácida del material vegetal (césped y raquis).....	41
3.4. Hidrólisis ácida del material arcilloso (bentonita cálcica) .....	42
3.5. Análisis de la modificación de los sorbentes por espectrofotometría infrarroja ...	43
3.6. Elaboración de los tres tipos de matrices para el proceso de adsorción.....	44
3.7. Preparación de estándares y soluciones a concentraciones conocidas de cromo..	44
3.8. Determinación del pH óptimo en el proceso de remoción de cromo. ....	46
3.9. Determinación de la cinéticas (tiempo de contacto óptimo) en el proceso de remoción de cromo.....	47
3.10. Análisis de la concentración de cromo en las soluciones acuosas .....	48
3.11. Determinación de las isothermas (cantidad máxima de adsorción) en el proceso de remoción de cromo.....	48

## CAPÍTULO 4

RESULTADOS.....	49
4.1. Análisis concentración de cromo en los sorbentes naturales (césped, raquis de plátano y bentonita cálcica).....	49
4.2. Obtención de la matriz celulósica y arcillosa a partir del césped ( <i>Pennisetum clandestinum</i> ) y raquis de plátano ( <i>Musa paradisiaca L.</i> ).....	50
4.3. Obtención de la matriz inorgánica a partir de la arcilla (bentonita cálcica).....	52
4.4. Espectroscopia IR en muestras de celulosa y arcilla.....	53
4.5. Análisis descriptivo de los datos obtenidos en la investigación. ....	55
4.6. Análisis estadístico de los datos obtenidos en la investigación .....	68

4.7. Estudio del efecto del pH óptimo, cinético e isotérmico de sorción de cromo empleando la matriz mixta CN 1:1 .....	72
4.7.1. Efecto del pH empleando la matriz mixta CN 1:1 .....	72
4.7.2. Cinéticas de sorción de cromo empleando la matriz mixta CN 1:1 .....	73
4.7.3. Isotermas de sorción de cromo empleando la matriz mixta CN 1:1 .....	74
CONCLUSIONES .....	77
RECOMENDACIONES .....	79
REFERENCIAS .....	80
ANEXOS .....	86



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Actividades industriales que generan contaminación en aguas residuales .....	9
Tabla 2: Diferencias entre adsorción física y adsorción química .....	18
Tabla 3: Frecuencias características de grupos orgánicos.....	24
Tabla 4: Frecuencias características de grupos inorgánicos. ....	25
Tabla 5: Especificaciones de digestión para muestras que contengan celulosa en el equipo microondas. ....	40
Tabla 6: Especificaciones de digestión para muestras que contengan arcilla en el equipo microondas. ....	40
Tabla 7: Muestra la relación de la concentración inicial del sorbente mixto.....	46
Tabla 8: Muestra el pH óptimo en cada tratamiento a distinta concentración de sorbente mixto. ....	47
Tabla 9: Niveles de concentración de cromo en las matrices naturales (césped, raquis de plátano y bentonita cálcica).....	49
Tabla 10: Grupos orgánicos e inorgánicos presentes en las diferentes matrices. ....	54
Tabla 11: Codificación concentración CM 1:1. ....	56
Tabla 12: Codificación tiempo CM 1:1. ....	56
Tabla 13: Codificación concentración CN 1:1.....	57
Tabla 14: Codificación tiempo CN 1:1. ....	57
Tabla 15: Codificación concentración CM 2:1. ....	58
Tabla 16: Codificación tiempo CM 2:1 .....	58
Tabla 17: Codificación concentración CN 2:1.....	59
Tabla 18: Codificación tiempo CN 2:1 .....	59
Tabla 19: Codificación concentración CM 1:2. ....	60
Tabla 20: Codificación tiempo CM 1:2. ....	60
Tabla 21: Codificación concentración CN 1:2.....	61
Tabla 22: Codificación tiempo CN 1:2.....	61
Tabla 23: Datos obtenidos en los modelos de adsorción para la matriz CN 1:1.....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferencias del transporte iónico a través de la superficie del sorbente sólido en los procesos de a) adsorción, b) absorción y c) cambio iónico. ....	14
Figura 2: Procesos de implicados en la sorción entre un soluto y un adsorbente .....	16
Figura 3: Formas catiónicas del Cr (III) en los diferentes rangos de pH. ....	20
Figura 4: Formas aniónicas del Cr (VI) en los diferentes rangos de pH.....	20
Figura 5: Cadena polimérica de moléculas de $\beta$ -glucopiranososa mediante enlaces $\beta$ -1,4-O-glucosídico. ....	32
Figura 6: Cadena de ácidos y alcoholes fenilpropílicos.....	33
Figura 7: Láminas octaédrica y tetraédricas de la bentonita cálcica.....	35
Figura 8: Principales componentes químicos de un silicato arcilloso.....	36
Figura 9: (a) Raquis de plátano, (b) Césped y (c) Bentonita cálcica y los mismos sorbentes después de 15 días de secado al ambiente: (d) Raquis de plátano, (e) Césped y (f) Bentonita cálcica (molida en el mortero). ....	38
Figura 10: Reactor con una muestra de raquis de plátano antes del proceso de digestión ácida. ....	40
Figura 11: (a) Materiales celulósicos en contacto con HCl a 90°C; (b) Secado en estufa a 105 °C después de la modificación y (c) Materiales celulósicos modificados. ....	42
Figura 12: (a) Arcilla en contacto con HCl 2 N a 90°C; (b) Lavado y filtrado de la arcilla y (c) Arcilla modificada .....	43
Figura 13: Diferencias en la coloración entre las matrices naturales y las matrices modificadas químicamente con ácido clorhídrico 2% (a) raquis de plátano modificado de color café claro (b) raquis de plátano natural con un color café oscuro (c) césped modificado con un color verde claro y (d) césped natural con un color verde oscuro. ...	52
Figura 14: Diferencias entre la matriz natural y la matriz modificada químicamente con ácido clorhídrico, en la parte izquierda se encuentra la bentonita modificada con un color café claro y en la parte derecha la bentonita natural con un color café oscuro.....	53
Figura 15: Comportamiento de la matriz CM 1:1 en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas.....	56

Figura 16: Comportamiento de la matriz CN 1:1 en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas.....	57
Figura 17: Comportamiento de la matriz CM 2:1 en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas.....	58
Figura 18: Comportamiento de la matriz CN 2:1 en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas.....	59
Figura 19: Comportamiento de la matriz CM 2:1 en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas.....	60
Figura 20: Comportamiento de la matriz CN 1:2 en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas.....	61
Figura 21: Diagrama de caja entre las medianas de los tratamientos con sorbentes mixtos en el proceso de adsorción .....	63
Figura 22: Diagrama de caja entre las concentraciones utilizadas en el proceso de adsorción de cromo. ....	64
Figura 23: Diagrama de caja entre los tiempos de contacto entre las matrices mixtas y las soluciones acuosas contaminadas por cromo.....	65
Figura 24: Tratamientos utilizados en la investigación en función del tiempo de contacto .....	66
Figura 25: Tratamientos utilizados en la investigación en función de las concentraciones de las soluciones acuosas .....	67
Figura 26: Límites mínimos y máximos de los tratamientos de adsorción. Así mismo, las medianas de los grupos que presentaron mejor adsorción de cromo .....	70
Figura 27: El tratamiento CN1:1 presentó mejor comportamiento mientras que el tratamiento CM 1:1 no tuvo una adsorción adecuada.....	71
Figura 28: Variación de los pHs en función al porcentaje de retención de cromo.....	72
Figura 29: Histograma de las diferentes concentraciones de cromo en función del tiempo de contacto .....	73
Figura 30: Representación gráfica de la ecuación de Langmuir – Freundlich empleando los datos obtenidos en la sorción de cromo del tratamiento CN 1:1 .....	75

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Espectro IR del sorbente natural (relación 1:1).....	86
Anexo 2: Espectro IR del sorbente natural (relación 1:2).....	86
Anexo 3: Espectro IR del sorbente natural (relación 2:1).....	87
Anexo 4: Espectro IR del sorbente modificado (relación 1:1).....	87
Anexo 5: Espectro IR del sorbente modificado (relación 1:2).....	88
Anexo 6: Espectro IR del sorbente modificado (relación 2:1).....	88
Anexo 7: Porcentajes de retención para los tratamientos (concentración y tiempo). .....	89
Anexo 8: Porcentajes de retención en función del tratamiento.....	90
Anexo 9: Porcentajes de retención en función de la concentración.....	91
Anexo 10: Porcentajes de retención en función del tiempo.....	91

## RESUMEN

El presente estudio tiene como fin evaluar la capacidad de sorción de cromo (VI) en diferentes soluciones acuosas, mediante la utilización de un composite constituido de bentonita y celulosa en diferentes proporciones.

La investigación comenzó con la obtención de los sorbentes: pinzones de raquis de plátano (*Musa paradisiaca* L.), césped (*Pennisetum clandestinum*) y bentonita cálcica (material arcilloso); posteriormente, el raquis, el césped y la bentonita cálcica fueron modificados mediante una digestión ácida. Luego se analizó la modificación por medio de espectrofotometría infrarroja.

Se elaboraron tres tipos de matrices (naturales y modificadas) constituidas por bentonita cálcica y celulosa (césped y raquis de plátano) en una relación de 2:1; 1:1 y 1:2, respectivamente; éstas estuvieron en contacto mediante agitación a distintos tiempos con soluciones de cromo preparadas a diferentes concentraciones, se ajustaron a un pH óptimo predeterminado y se examinaron por espectrofotometría de absorción atómica.

Al finalizar la investigación, se observó que la mejor matriz empleada fue la CN (composite natural) en relación 1:1 arcilla-celulosa, donde se analizó la capacidad de retención de los metales en función del pH y del tiempo, para cromo el pH óptimo oscila entre 3 y 5. En el estudio isotérmico se calculó la máxima retención del metal en la matriz (CN 1:1) ( $Q_{max}$ ), cuyo valor fue 145,3 mg cromo/sorbente natural. Los resultados obtenidos permiten concluir que los sorbentes naturales y modificados tienen buena capacidad de sorción.

Palabras clave: cromo (VI), composite, matrices, bentonita, raquis de plátano, césped, celulosa, sorbentes, hidrólisis ácida, adsorción.

## ABSTRACT

The present study aims to assess the sorption capacity of chromium (VI) in different aqueous solutions, using a composite consisting of bentonite and cellulose in different ratios.

The investigation began with the obtention of sorbents: pinzones rachis banana (*Musa paradisiaca* L.), lawn (*Pennisetum clandestinum*) and calcium bentonite (clay material); subsequently, the rachis, lawn and calcium bentonite were modified by acid digestion. Later the modification was analyzed by infrared spectrophotometry.

Three different types of matrices (natural and modified) that consisted of calcium bentonite and cellulose (lawn and banana rachis) were developed in a ratio of 2: 1; 1: 1 and 1: 2, respectively; through agitation at various times these samples were in contact with chromium solutions prepared at different concentrations. The samples were adjusted to a predetermined optimum pH and were examined by atomic absorption spectrophotometry.

After the investigation, it was observed that the best matrix used was the CN (natural composite) in a ratio of 1: 1 clay-cellulose, where the retention capacity of metals was analyzed as a function of pH and time, being for chromium the optimum pH between 3 and 5. The maximum retention of metal in the matrix (CN 1: 1) ( $Q_{max}$ ), which value was 145.3 mg chromium/natural sorbent, was calculated in the isothermal study. The results allow concluding that natural and modified sorbents have good sorption capacity.

Keywords: chromium (VI), composite matrices, bentonite, banana stalk, lawn, cellulose sorbents, acid hydrolysis, adsorption.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha incrementado de forma drástica la presencia de metales pesados en el medio ambiente como resultado de actividades antropogénicas, por esta razón la contaminación del agua se ha convertido en un serio problema dado que dichos metales son descargados a efluentes de agua, convirtiéndose en un foco de contaminación debido su alta velocidad de propagación. Eggs y otros autores (2012, pág. 3) afirman que “Dichos residuos son un riesgo debido a su toxicidad a bajas concentraciones, a su bioacumulación y su persistencia en la naturaleza”.

“El cromo está presente en ambientes acuáticos como Cr (III) y Cr (VI). Si bien el Cr (III) es esencial para el metabolismo humano a bajas concentraciones, el Cr (VI) es tóxico y letal” (Díaz et al., 2013, pág. 2). El cromo es un metal que no puede ser degradado biológicamente, puede ser transformado o retirado del medio hídrico mediante tratamientos en aguas residuales. El Cr (VI) por ser un poderoso oxidante de sustancias orgánicas puede provocar enfermedades graves a la salud humana, alteraciones que van desde malestares estomacales hasta cáncer de pulmón. Actualmente, existen diversos métodos para la remoción de cromo iónico en soluciones acuosas, técnicas como: “reducción, coagulación-floculación, ósmosis inversa, precipitación química, sedimentación, entre otros” (Tejada et al., 2014, pág. 87), que tienen como inconveniente su alto costo tecnológico. La alternativa más viable es el proceso de biosorción o bioadsorción, la misma que utiliza matrices orgánicas e inorgánicas de bajo costo que poseen características adecuadas como biosorbentes, ya que proporcionan sitios activos para el intercambio iónico. Últimamente se han desarrollado investigaciones de diversas matrices que presentan una óptima capacidad de remoción de metales pesados citar por ejemplo, residuos de madera y extracto de algas marinas (Hidalgo, 2010, pág. 53), cáscara de naranja (Tejada et al., 2014, pág.2),

cáscara de arroz (Eggs et al., 2012, pág. 3), bagazo de uva (García, 2008), cáscara de bellota (Aranda, 2010, pág. 27). Dichos materiales pueden ser aprovechados debido a que son productos de desecho en diversas industrias. Los mecanismos de sorción en las matrices dependen de los grupos funcionales activos, ubicados en la capa superficial de los adsorbentes, grupos funcionales como los grupos amino, carboxílicos, hidroxilos, etc., confiriéndole afinidad al sorbente para ligarse a un ion metálico en una disolución. Para determinar las condiciones óptimas en el proceso de adsorción es preciso efectuar estudios sobre pH-óptimo, tiempo de contacto (sorbente/metal) y la concentración máxima de retención del sorbente (Inga, 2012, pág. 15).

El presente trabajo de investigación propuso una metodología para la remoción de Cr (VI) en contacto de soluciones acuosas utilizando como biosorbentes un compuesto mixto formado de raquis de plátano, césped y bentonita cálcica debido a las características físico-químicas que poseen dichos materiales, que posiblemente pueden incrementar la capacidad de adsorción, promoviendo una opción alternativa y válida para la remoción de iones metálicos en aguas residuales, y de esta manera fomentar el cuidado de los recursos hídricos que posee el Ecuador.



## CAPÍTULO 1

### OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

#### 1.1 Planteamiento del problema.

##### Tema

Evaluación de la capacidad de sorción de cromo en solución acuosa en contacto con un composite constituido de bentonita y celulosa.

##### Hipótesis

##### Alternativa

La sorción de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en soluciones acuosas contaminadas por dicho metal es posible empleando un composite (bentonita y celulosa) modificado químicamente.

##### Nula

La sorción de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en soluciones acuosas contaminadas por dicho metal no es posible empleando un composite (bentonita y celulosa) modificado químicamente.

##### Objetivos

##### General

Evaluar la capacidad de sorción de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en solución acuosa en contacto con un composite constituido de bentonita y celulosa.

## Específicos

- ✓ Activar la arcilla natural (bentonita) como sorbente mediante secado y tratamiento químico con ácido clorhídrico.
- ✓ Generar las matrices vegetales como sorbentes mediante secado y modificación química mediante hidrólisis del raquis del plátano y césped (materiales celulósicos).
- ✓ Elaborar tres tipos de matrices constituidas por bentonita activada y materiales celulósicos modificados, en una relación de 2:1; 1:1 y 1:2 respectivamente, por medio de molienda y mezclado de dichos materiales.
- ✓ Determinar la eficacia de las matrices obtenidas para la adsorción de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ).
- ✓ Desarrollar un estudio del efecto del pH, tiempo de contacto óptimo y de la concentración de los metales en la capacidad de adsorción de las matrices en sistema batch.

## Justificación

La contaminación por cromo se deriva de actividades relacionadas a procesos industriales y mineros. En el curtido de pieles, el dicromato sódico es utilizado para obtener un efecto rellenante en las pieles; en la tinción de telas, el cloruro de cromo y dicromato sódico se utilizan para dar color a las fibras; en los estampados de textiles, el acetato de cromo es usado como un mordiente; en la galvanoplastia, el ácido crómico se utiliza para acrecentar la resistencia de los metales, etc., dichas actividades industriales emplean compuestos químicos generando una problemática ambiental a escala nacional por la presencia de altas concentraciones de reactivos que contienen cromo como el dicromato sódico, el cloruro de cromo, el dicromato sódico, el acetato de cromo, el ácido crómico, etc. La mayoría de industrias producen residuos líquidos que son vertidos a cursos de agua generalmente sin un tratamiento adecuado (Medina, 2010, pág. 17).

En el Ecuador, los acuíferos están expuestos a diversos focos de contaminación afectando las condiciones óptimas del agua, provocando que este recurso no renovable se vea alterado por la actividad del hombre. La Constitución de la República del Ecuador, menciona en el art. 12 que:

El agua es considerada como un derecho humano fundamental e irrenunciable, lo que asigna a todos los habitantes del país la garantía de tener acceso al líquido vital, en cantidad y calidad aceptables, precautelando su permanencia para las futuras generaciones. (Constitución, art. 12, 2008).

Por lo tanto, es necesario el desarrollo de tecnologías que reduzcan el riesgo de toxicidad para efluentes (Morales y Ruiz, 2008, pág. 44). Considerando como base de este estudio, las investigaciones realizadas por (Inga, 2012) y (Andrango, 2011) sobre biosorción de metales pesados, los mismos que utilizaron matrices vegetales: raquis de plátano y césped respectivamente; se plantea, por lo tanto, el análisis de estas dos matrices mencionadas más la adición de una arcilla (bentonita cálcica) para la disminución de la concentración de metales en aguas contaminadas; ya que no se ha realizado ningún estudio previo sobre el comportamiento de sorción de dichos sorbentes en conjunto. Se pretende demostrar o descartar la eficiencia de dicha matriz mixta (arcilla y celulosa) en un proceso de sorción para metales pesados (cromo hexavalente), debido a las características que poseen las arcillas por su notable porosidad, su elevada área superficial y su estructura cargada negativamente, lo que nos lleva a plantear dicho material como un buen adsorbente en dicho proceso (Agouborde, 2008, pág. 34). Cabe añadir que, los desechos orgánicos (césped y raquis de plátano) producidos por industrias forestales o agrícolas, no destinan para un uso adecuado, puesto que dichos residuos están formados por un alto contenido de fibras lignocelulósicas (lignina y celulosa) fundamentales en los procesos de adsorción (Inga, 2012, pág. 17), materiales que pueden ser aprovechados como materia prima en la elaboración de adsorbentes no convencionales para la remoción de metales pesados.

Si bien es cierto, se han realizado estudios previos con el cromo y no se ha profundizado en el estudio cinético de dicho metal en contacto acuoso con una matriz mixta en distintas concentraciones como sorbente alternativo. El presente trabajo de tesis, desea aportar con una tecnología aplicable en procesos de biorremediación utilizando el fenómeno de adsorción para describir la asociación de compuestos químicos en forma disuelta con una capa interfacial de un sorbente mixto o fase sólida (Agouborde, 2008, pág. 25). En esta investigación se optará por un sistema estático (batch) para realizar los procedimientos entre las soluciones y la fase sólida (matriz).

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. Metales Pesados**

##### **2.1.1. Metales en el desarrollo de la civilización**

Los metales han sido de vital importancia para el desarrollo y progreso de la civilización. Durante la historia, han existido diversos períodos predominantes donde los metales fueron la principal materia prima para diversos procesos, como ejemplos podemos citar la edad del cobre, bronce y hierro, el uso del oro y la plata demuestran como a través del tiempo el ser humano hizo uso de dichos recursos (Domenéch, 1993, pág. 8).

Sin embargo, con el transcurso de los años se ha desarrollado procesos de remediación para la extracción de metales del medio ambiente, evitando la contaminación en efluentes, suelos y aire reduciendo los daños significativos que produce el manejo de dichos metales (Zaror, 2000, págs. 1-4).

##### **2.1.2. Metales Pesados: Naturaleza y Contaminación**

Los metales pesados son elementos propios de la naturaleza, en muchos casos son útiles para diversas actividades industriales por ejemplo el plomo sirve para la fabricación de tuberías, hablando ya de contaminación los metales pesados tienden a bioacumularse alcanzando concentraciones que sobrepasan los límites normales en el medio ambiente.

### ***2.1.2.1. Metales en la Naturaleza***

Cierta cantidad de metales proviene de fuentes naturales debido a procesos geoquímicos como: la meteorización, la mineralización, las emisiones volcánicas, y otros, dichos iones metálicos son incorporados al entorno natural a través del ciclo hidrológico para formar parte de la corteza terrestre filtrándose a través del suelo por medio del agua produciéndose así una reacción química entre sólidos, líquidos y gases en la naturaleza (Armienta et al., 2009, pág. 19).

### ***2.1.2.2. Contaminación por metales pesados***

La presencia de metales en el aire, suelo y aguas subterráneas o superficiales, pueden ser el resultado de procesos naturales o actividades antropogénicas, en este aspecto, la expresión “metales pesados” se usa cuando hay una connotación de toxicidad” (Lara, 2008, pág. 32), por su parte, las actividades industriales han generado problemas de contaminación por metales pesados (Morales y Ruiz, 2008, pág. 19); en aguas superficiales, por medio de descarga de residuos líquidos; en el aire, por medio de procesos de combustión y en el suelo a través de actividades agropecuarias, ocasionando alteraciones de diversas índoles tanto a nivel ambiental como daños a la salud en el ser humano (Agouborde, 2008, pág. 22). Entre los elementos que pueden citarse como “metales pesados”, se encuentran principalmente el plomo, el cadmio, el mercurio, el arsénico, el zinc, el cobre, el hierro, el cromo y el níquel (Lara, 2008, pág. 32).

La tabla a continuación muestra las actividades industriales y comerciales que generan problemas en aguas contaminadas debido a la contaminación por metales pesados (Rodríguez, 2001, pág. 18).

Tabla 1:

Actividades industriales que generan contaminación en aguas residuales.

Origen	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>Curtidos de pieles</b>				*	*				
<b>Electrónica</b>			*	*	*		*	*	*
<b>Farmacéuticas</b>		*		*	*				*
<b>Fertilizantes</b>		*	*	*	*	*	*	*	*
<b>Fundiciones</b>		*	*	*	*		*	*	*
<b>Galvanizados</b>			*	*	*		*	*	*
<b>Minería</b>	*	*	*	*	*	*	*	*	*
<b>Motores de vehículo</b>			*	*	*				*
<b>Pesticidas</b>		*		*	*	*		*	*
<b>Textiles</b>	*			*	*				*

Elaborado por: Novillo y Vélez.

## 2.2. Problemática de los metales pesados

### 2.2.1. Definición de metal pesado

En términos generales, se incluyen como “metales pesados” a todos los metales de la tabla periódica, excepto los grupos alcalino y alcalinotérreo. Stanley (2007, pág.148), al respecto, señala que “dichos metales están entre los más dañinos de los contaminantes y son de particular interés debido a su toxicidad para los humanos. Estos elementos son, en general, los metales de transición”. Los metales pesados son aquellos que tienen una densidad mayor a  $5 \text{ g/cm}^3$ , son elementos con elevados pesos atómicos, son sólidos excepto el mercurio que es un líquido, poseen una conductividad eléctrica alta, son dúctiles, maleables y sus puntos de fusión tienen valores moderados o altos y la mayoría

son elementos de transición con capacidad para formar compuestos que pueden o no sufrir actividad redox (Morales y Ruiz, 2008, pág. 22; Petrucci et al., 2003, pág. 361).

## **2.2.2. Toxicidad por metales pesados**

### ***2.2.2.1. Cromo***

El cromo (Cr) es un metal de transición ubicado en el grupo VI B de la tabla periódica, “se lo puede encontrar en un grado de oxidación que varía de (-II) a (+VI). Sin embargo, los estados de oxidación más comunes de este elemento son cromo metálico [Cr (0)], cromo trivalente [Cr (III)] y cromo hexavalente [Cr (VI)]” (Wang et al., 2009, pág. 21), siendo los dos últimos los más frecuentes. El cromo metálico es un metal de color gris acerado brillante y es muy resistente frente a la corrosión (Lara, 2008, pág.37).

#### *2.2.2.1.1. Fuentes Naturales*

Según Medina (2010, pág. 6):

En depósitos naturales, la cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) constituye la primera materia para la obtención del cromo y todos sus derivados, en el cual el FeO está en general, sustituido parcialmente por MgO, y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lo está por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La cromita puede producirse artificialmente y puede encontrarse abundantemente en países como: Zambia, Sudáfrica, Zimbahue, etc. Además, el cromo se encuentra en forma de óxido en minerales potásicos como la fuchsita, mica de cromo junto con cal en el gránate de cromo, con magnesia en el piropo, pirosclerita, serpentina. El cromo está también contenido en forma de ácido crómico en la crocoita, melancroita que es un cromato de plomo.



#### *2.2.2.1.2. Beneficios en el organismo*

El cromo (III) es un elemento esencial para la nutrición debido a su baja toxicidad y a su baja absorción en el organismo. La deficiencia de este elemento da lugar a la intolerancia a la glucosa, incapacidad de asimilar la glucosa y otros desordenes metabólicos, ya que parece participar en el metabolismo de los lípidos, en el de los hidratos de carbono, así como en otras funciones. El Consejo Nacional de Investigación de los E.E.U.U., estima una ingesta segura y adecuada de 50 a 200 µg/día, que es aproximadamente el rango de dieta diaria (Raymond, 2004, pág. 73).

#### *2.2.2.1.3. Toxicidad*

Las alteraciones asociadas a la exposición de cromo dependen del estado de oxidación en que se encuentre. El cromo metálico (0) y los compuestos de cromo (III) no son considerados un riesgo, mientras que el cromo (VI) es tóxico en humanos y animales si se inhala, se ingiere por medio de alimentos o se bebe agua contaminada con dicho metal (Lara, 2008, pág.38).

Por esta razón, el cromo hexavalente se considera letal a una dosis mayor de 3g para adultos. Los síntomas que se presentan inicialmente por inhalación de cromo son vómitos leves y diarreas persistentes, posteriormente el cuadro se empeora con una diátesis hemorrágica. Si se produce una exposición reiterada por inhalación de cromo hexavalente, de vapores de ácido crómico o polvo de cromato desencadena perforaciones del tabique nasal y ulceraciones en la piel aumentando la incidencia de cáncer en los órganos respiratorios. Sin embargo, se han reportado efectos tóxicos graves en plantas en concentraciones mínimas de aproximadamente  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de cromo hexavalente (Wang et al., 2009, pág. 21).

#### *2.2.2.1.4. Aplicaciones*

El cromo se utiliza en la metalurgia del acero para producir aleaciones. La cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) se emplea como ladrillo de revestimiento en láminas industriales para

fabricar materiales refractarios. El dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) se emplea en análisis volumétricos como agente titulante en el laboratorio. Los compuestos del cromo, principalmente las formas cromo (III) y cromo (VI) producidos por la industria, se usan para cromados de metales, manufactura de colorantes y pigmentos, curtido de cuero y preservación de madera (Medina, 2010, pág. 10).

### **2.3. Tratamientos convencionales para la remoción de los metales pesados**

Como se ha mencionado anteriormente, el aumento de actividades antropogénicas ha provocado la acumulación de metales pesados en medios hídricos. La deficiencia de medios naturales para la eliminación de dichos iones metálicos ha promovido el uso de diferentes tecnologías, tales como la precipitación química, la electrodiálisis, la filtración por medio de membranas, entre las más utilizadas para tratar medios acuosos que contengan una alta concentración de metales pesados.

#### **2.3.1. Precipitación química**

Esta técnica consiste en la precipitación química de iones metálicos disueltos en un medio acuoso mediante la adición de reactivos apropiados para formar compuestos insolubles en el agua por medio de óxido/reducción. “Generalmente, los metales precipitan al aumentar el pH solubilizando el metal y formando un precipitado” (Rivas, 2006, pág. 35).

“Este procedimiento puede llegar a generar costos elevados debido a que dicha tecnología forma un lodo difícil de eliminar y las sustancias utilizadas para la precipitación no pueden ser recuperadas para su reutilización” (Lee et al., 1998, pág.2 ).

### **2.3.2. Procesos electroquímicos**

Los procesos electroquímicos utilizan celdas con membranas catiónicas (carga negativa) o aniónicas (carga positiva) que, mediante la acción de un campo eléctrico, son capaces de movilizar los cationes (iones positivos) o aniones (iones negativos) respectivamente, a través de las membranas repeliendo los iones de igual carga eléctrica. El principal problema de dicha técnica es el ensuciamiento de las membranas de la celda, teniendo que tratar las aguas residuales con anterioridad para evitar pérdidas de dinero y tiempo por mantenimiento de las mismas (Ramalho, 1996/2003, págs. 628-629; Rivas, 2006, pág.54).

### **2.3.3. Tecnología de membranas**

Es un proceso donde se utiliza una membrana semipermeable al disolvente pero impermeable al soluto, estas membranas permiten la difusión de ciertas especies químicas donde el disolvente fluye espontáneamente a través de la membrana permeable además los iones no penetran las membranas dejando así libre paso para el soluto. Este procedimiento presenta algunos inconvenientes, como por ejemplo, las membranas no resisten ciertos agentes químicos, ciertos valores de pH, se requiere personas calificadas para el funcionamiento e implementación de los equipos, lo que resulta ser costoso (Ramalho, 1996/2003, pág. 635; Rivas, 2006, pág.54).

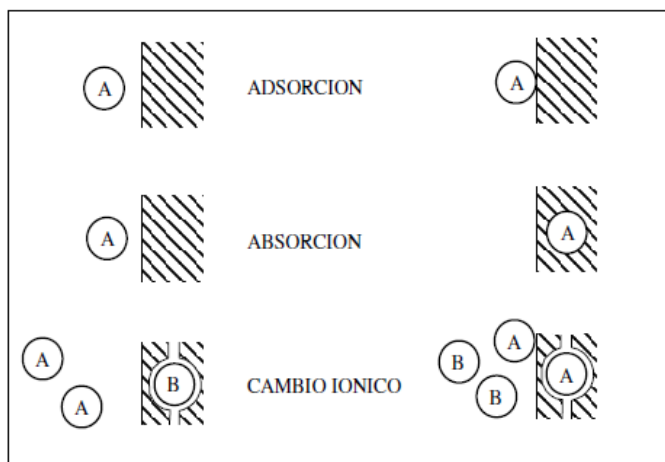
### **2.4. Adsorción: alternativa convencional**

Actualmente, existe una serie de tratamientos destinados a la depuración de metales pesados en medios acuosos, dichas tecnologías no siempre son aplicables en todas las situaciones, debido a desventajas en los procesos como por ejemplo: sensibilidad por la variación del pH, la posibilidad de crear problemas secundarios como lodos difíciles de

tratar, costos sumamente altos. Por esta razón, se ha visto la necesidad de disponer métodos económicos y alternativos que demuestren efectividad en el tratamiento de aguas residuales, en este sentido, existen diferentes procesos que están siendo desarrollados para extraer metales pesados de efluentes líquidos, destacándose entre ellos la adsorción (Ramalho, 1996/2003, pág. 627)

Agouborde (2008, pág. 25) menciona que, “el proceso donde las moléculas se acumulan en la capa superficial de un adsorbente (fase sólida) se conoce como adsorción”. Si las moléculas penetran al interior de la fase sólida, el proceso es conocido como absorción. El término sorción es utilizado generalmente cuando los procesos de adsorción y absorción ocurren simultáneamente, puesto que no se puede distinguir uno de otro, mientras que, si la adsorción de una o varias especies iónicas son acompañadas por la desorción simultánea de una cantidad equivalente de especies iónicas, el proceso se denomina como adsorción por intercambio. Los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico se pueden observar en la siguiente figura.

Esquema de los diferentes procesos de sorción.



*Figura 1:* Diferencias del transporte iónico a través de la superficie del sorbente sólido en los procesos de a) adsorción, b) absorción y c) cambio iónico.

Fuente: (Agouborde, 2008, pág. 26)

### 2.4.1. Mecanismos de sorción

Los fenómenos de adsorción se producen mediante fuerzas de Van der Waals (adsorción física) donde la superficie específica del adsorbente forma un enlace no covalente mediante la combinación de fuerzas de atracción o repulsión asimismo pueden ser el resultado de interacciones de carácter químico (adsorción química), donde se producen uniones superficiales por medio de fuerzas químicas (Elías, 2009, pág. 101-102).

“No hay línea divisoria neta entre los dos tipos de adsorción pudiéndose distinguirlos claramente solo en situaciones extremas”, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios (Arvía y Giordano, 1983, pág. 7):

Sin embargo, existe una diferencia básica entre la fisisorción y la quimisorción, es decir, en la adsorción física la especie adsorbida (fisisorbida) mantiene su naturaleza química, por el contrario, en la adsorción química la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una modificación, dando lugar a una especie química diferente (Agouborde, 2008, pág. 26).

A continuación se muestra esquemáticamente los distintos mecanismos de sorción que se han sugerido para explicar la retención de los metales por parte del sorbente mixto.

Tipos de mecanismos en el proceso de sorción.

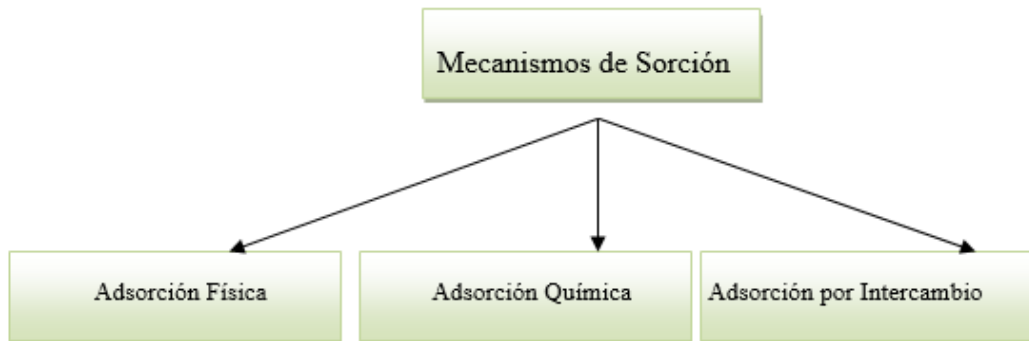


Figura 2: Procesos de implicados en la sorción entre un soluto y un adsorbente

Fuente: (Lara, 2008, pág. 62).

Elaborado por: Novillo y Vélez.

#### ***2.4.1.1. Adsorción Física***

El equilibrio en el sistema (adsorbato/adsorbente) es rápido y reversible, en la fisisorción no se producen cambios en la composición química de las estructuras debido a que la desorción utilizada energía insuficiente que permita romper el enlace químico, a pesar de una distorsión geométrica en la molécula puede disminuir la presión de equilibrio en el sistema. Las fuerzas que actúan en la adsorción física no son selectivas entre adsorbato y adsorbente debido a que las interacciones moleculares son poco específicas (Arvía y Giordano, 1983, pág.7).

#### ***2.4.1.2. Adsorción Química***

Por el contrario, la quimisorción es un proceso de mayor especificidad. Por consiguiente, el equilibrio del sistema (adsorbato/adsorbente) es

relativamente lento e irreversible, es decir, se produce una interacción más fuerte entre enlaces químicos en los centros activos del adsorbente, lo que implica ruptura y formación de nuevas estructuras químicas por el uso mayor de energía en el desarrollo de la desorción. Por su naturaleza, está limitada a una monocapa sobre la superficie del adsorbente pero puede producirse adsorción física en multicapas sobre la primera capa quimiadsorbida (Arvía y Giordano, 1983, pág. 7).

#### ***2.4.1.3. Intercambio Iónico***

La adsorción por intercambio iónico es un fenómeno donde el equilibrio del sistema (adsorbato/adsorbente) es rápido y reversible. Por esta razón, la superficie del adsorbente se encuentra cargada eléctricamente (positiva o negativamente) donde entra en contacto con el medio acuoso provocando que los iones de carga opuesta del medio acuoso se concentren en la fase solución-sólido removiendo iones lábiles para ser transferidos fácilmente por otros iones conservando su carga. Se trata de un proceso regulado por un equilibrio cinético entre los iones adsorbidos y los iones del agua donde la fuerza de enlace de los iones depende de su valencia y de las características del adsorbente (Driss, 2010, pág. 79).

Por otra parte, los iones divalentes son adsorbidos con mayor frecuencia que los monovalentes. Favoreciendo así, la adsorción de iones de mayor carga pero dicha selectividad decrece con el incremento de la fuerza iónica en la solución, mientras que la disolución favorece a la retención de los iones de mayor carga. Por lo tanto, existen diferencias entre adsorción química y adsorción física como se puede observar en la siguiente tabla.

Tabla 2:

Diferencias entre adsorción física y adsorción química.

Parámetro	Adsorción Física	Adsorción Química
<b>Adsorbente</b>	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
<b>Rango de acción</b>	Es posible en capas múltiples	Capa monomolecular
<b>Reversibilidad</b>	Altamente reversible	Generalmente irreversible
<b>Importancia</b>	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros.	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales.

Nota: Se realizó una modificación de la tabla de Smith (2004, pág. 368), en las columnas correspondientes a adsorción física y adsorción química, porque en este estudio solamente se consideran los cuatro primeros parámetros.

Adaptado por: Novillo y Vélez.

#### 2.4.2. Efecto de las principales variables en el proceso de sorción

En la remoción de metales pesados debe precisarse previamente las condiciones adecuadas para que se produzca efectivamente dicho fenómeno debido a que una serie de variables pueden favorecer o limitar su mecanismo. A continuación se analiza el efecto de las condiciones que, generalmente son consideradas como las más importantes en la eliminación de metales pesados.



1. El pH de la solución.
2. Tiempo de contacto.
3. La concentración inicial tanto del metal como del adsorbente.
4. El pre tratamiento del material sólido.

#### ***2.4.2.1. Efecto del pH***

El parámetro más relevante en los procesos de adsorción es el valor del pH debido a la naturaleza del metal (aniónica o catiónica) afectando a la química de la solución, por esta razón se produce una competición entre grupos funcionales en la superficie del adsorbente y los iones metálicos (Driss, 2010, pág. 165).

Un pH óptimo es aquel donde se produce una retención máxima del metal, anteriores investigaciones mencionan que “la adsorción de cationes suele estar favorecida a valores de pH superiores a 4,5 y la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, que se encuentra entre, 1.4 y 4” (Rivas, 2006, pág. 57).

En los procesos de adsorción el comportamiento del cromo dependerá exclusivamente en la forma en la que el metal se encuentre, ya sea, Cr (III) en forma de catión o Cr (VI) en forma aniónica en una disolución. En últimas investigaciones, se ha demostrado que mientras el cromo hexavalente era retenido por la biomasa, otra parte del Cr (VI) inicial se reducía a Cr (III) hasta alcanzar un equilibrio (Medina, 2010, pág. 25)

En las figuras 3 y 4 se muestran las distintas especies de cromo (III) y Cr (VI) respectivamente, que se encuentran en una disolución en función del pH.

### Especiación del Cr (III) en función del pH.

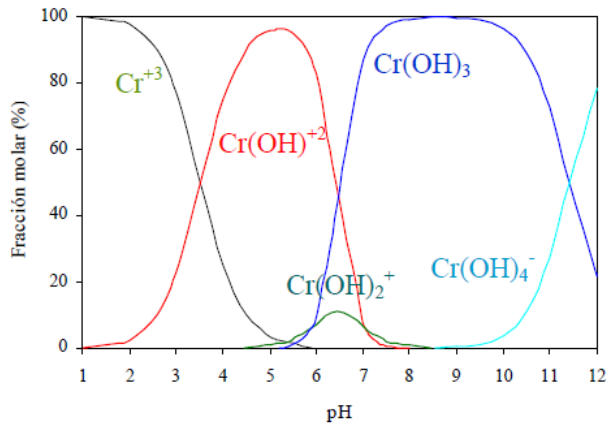


Figura 3: Formas catiónicas del Cr (III) en los diferentes rangos de pH.

Fuente: (Rivas, 2006, pág. 76).

### Especiación del Cr (VI) en función del pH.

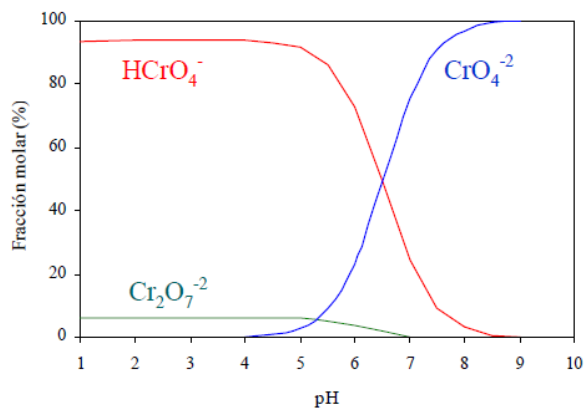


Figura 4: Formas aniónicas del Cr (VI) en los diferentes rangos de pH.

Fuente: (Rivas, 2006, pág. 76).

#### ***2.4.2.2. Tiempo de Contacto***

El tiempo de contacto es un parámetro importante, ya que muestra el tiempo de saturación del sorbente, por lo cual, no aumenta la cantidad de metal eliminado, por más que se mantenga en contacto con la solución contaminada provocando de esta manera que no se produzca más adsorción. La evaluación del efecto del tiempo es necesaria para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio cinético de sorción de metales pesados para determinar la naturaleza del proceso (Aranda, 2010, pág. 24).

#### ***2.4.2.3. Efecto de la concentración inicial de metal***

“La concentración inicial del metal, es un parámetro considerable debido a que un aumento en la concentración de metal en una solución aumenta las posibilidades de recuperación debido a la gradiente de concentración del metal” (Driss, 2010, pág.79).

Los materiales adsorbentes establecen distintos equilibrios de recuperación en contacto con soluciones a diferentes concentraciones de metal dependiendo de las condiciones experimentales de la investigación. Los resultados de los equilibrios en el proceso entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la disolución da lugar a la isoterma de equilibrio y su ecuación se determina usando distintos modelos matemáticos (Hidalgo, 2004, pág. 51).

#### ***2.4.2.4. Efecto de la concentración inicial del sorbente***

Por otra parte, el aumento en la cantidad de biosorbente empleado en el proceso de adsorción influye de manera directa en la eficacia de remoción de metales pesados ya que un aumento en la proporción de biomasa favorece la disminución en la capacidad de remoción del metal, aunque aumenta la eficacia de remoción (Aranda, 2010, pág. 39).

#### ***2.4.2.5. Influencia del pretratamiento del sorbente***

El pretratamiento del adsorbente es un parámetro importante que tiene como objetivo aumentar la capacidad de adsorción. La finalidad de esta variable es proporcionar grupos funcionales a la biomasa para el intercambio de iones entre el sorbente y la solución. El pretratamiento puede ser un lavado con agua, con ácidos o bases, o un aumento de temperatura. En el caso de realizar una modificación con químicos, es adecuado tener una etapa posterior de lavado del biosorbente para eliminar los restos del reactivo químico empleado.

Lara (2008, pág. 71) menciona que:

La presencia o ausencia de determinados grupos funcionales afecta a las interacciones del biosorbente con los metales pesados. El tratamiento con determinados ácidos introduce grupos ácidos extras para la formación de grupos éster en el biosorbente.

## 2.5. Caracterización de los sorbentes

Los sorbentes poseen diversos grupos químicos entre los cuales se pueden citar los siguientes: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, amina, amida, etc., que permiten la afinidad entre el sitio activo de la superficie del sorbente y el metal, es decir la fuerza de unión (Rivas, 2006, pág.127).

La mayoría de grupos activos implicados en la adsorción son ácidos, esto es, son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan.

Lara (2008, pág. 87) sostiene que:

Cuando el pH de la solución sobrepasa la fuerza de disociación de los iones (pKa), los grupos se hacen mucho más disponibles para la atracción del catión, por el contrario, los grupos básicos son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan atrayendo aniones si el pH del medio desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen. La caracterización del sorbente se lleva a cabo, generalmente, mediante análisis infrarrojo.

En la asignación de los grupos funcionales, se tomó en cuenta los grupos típicos de compuestos orgánicos e inorgánicos según las respectivas frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos de los espectros IR, los mismos que se muestran a continuación:

**Tabla 3:**

Frecuencias características de grupos orgánicos.

Frecuencias características de grupos orgánicos			
f= fuerte, m= medio, d= débil			
Tipo de vibración		Frecuencia (cm-1)	Intensidad
<b>C-H</b>	Alcanos (tensión)	3000-2850	F
	-CH <sub>3</sub> (flexión)	1450 y 1375	M
	-CH <sub>2</sub> (flexión)	1465	M
	Alquenos (tensión)	3100-3000	M
	Alquenos (fuera del plano de flexión)	1000-650	F
	Aromáticos (tensión)	3150-3050	F
	Aromáticos (fuera del plano de flexión)	900-690	F
	Alquino (tensión)	ca. 3300	F
	Aldehídos	2800-2700	D
<b>C=C</b>	Alqueno	1680-1600	m-d
	Aromáticos	1600 y 1475	m-d
<b>C≡C</b>	Alquino	2250-2100	m-d
<b>C=O</b>	Aldehído	1740-1720	f
	Cetona	1725-1705	f
	Ácidos carboxílicos	1725-1700	f
	Éster	1750-1730	f
	Amida	1670-1640	f
	Anhídridos	1810 y 1760	f
<b>C-O</b>	Alcoholes, éteres, ésteres, anhídridos	1300-1000	f
<b>O-H</b>	Alcoholes, fenoles libre	3650-3600	m
	Alcoholes, enlace H	3500-3200	m
	Ácidos carboxílicos	3400-2400	m
<b>N-H</b>	Aminas y aminas primarias y secundarias (tensión)	3500-3100	m
	Aminas y aminas primarias y secundarias (flexión)	1640-1550	m-f
<b>C-N</b>	Aminas	1350-1000	m-f

Fuente: (Rubinson, 2001, pág. 475)

Tabla 4:

Frecuencias características de grupos inorgánicos.

Frecuencias características de grupos inorgánicos		
f= fuerte, m= medio, d= débil, a= agudo		
Grupo	Frecuencia (cm-1)	Intensidad
<b>(BO2)-</b>	1300-1350	f
<b>(B4O7)-2</b>	975-1000	m
	1050-1080	m
	1330-1370	f
<b>(CO3)-2</b>	850-875	m
	1425-1450	f
	2400-2600	d
<b>(HCO3)-2</b>	650-665	m
	685-720	m
	820-850	m
<b>(SiO3)-2</b>	470-480	f
	560-585	d
	940-1015	f
<b>Silicatos</b>	940-1050	f
<b>(NO2)-</b>	470-480	f
	560-585	d
	940-1015	f
<b>(NO3)-</b>	800-850	m,a
	1350-1375	f
<b>(PO4)-2</b>	1000-1050	f,f

Fuente: (Rubinson, 2001, pág. 476).

## **2.6. Modelos teóricos**

### **2.6.1. Cinéticas de sorción**

El estudio cinético proporciona, las velocidades de adsorción en función del tiempo de contacto. Es decir, la capacidad de equilibrio (tiempo óptimo) del sistema adsorbato/adsorbente donde los sitios activos de la superficie del adsorbente son ocupados plenamente por los iones metálicos migrando de la fase líquida a la fase sólida.

Hidalgo (2010, pág. 20) menciona que:

El proceso de adsorción incluye cuatro etapas cinéticas que a continuación se detallan:

1. En primer lugar el transporte del adsorbato en la fase líquida. Usualmente es rápido debido a la agitación.
2. Transferencia del líquido a través de la capa superficial del adsorbente (difusión de película).
3. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos formas: difusión en el líquido dentro del poro y/o en los sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).
4. Adsorción de los iones metálicos en la superficie interna del adsorbente.

Las tres primeras son etapas físicas, es un proceso muy rápido (fisisorción), en cambio la última etapa viene acompañada por una reacción química (quimisorción). Existen modelos matemáticos adecuados para ajustar los valores experimentales, donde los valores obtenidos por los ajustes probados facilitan calcular los resultados del proceso.



### 2.6.2. Isotermas de equilibrio

Describen la relación entre la afinidad de un adsorbato con un adsorbente en el agua a temperatura constante (Mihelcic y Zimmerman, 2011, pág. 79). Estas relaciones de equilibrio se describen mediante las isotermas de adsorción, las cuales deben ser capaces de tomar en cuenta dos características principales: la formación de capa (monocapa o multicapa) y superficie (heterogénea o homogénea) dependiendo del comportamiento en la interacción entre el adsorbato y adsorbente; es por este motivo que se consideran las concentraciones iniciales y finales de los ensayos, así como también la masa de la muestra empleada para determinar la tasa máxima de retención. Ningún modelo es enteramente satisfactorio, aunque existen algunos que, en determinados casos, resultan aceptables (Inga, 2012, pág. 22; Muñoz, 2007, pág. 40). Es por esta razón se han desarrollado diversos modelos matemáticos para el tratamiento de los datos experimentales siendo los más utilizados los modelos desarrollados por Langmuir (1918) y por Freundlich (1926).

Cálculo tasa de sorbente del metal.

$$Q = \frac{(C_i - C_e) * V}{X_o}$$

Donde:

Q= Tasa de sorción del metal (mg metal/g sorbente).

C<sub>i</sub> = Concentración inicial del metal en solución (mg/l).

C<sub>e</sub> = Concentración final del metal (en equilibrio) en solución (mg/l).

X<sub>o</sub> = Cantidad de sorbente agregado (g).

V = Volumen de solución (l).

### 2.6.3. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir, describe la atracción basado principalmente en fuerzas físicas (fuerzas de Van der Waals o electrostáticas) entre los iones metálicos y la superficie del sorbente, en este modelo no se tiene en cuenta las agrupaciones moleculares con el material, ya que, se basa en la hipótesis de que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para adherirse a la superficie es independiente de si hay o no sitios activos ocupados y no tiene interacción entre moléculas retenidas. (Hidalgo, 2004, pág. 26 y Lazo et al., 2008, pág. 2).

Para utilizar este modelo se debe tener en cuenta los siguientes aspectos:

- La superficie de adsorción es uniforme.
- La adsorción por el soluto se produce sobre una monocapa.
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, por lo tanto, no se mueven sobre la superficie.

Para la isotrema de Langmuir se puede linealizar la ecuación graficando  $1/Q$  vs.  $1/C_e$  (realizándose una regresión lineal con lo que se obtiene la ecuación  $y=mx+b$ ), obteniéndose la siguiente relación:

Isoterma de Langmuir linealizada

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{b * Q_{max} * C_e}$$

Donde:

$Q_{max}$  = Tasa máxima de retención del metal (mg metal/g biosorbente).

$b$  = constante relacionada con la afinidad del biosorbente por los iones del metal, siendo  $b$  la ordenada y su recíproco la tasa máxima de retención del metal.

#### 2.6.4. Isoterma de Freundlich

Es un modelo empírico donde la sorción va en función de la concentración de equilibrio sin tener en cuenta las variaciones de pH dando lugar a la formación de multicapas sobre la superficie del adsorbente que es totalmente heterogénea; “considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción” (Hidalgo, 2008, pág. 27). Dicho modelo es aplicado a rangos de concentración bajos e intermedios, ya que asume la existencia de un número infinito de sitios de reacción desocupados, sin embargo no muestra una máxima capacidad de adsorción (Figueroa y Rodríguez, 2008, pág. 3).

Para aplicar la isoterma de Freundlich hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- No hay quimisorción.
- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.

Para la isoterma de Freundlich se grafica  $\log C_e$  vs  $\log q$  (realizándose una regresión lineal con lo que se la ecuación  $y=mx+b$ ) y se rige por la siguiente fórmula.

Isoterma de Freundlich linealizada

$$\log q = \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e + \log K$$

Donde:

$n$  = Constante relacionada con la intensidad de sorción del biosorbente en función de su grado de heterogeneidad. Siendo  $n$  el recíproco de la pendiente  $m$ .

$K$  = Constante de Freundlich relacionada a la capacidad de sorción del biosorbente. Siendo  $\log K = b$

$n > 1$  Afinidad significativa del biosorbente por el metal.

$K > 1$  Capacidad significativa de sorción del biosorbente.

### **2.6.5. Isoterma de Langmuir-Freundlich**

Este modelo matemático es utilizado para representar superficies heterogéneas. “A bajas concentraciones de sorbato se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones de sorbato predice una capacidad de sorción en monocapa característica de la isoterma de Langmuir” (Hidalgo, 2008, p. 28).

Isoterma de Langmuir-Freundlich.

$$q = \frac{K C e^{1/n}}{1 + a C e^{1/n}}$$

Donde:

$q$  = es la cantidad de metal retenido en el biosorbente (mg/g).

$C_e$  = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

$K$  y  $a$  son constantes empíricas

## **2.7. Materiales adsorbentes**

### **2.7.1. Materiales orgánicos**

Los materiales orgánicos suelen ser abundantes en países donde la actividad agropecuaria, es una de las industrias más importantes, constituyéndose en un material de desecho sin uso. Materiales que son aptos para los procesos de remoción de metales pesados en tratamientos como la adsorción debido a su alto contenido de fibras lignocelulósicas (lignina y celulosa) que han demostrado ser eficientes en la remoción de

iones metálicos en efluentes contaminados, son materiales abundantes y de bajo costo lo que permite destinarlos a procesos no convencionales. Las paredes celulares de las plantas están compuestas en su mayoría por polisacáridos (celulosa, hemicelulosas y pectinas), compuestos fenólicos (lignina), minerales, lípidos y proteínas (Prinsen, 2010, pág. 125).

#### ***2.7.1.1. Celulosa***

“La celulosa es la más abundante de todos los compuestos orgánicos naturales, y alcanza una tercera parte de toda la materia vegetal; forma parte de la membrana celular de la mayor parte de las plantas” (Espinoza, 1997, pág. 88).

“Se encuentra presente a manera de microfibrillas empaquetadas densamente; la superficie de estas microfibrillas es soberanamente polar, gracias a los grupos carboxilos que se encuentran asociados entre sí por puentes de hidrógeno” (Prinsen, 2010, pág.127).

Constituye el mayor componente de las fibras vegetales y madereras, es el elemento más importante de la pared celular de las plantas, el mismo que indica el grado de madurez de una planta, es decir, a mayor madurez, mayor contenido de celulosa. A nivel químico, es un polisacárido insoluble en agua, cuya fórmula estructural es  $(C_6H_{12}O_5)_n$ , está constituido por algunas unidades de  $\beta$ -glucosa (de 50 hasta 5 000 o más), las mismas que se encuentran unidas por un enlace glucosídico  $\beta$  1-4 (Mejía, 2012) como se puede apreciar en la figura 5.

## Estructura y composición de la cadena de celulosa.

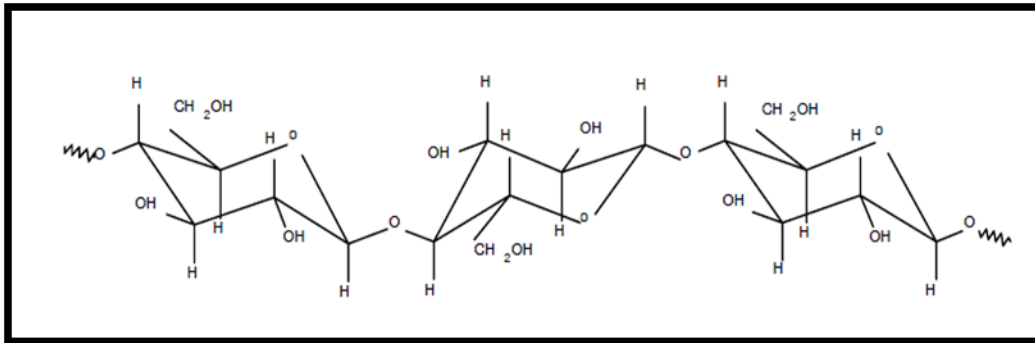


Figura 5: Cadena polimérica de moléculas de  $\beta$ -glucopiranosas mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico.

Fuente: (Oliva, 2003, pág. 63).

### **2.7.1.2. Hemicelulosa**

Las hemicelulosas son polisacáridos insolubles en agua pero solubles en medio alcalino. La función más importante que cumple la hemicelulosa, es la interacción con la celulosa y lignina para suministrar rigidez a la pared celular; su capacidad de enlace y su conducta visco-elástica, proporciona cualidades como: grado de hinchamiento, rehidratación, plasticidad, flexibilidad, rigidez y dureza (Prinsen, 2010, pág. 128).

### **2.7.1.3. Lignina**

La lignina es el segundo biopolímero más grande de la corteza terrestre después de la celulosa. Cumple con funciones como: el transporte de agua, nutrientes y metabolitos; proporciona permeabilidad de los poros entre las células vegetales. Estructural y químicamente, la lignina es un polímero aromático tridimensional complejo (figura 6), ya que su estructura ha sido ardua de determinar porque es insoluble y no es posible hidrolizarla con ácidos (Mejía, 2012, pág. 46).

## Estructura y composición de la cadena de lignina.

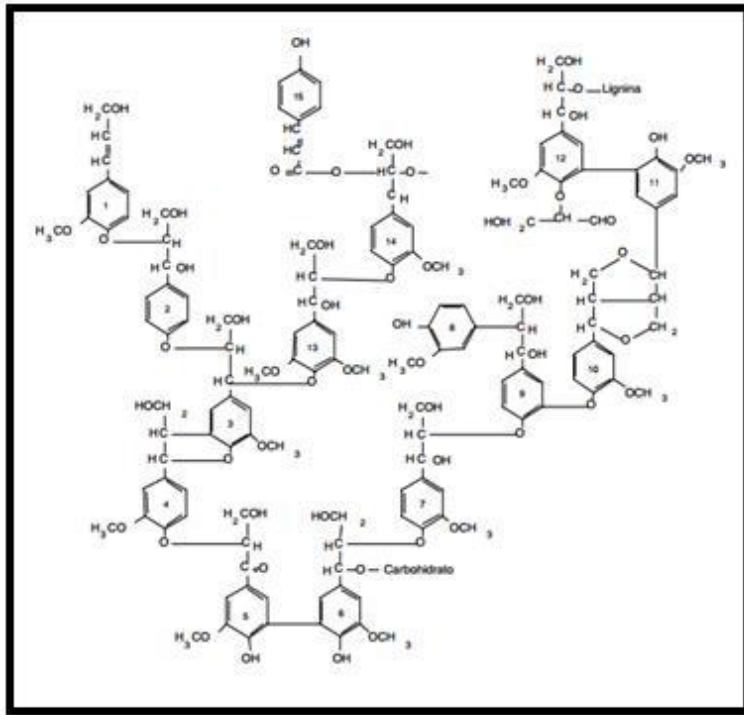


Figura 6: Cadena de ácidos y alcoholes fenilpropílicos.

Fuente: (Oliva, 2003, pág. 64).

### 2.7.2. Materiales Inorgánicos

En general, el uso de materiales inorgánicos en los procesos de remoción de metales pesados como adsorbentes no convencionales, son una elección factible debido a su bajo costo, abundancia en la naturaleza o constituyen un material de residuo por diversas actividades industriales transformándose de esta manera en materia prima para los procesos de adsorción siendo los más utilizados las arcillas y zeolitas, ya que han mostrado resultados eficientes comparados con otros adsorbentes como el carbón activado que adsorbe cantidades relativamente bajas de iones metálicos siendo poco selectivo con el tipo de metal en los procesos de adsorción (Barrera et al., 2010, pág. 2).

### **2.7.2.1. Arcillas**

Son materiales que por sus características físico-químicas son de gran interés para el hombre. Actualmente se las utiliza con una enorme aplicación tecnológica, como por ejemplo en tecnologías agrícolas, en ingeniería, en construcción, como adsorbentes en procesos no convencionales de remoción de metales pesados, etc. (Galeano, 2011).

Flores (2011, pág. 35) define a una arcilla como un material cristalino, de baja granulometría que presenta cierta plasticidad cuando es mezclado con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas extremadamente pequeñas ( $2\mu\text{m}$ ). Las arcillas están químicamente constituidas por  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ , frecuentemente  $\text{Fe}^{3+}$ , metales alcalinos y alcalinos-térreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos.

Las arcillas poseen una gran área superficial ( $800\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), siendo materiales adecuados en los procesos de adsorción. “Existen tres grupos de arcillas: las montmorillonitas, las caolín y las micas hidratadas” (Hidalgo, 2004, pág. 40).

De los tres grupos, se encuentra la montmorillonita, un silicato laminar cuyo componente principal es la bentonita, estos minerales son aluminosilicatos laminares bidimensionales poseen cristales más pequeños ( $<2\mu\text{m}$ ) presentando mayor área superficial y capacidad de adsorción debido a la presencia de cargas negativas en su superficie aumentando así la capacidad de intercambio con otros iones. Generalmente, los iones metálicos interactúan con la arcilla, por medio de fisisorción o intercambio iónico (Barrera et al., 2010, pág. 2).



Flores (2011, pág. 36), menciona que:

La estructura básica de la bentonita es del tipo 2:1 y está formada por dos grupos principalmente:

- Grupos tetraédricos:  $\text{Si}^{4+}$  y esporádicamente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $^{3+}$ .
- Grupos octaédricos: especialmente  $\text{Al}^{3+}$  y frecuentemente  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  con un cierto grado de sustitución isomórfica.

La figura a continuación ilustra la estructura de las capas laminares de la bentonita, es decir, lámina tipo 2:1. Entre ellas destaca la montmorillonita (bentonita) cuya ecuación es  $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ , la sustitución isomórfica generalmente se produce de hierro (Fe) por aluminio (Al) en la capa octaédrica.

Estructura laminar de la bentonita 2:1 (montmorillonita).

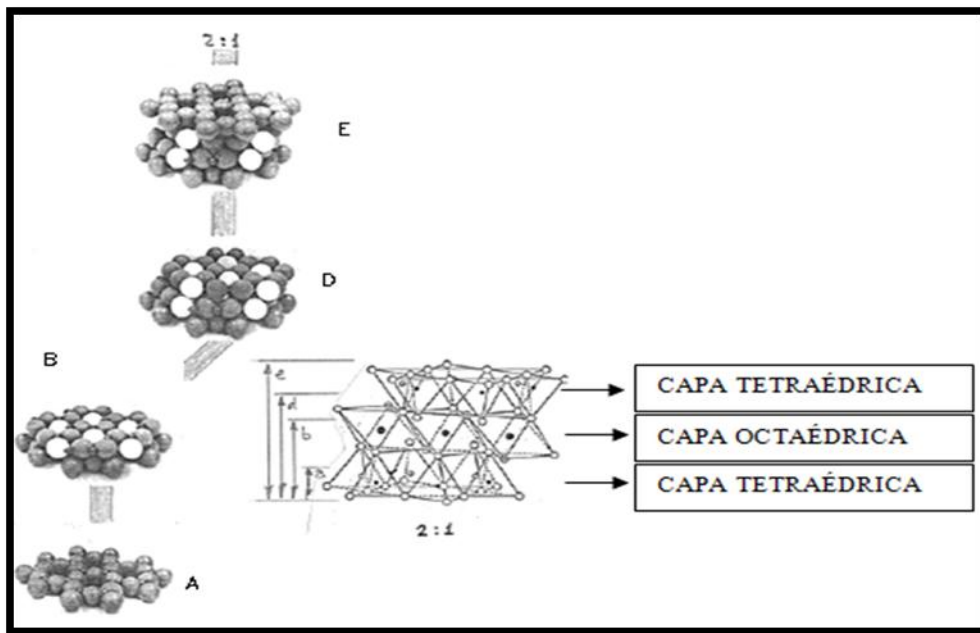
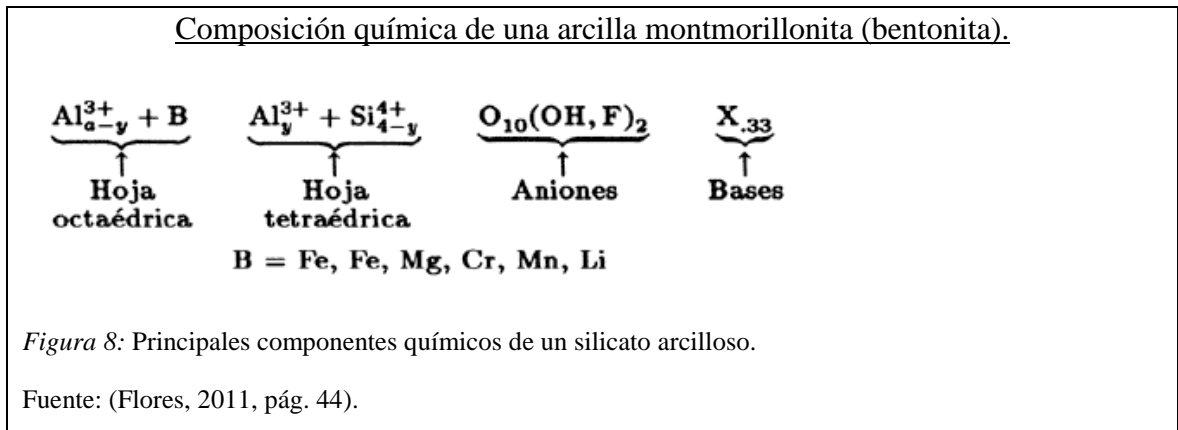


Figura 7: Láminas octaédrica y tetraédricas de la bentonita cálcica.

Fuente: (Flores, 2011, pág. 165).

La hoja tetraédrica está conformada únicamente por silicio y aluminio como se puede contemplar en la fórmula estructural (figura 8); mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (B). Por este motivo se puede sustituir el aluminio o silicio por un catión de menor carga eléctrica, dando lugar a una deficiencia de carga eléctrica originando algunas de las propiedades superficiales de las arcillas como son la capacidad de intercambio catiónico, la adsorción de moléculas polares, etc., las mismas que pueden introducirse en el espacio interlamilar de la arcilla (Flores, 2011, pág. 37).



## CAPÍTULO 3

### MARCO METODOLÓGICO

En la ejecución de la parte experimental se ha tenido en cuenta una metodología similar a (Andrango, 2011) e (Inga, 2012) debido a sus notorios resultados, las anteriores investigaciones demostraron que los residuos vegetales (césped y raquis de plátano) presentan una buena capacidad de adsorción de iones metálicos, por lo tanto, se da continuidad a los procesos desarrollados en dichas investigaciones, las mismas que fueron culminadas en la Universidad Politécnica Salesiana.

El presente trabajo investigativo, pretende determinar la capacidad de adsorción de los materiales de contenido celulósico (césped y raquis de plátano) en conjunto con la adición de un material arcilloso (bentonita cálcica).

Los experimentos realizados en la presente investigación se pueden enmarcar en dos grupos:

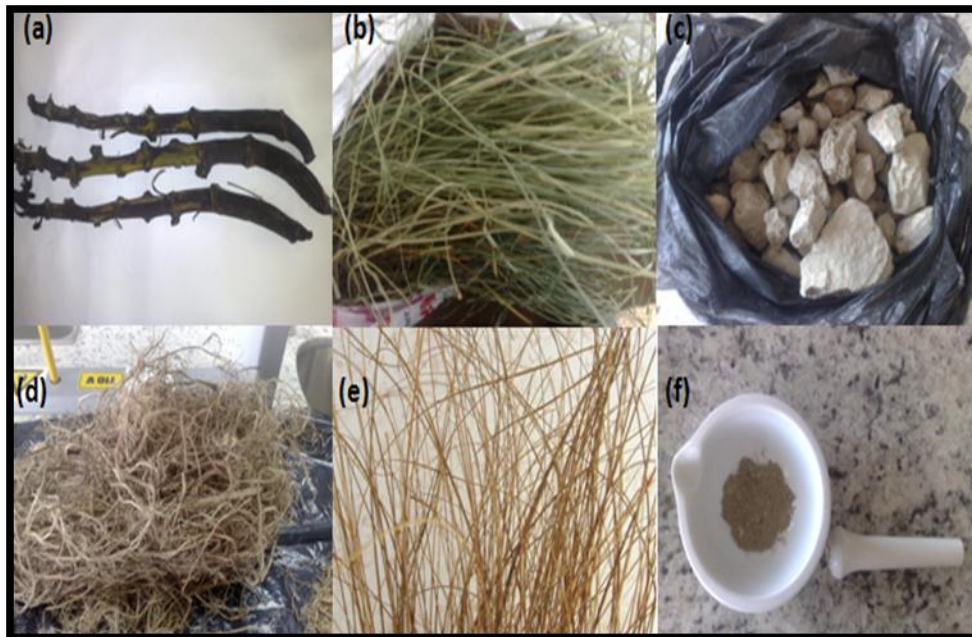
- Experimentos de modificación y caracterización de los sorbentes (hidrólisis ácida y análisis infrarrojo).
- Experimentos de sorción en discontinuo de cromo (VI).

#### 3.1. Obtención de los sorbentes

En los experimentos se han utilizado pinzones de raquis del plátano (*Musa paradisiaca* L.), procedentes de mercados donde se comercializa dicho producto, el césped (*Pennisetum clandestinum*), recolectado del jardín doméstico del domicilio de uno de los investigadores, ubicado en Sangolquí, cantón Rumiñahui, provincia de Pichincha y la bentonita cálcica (material arcilloso) adquirida en el cantón San Vicente, provincia de

Manabí. Los materiales vegetales (raquis de plátano y césped) fueron cortados en fibras más pequeñas y secados durante 15 días a temperatura ambiente mientras que el material arcilloso (bentonita cálcica) fue molido en un mortero para obtener partículas más pequeñas. En la figura 9, se pueden observar los materiales sorbentes orgánicos e inorgánicos en estado natural y después del secado a temperatura ambiente.

Materiales sorbentes orgánicos e inorgánicos.



*Figura 9:* (a) Raquis de plátano, (b) Césped y (c) Bentonita cálcica y los mismos sorbentes después de 15 días de secado al ambiente: (d) Raquis de plátano, (e) Césped y (f) Bentonita cálcica (molida en el mortero).

Tomado por: Novillo y Vélez

### **3.2. Análisis de concentración de Cr<sup>6+</sup> en los sorbentes antes de la hidrólisis ácida**

Para determinar la concentración inicial de cromo en los sorbentes naturales, se sometió a las muestras vegetales (césped y raquis de plátano) y a la muestra arcillosa (bentonita cálcica) a un proceso de digestión ácida, utilizando el digestor de microondas Speedwave. Los análisis fueron tratados por separado, primeramente las muestras vegetales posteriormente las muestras arcillosas. Para dicho análisis, se tomó una cantidad de 300 mg de muestra seca de las matrices vegetales, posteriormente se colocaron las muestras en los reactores juntamente con 5 ml de ácido nítrico (65%) donde se mezcló la muestra y se esperó durante un lapso de 20 minutos. Luego se colocó los reactores en el microondas (figura 9) y se programó el equipo según las especificaciones del manual para muestras de plantas secas (tabla 5). Por otra parte, en la digestión de la matriz arcillosa se aplicó ciertas variables para dicho análisis; se tomó una cantidad de 100 mg de muestra seca, seguidamente se colocaron las muestras en los reactores juntamente con 5 ml de ácido nítrico (65%) y 10 ml de ácido clorhídrico (37%) donde se mezcló la muestra y se esperó durante un lapso de 20 minutos. Para posteriormente colocar los reactores en el microondas y se programar el equipo según las especificaciones del manual para muestras arcillosas como lo muestra la tabla 6.

Muestra de sorbente celulósico



*Figura 10:* Reactor con una muestra de raquis de plátano antes del proceso de digestión ácida.

Tomado por: Novillo y Vélez

Tabla 5:

Especificaciones de digestión para muestras que contengan celulosa en el equipo microondas.

<b>Step</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>T (°C)</b>	145	190	100
<b>Power (%)</b>	75	90	40
<b>Time (min)</b>	5	10	10

Fuente: Manual Speedwave (2009, pág. 25)

Tabla 6:

Especificaciones de digestión para muestras que contengan arcilla en el equipo microondas.

<b>Step</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>T (°C)</b>	140	160	175
<b>Power (%)</b>	80	85	90
<b>Time (min)</b>	5	5	20

Fuente: Manual Speedwave (2009, pág. 42)

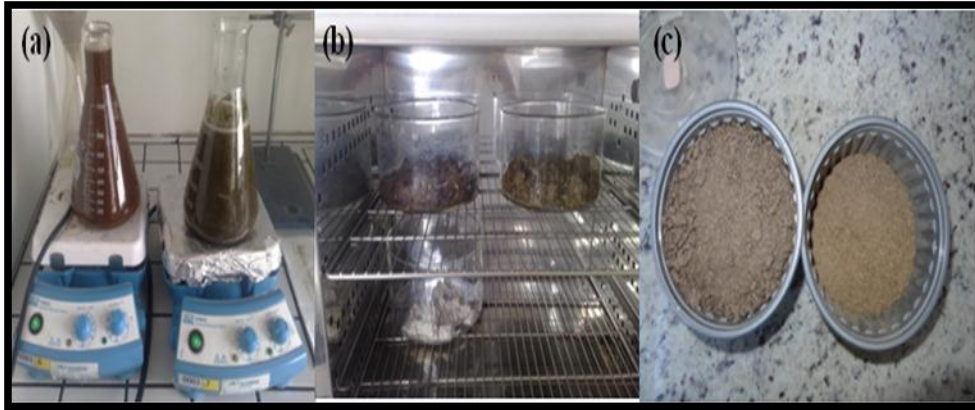
Los ensayos se realizaron por triplicado para cada muestra. Una vez finalizado el proceso de digestión ácida las muestras fueron aforadas con agua desionizada a un volumen de 100 ml para analizar la concentración de cromo de las matrices naturales con el equipo de absorción atómica Varian Spectr AA20.

### **3.3. Hidrólisis ácida del material vegetal (césped y raquis)**

Para realizar este procedimiento, se pesaron 315 gramos de pinzotes de plátano y 315 gramos de césped, los mismos que fueron sometidos a una desinfección con hipoclorito de sodio para eliminar microorganismos. A continuación, el material vegetal se lavó varias veces con agua desionizada, fue troceado y esterilizado en un autoclave 121°C durante 15 minutos. Luego se pulverizó cada muestra individualmente utilizando un mortero. Para el tamizado de la muestra de césped y la de raquis se emplearon tamices marca Fisher N° 18 y N° 14 respectivamente; después, las muestras fueron colocadas en la estufa a 60 °C durante 24 horas y se tamizaron nuevamente.

Para la modificación química de los materiales celulósicos, se colocaron 50 gramos de cada sorbente en contacto con 1 litro de una solución de ácido clorhídrico al 2% a 90 °C por un período de 2 horas. Al finalizar este proceso, el residuo fue filtrado y el material sólido residual fue lavado con agua desionizada, a continuación, fue llevado a la estufa a 105 °C, hasta que alcanzó 50% de humedad (figura 11). Con la hidrólisis ácida, pretendemos modificar la estructura lignocelulósica de las fibras vegetales (raquis de plátano y césped), por lo tanto, eliminaremos barreras físicas como la cristalinidad de la celulosa, la asociación estrecha entre la lignina con los hidratos de carbono, los grupos acetilos de la hemicelulosa y los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina, disminuyendo así la presencia de estructuras difíciles de hidrolizar (Domínguez et al., 2012, pág. 2). La figura 11 muestra la modificación de los sorbentes orgánicos por hidrólisis ácida.

### Modificación ácida de los sorbentes vegetales.



*Figura 11:* (a) Materiales celulósicos en contacto con HCl a 90°C; (b) Secado en estufa a 105 °C después de la modificación y (c) Materiales celulósicos modificados.

Tomado por: Novillo y Vélez

### **3.4. Hidrólisis ácida del material arcilloso (bentonita cálcica)**

Para este proceso, se pesaron 630 gramos de arcilla natural (bentonita cálcica) luego se pulverizaron en un mortero hasta obtener partículas pequeñas, posteriormente se procedió a tamizar la arcilla utilizando un tamiz marca Fisher N° 25 para retirar las partículas de mayor tamaño e impurezas.

A continuación se procedió con la hidrólisis ácida, en la que la arcilla natural (bentonita cálcica) fue puesta en contacto con una solución de ácido clorhídrico 2N (en una relación de 10 mL de ácido por cada gramo de arcilla natural) dentro de un reactor en reflujo, manteniéndola en constante agitación y temperatura de 90°C durante 2 horas. Luego de este procedimiento, se lavó y filtró la arcilla modificada con agua desionizada para eliminar los excesos del ácido clorhídrico. El residuo pulverizado fue secado en la



estufa a 60°C durante 24 horas, acto seguido, la muestra se tamizó nuevamente (figura 12). Con la hidrólisis ácida, aumentamos la polaridad de la superficie de la bentonita, eliminando carbonatos y otros óxidos que se pueden encontrar como impurezas generando centros ácidos ( $H^+$  y  $H_3O^+$ ) para el proceso de adsorción (Tuesta et al., 2005, pág. 2). La siguiente figura indica la modificación del sorbente inorgánico por hidrólisis ácida.

#### Modificación ácida del sorbente arcilloso.

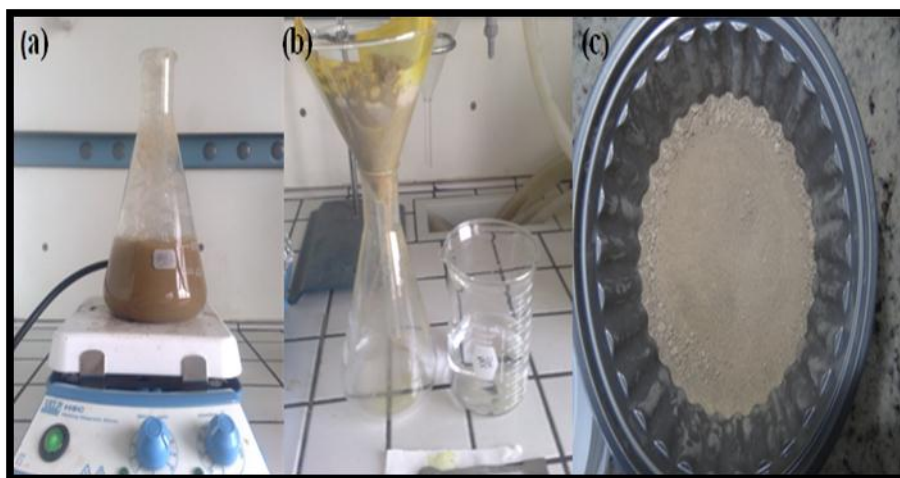


Figura 12: (a) Arcilla en contacto con HCl 2 N a 90°C; (b) Lavado y filtrado de la arcilla y (c) Arcilla modificada.

Tomado por: Novillo y Vélez.

### **3.5. Análisis de la modificación de los sorbentes por espectrofotometría infrarroja**

Para las muestras naturales y modificadas químicamente, se realizó un análisis de espectrofotometría infrarroja, en el que se utilizó un equipo marca JASCO modelo FT/IR-4200. Para dicho proceso, las muestras fueron reducidas a un polvo muy fino utilizando un mortero. Se colocó una pequeña cantidad de este polvo fino en el equipo

para ser analizadas dando como resultado espectros infrarrojos que posteriormente fueron comparados para observar cambios en su estructura funcional.

### **3.6. Elaboración de los tres tipos de matrices para el proceso de adsorción**

Luego de analizar los resultados obtenidos en la concentración de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) tanto en la matriz arcillosa como en las vegetales y después de haber modificado químicamente las mismas mediante hidrólisis ácida, se procedió a constituir los tres tipos de sorbentes formados por bentonita cálcica, césped y raquis de plátano activados químicamente. En la presente investigación se procedió en una relación de 2:1; 1:1 y 1:2 respectivamente, por medio de mezclado de dichos materiales, obteniéndose las siguientes matrices mixtas:

- CM 2:1: Composite modificado en una relación 2:1 (arcilla/celulosa).
- CN 2:1: Composite natural en una relación 2:1 (arcilla/celulosa).
- CM 1:1: Composite modificado en una relación 1:1 (arcilla/celulosa).
- CN 1:1: Composite natural en una relación 1:1 (arcilla/celulosa).
- CM 1:2: Composite modificado en una relación 1:2 (arcilla/celulosa).
- CN 1:2: Composite natural en una relación 1:2 (arcilla/celulosa).

Más adelante se detalla en la tabla 7 la cantidad (en gramos) de cada una de las proporciones de material arcilloso (bentonita cálcica) y material lignocelulósico (césped y raquis de plátano) que utilizamos en la presente investigación.

### **3.7. Preparación de estándares y soluciones a concentraciones conocidas de cromo**

Las soluciones estándar y las soluciones a diferentes concentraciones utilizadas en esta investigación, fueron preparadas a partir de una solución madre de cromo con una concentración de 1000 ppm, la misma que se preparó empleando dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) grado A.R., como se detalla a continuación: se pesaron 5, 6568 gramos de

dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), se agregaron 5,6 ml de ácido nítrico (68%) y se sometió a calentamiento hasta que se disolvió el dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), a continuación, se aforó la mezcla a 1000 ml con agua desionizada y se colocó la solución estándar preparada en un frasco ámbar de 1 litro.

Los cálculos para la elaboración de las soluciones de cromo de 1, 5, 20, 100 y 500 ppm se desarrollaron con la ecuación de dilución de soluciones como se especifica a continuación:

Fórmula para el cálculo de concentraciones.

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

Donde:

C1 = Concentración de la solución madre.

V1 = Volumen requerido de la solución madre.

C2 = Concentración de la nueva solución.

V2 = Volumen de la nueva concentración.

Para ajustar el pH, se preparó 2 soluciones, una de hidróxido de sodio (NaOH) y otra de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) de 0,1 N cada una. Para dichas soluciones se utilizó la fórmula de la normalidad, que se describe a continuación:

Ecuación de la Normalidad.

$$N = \frac{\text{NÚMERO DE EQUIVALENTES} - \text{GRAMOS DE SOLUTO}}{\text{LITROS DE SOLUCIÓN}}$$

### 3.8. Determinación del pH óptimo en el proceso de remoción de cromo.

Para determinar el efecto del pH en el estudio de sorción del cromo se procedió de la siguiente manera:

Se colocaron 50 ml de la solución de cromo cuya concentración fue de 1,0 ppm en 6 vasos de precipitación de 600 ml a partir de la solución madre de 1000 ppm. A continuación se adicionó a cada vaso la cantidad del sorbente (natural o modificado) en gramos según fuere el caso, como se muestra a continuación.

Tabla 7:

Muestra la relación de la concentración inicial del sorbente mixto.

SORBENTE	RELACIÓN		
	Arcilla (bentonita) + Celulosa(raquis y césped)		
	1:1	1:2	2:1
NATURAL	0,055 + 0,050 (g)	0,0165 + 0,0835 (g)	0,067 + 0,033 (g)
MODIFICADO	0,055 + 0,050 (g)	0,0165 + 0,0835 (g)	0,067 + 0,033 (g)

Elaborado por: Novillo y Vélez.

Las soluciones fueron agitadas durante 2 horas, luego se las filtró, después a las soluciones resultantes se les ajustó el pH a 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 y 8,0 con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0,5 N e hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N; finalmente, se utilizaron estas soluciones para determinar la capacidad de sorción en función del pH.

### 3.9. Determinación de la cinéticas (tiempo de contacto óptimo) en el proceso de remoción de cromo.

Después de establecer el pH óptimo para cada matriz (natural y modificada), se continuó con la determinación de la velocidad con relación al tiempo con la que el cromo fue adsorbido por los sorbentes de la siguiente manera:

En vasos de precipitación de 600 ml se colocaron 50 ml de soluciones de 1, 5, 20, 100 y 500 ppm de cromo. A cada solución se les adicionó la cantidad (en gramos) correspondiente, dependiendo de la matriz (natural o modificada) y de la relación como se indicó la tabla 7 y se ajustó al pH óptimo para cada caso como se muestra a continuación en la tabla 8. Dichas soluciones estuvieron en agitación a 200 rpm durante 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos respectivamente. Acto seguido, las soluciones se filtraron y el resultante se analizó para determinar la concentración de cromo en la solución acuosa. El sorbente y el filtro utilizados fueron secados en la estufa a 60°C y almacenados para realizar el análisis infrarrojo en las distintas matrices.

Tabla 8:

Muestra el pH óptimo en cada tratamiento a distinta concentración de sorbente mixto.

SORBENTE	RELACIÓN/pH óptimo		
	1:1	1:2	2:1
NATURAL	3	6	4
MODIFICADO	6	5	3

Elaborado por: Novillo y Vélez.

### **3.10. Análisis de la concentración de cromo en las soluciones acuosas**

Se determinó la capacidad de retención de cromo para los sorbentes (natural y modificado) de la siguiente manera:

Se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica VarianSpectrAA20 para medir la concentración de cromo comprendida en las soluciones acuosas; se diluyeron las soluciones cuyas concentraciones eran de 100 y 500 ppm a 25 ppm; de esta manera se empleó una longitud de onda de 425,4 nm, un ancho de rendija de 0,2 nm para las lecturas de las muestras acuosas cuyas concentraciones iniciales fueron de 20 y 25 ppm, mientras que para las soluciones cuyas concentraciones iniciales fueron de 1 y 5 ppm, se empleó una longitud de onda de 357,9 nm, un ancho de rendija de 0,2 nm siguiendo con las instrucciones del manual del equipo.

### **3.11. Determinación de las isothermas (cantidad máxima de adsorción) en el proceso de remoción de cromo**

En el caso de las isothermas de sorción se estimaron los modelos isotérmicos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich con los que se estableció la capacidad máxima de retención para el cromo. Con el pH óptimo previamente definido para cada matriz, la metodología se indica a continuación:

Se utilizaron vasos de precipitación de 600 ml, en cada uno de los cuales se colocaron 50 ml de las soluciones de 1, 5, 20, 100 y 500 ppm. A cada solución se le añadieron la cantidad de sorbente (en gramos) especificada en la tabla 7, se ajustó el pH a la escala óptima para cada matriz (tabla 8) y se mantuvieron en agitación por un tiempo de 30 minutos. Consecutivamente, las soluciones se filtraron y la solución resultante fue utilizada para evaluar la capacidad máxima de retención. El sorbente y el filtro empleados fueron secados en la estufa a 60°C y recolectados para el análisis infrarrojo en las distintas matrices.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

#### 4.1. Análisis concentración de cromo en los sorbentes naturales (césped, raquis de plátano y bentonita cálcica)

La concentración de cromo en los sorbentes naturales (césped, raquis de plátano y bentonita cálcica) se los puede observar en el tabla 9, que se presenta a continuación, las mediciones por espectrofotometría en absorción atómica en el equipo Varian Spectr AA20, cada ensayo se efectuó por triplicado.

Tabla 9:

Niveles de concentración de cromo en las matrices naturales (césped, raquis de plátano y bentonita cálcica).

<b>Matriz</b>	<b>Cantidad de matriz empleada (mg)</b>	<b>Concentración de Cr<sup>6+</sup>(ppm) en matrices</b>	<b>Porcentaje de Cr<sup>6+</sup> en la muestra empleada</b>
<b>Césped</b>	300	0.0	0
<b>Raquis de Plátano</b>	300	0.0	0
<b>Bentonita cálcica</b>	100	0.1	0.001

Elaborado por: Novillo y Vélez.

En el caso de la bentonita hubo un porcentaje relativamente bajo de cromo que no supera el 1% de concentración del metal con un 0.001% de cromo, mientras que en las matrices

vegetales no se evidencia la presencia de cromo. Los cálculos fueron tomados de acuerdo a la técnica de digestión donde la muestra debe ser aforada a una cantidad de 100 mL y la cantidad empleada de sorbente para este proceso debe ser de 300 mg.

Los valores obtenidos por el equipo de absorción atómica fue de 0.1 ppm en el caso de la bentonita fue de 0.1 ppm.

Donde:

$$0.1\text{mg} \text{ ————— } 1000\text{ml}$$

$$X \text{ ————— } 100\text{ml}$$

$$X = 0.001\text{mg de cromo}$$

$$100 \text{ mg ————— } 100\%$$

$$0.001\text{mg ————— } X$$

$$X = 0.001\% \text{ de cromo en el sorbente arcilloso (bentonita cálcica).}$$

#### **4.2. Obtención de la matriz celulósica y arcillosa a partir del césped (*Pennisetum clandestinum*) y raquis de plátano (*Musa paradisiaca L.*)**

En esta investigación se procedió a la modificación del sorbente natural (césped y raquis de plátano) realizando una trituración del material sólido, así mismo, se procedió a la separación de partículas mayores por medio de tamizaje, con el objetivo principal de obtener un polvo relativamente homogéneo, aumentando así la superficie de adsorción de la matriz, debido a que, la forma fibrosa del raquis de plátano y del césped dificultaba la elaboración de la matriz mixta, lo que contribuyó a unir las fracciones tanto celulósicas como arcillosas facilitando la realización de los experimentos debido al manejo del tamaño de la matriz. La hidrólisis ácida para ambos casos (césped y raquis de plátano) provocó un hinchamiento de la celulosa por el contacto con el ácido



clorhídrico al 2% posiblemente por el ataque protónico ( $H^+$ ) del enlace  $\beta$ -acetal (1-4) debido a la reacción ácida, produciendo grupos hidroxilos o carboxilos.

Además el material lignocelulósico (césped y raquis de plátano) presentó un cambio de coloración después de la hidrólisis ácida (figura 13), en ambos casos se produjo un cambio en la tonalidad de las matrices, de un color oscuro a un color claro; en el caso del césped de verde oscuro (matriz natural) a verde claro (matriz modificada por hidrólisis ácida) y para el raquis de plátano de una tonalidad café oscura (matriz natural) a una café clara (matriz modificada por hidrólisis ácida) hecho que podría ser atribuido al menor contenido de lignina en su composición (Mussato et al., 2006, pág. 8). Por lo tanto, se produjo un cambio en la estructura físico-química del material vegetal empleado en la presente investigación. Esta afirmación se debe al comportamiento de las matrices naturales en contraste a las matrices modificadas durante proceso de adsorción, por otra parte, se comprobó la modificación por medio de la comparación de los espectros infrarrojos de cada una de las matrices usadas en este trabajo investigativo las cuales se detallan más adelante. En la figura 13 se visualiza las diferencias en la tonalidad de los sorbentes orgánicos antes y después de la hidrólisis ácida.

### Sorbentes vegetales para los procesos de investigación



*Figura 13:* Diferencias en la coloración entre las matrices naturales y las matrices modificadas químicamente con ácido clorhídrico 2% (a) raquis de plátano modificado de color café claro (b) raquis de plátano natural con un color café oscuro (c) césped modificado con un color verde claro y (d) césped natural con un color verde oscuro.

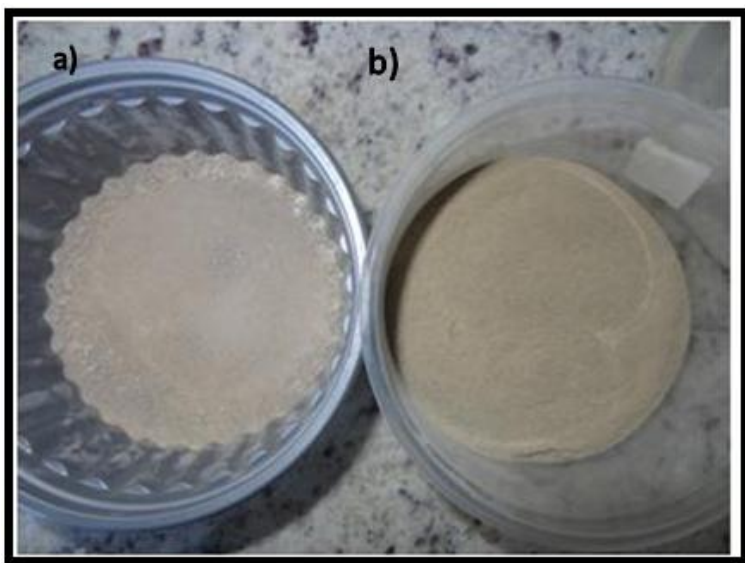
Tomado por: Novillo y Vélez

#### **4.3. Obtención de la matriz inorgánica a partir de la arcilla (bentonita cálcica).**

El proceso de activación de la bentonita con ácido clorhídrico 2 N, provocó un hinchamiento de la matriz arcillosa (bentonita cálcica) probablemente por la interacción de los protones que atacan a los grupos  $\text{OH}^-$  ocasionando una deshidroxilación eliminando cationes generando nuevos poros para el proceso de adsorción (Tuesta et al., 2005, pág. 2). Posteriormente, se enjuagó y secó la bentonita hasta obtener un polvo homogéneo para incorporarlo posteriormente con la matriz vegetal, la arcilla (bentonita cálcica) sufrió un cambio de coloración después de la hidrólisis ácida de un color café oscuro a un color café claro (figura 14). Uno de los inconvenientes del polvo homogéneo

fue la dificultad en el manejo durante los experimentos instrumentales debido a que las partículas más pequeñas de la matriz mixta pasaban a las soluciones en el momento de las filtraciones ocasionando pérdidas de tiempo. En la figura 14 se muestra el cambio de coloración de la matriz inorgánica antes y después de la hidrólisis ácida.

#### Sorbente arcilloso para los procesos de investigación



*Figura 14:* Diferencias entre la matriz natural y la matriz modificada químicamente con ácido clorhídrico, en la parte izquierda se encuentra la bentonita modificada con un color café claro y en la parte derecha la bentonita natural con un color café oscuro.

Tomado por: Novillo y Vélez

#### **4.4. Espectroscopia IR en muestras de celulosa y arcilla.**

A fin de determinar los grupos funcionales responsables del intercambio de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) con el sorbente mixto (arcilla y celulosa), se procedió a un análisis FTIR de las diferentes proporciones de la matriz mixta. Se analizó, las matrices naturales como las matrices modificadas por hidrólisis ácida para el posterior estudio del comportamiento de adsorción en las diferentes proporciones: CM 2:1, CN 2:1, CM 1:1, CN 1:1, CM 1:2 y CN 1:2. Los espectros IR se midieron en el rango de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

En la siguiente tabla se muestra los distintos cambios en las estructuras funcionales de los sorbentes mixtos después de la hidrólisis ácida.

Tabla 10:

Grupos orgánicos e inorgánicos presentes en las diferentes matrices.

<b>Grupo funcional/ Tratamiento</b>	<b>O-H</b>	<b>C-H</b>	<b>C=C</b>	<b>C-C</b>	<b>N-H</b>	<b>Silicatos</b>	<b>Carbonatos</b>
<b>CM 1:1</b>	X	X	X	X		X	X
<b>CN 1:1</b>		X	X	X		X	X
<b>CM 1:2</b>		X	X	X	X	X	X
<b>CN 1:2</b>		X	X	X		X	X
<b>CM 2:1</b>		X	X	X		X	X
<b>CN 2:1</b>		X	X	X		X	X

Elaborado por: Novillo y Vélez.

En los anexos 1, 2 y 3 se muestran los espectros de las matrices naturales respectivamente (CN 1:1, CN 1:2 y CN 2:1), mientras que los espectros de las matrices modificadas (CM 1:1, CM 1:2 y C: 2:1) se indican en los anexos 4, 5 y 6 respectivamente. Dichas matrices presentan una naturaleza compleja debido a la cantidad de grupos funcionales presentes, se puede observar la aparición de picos en la región 3700 a 2700  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales se deben normalmente a vibraciones por extensión de grupos O-H y N-H donde generalmente se da la presencia de alcoholes, fenoles y aminas. Así mismo, se aprecia la vibración de enlaces C-H alifáticos (grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}$ ). Por lo tanto, dichos picos aparecen en la mayoría de sorbentes mixtos.

En la región 2880 a 2975  $\text{cm}^{-1}$  no se aparece ningún pico en los sorbentes mixtos. Además, en la región 1950 a 1550  $\text{cm}^{-1}$  se presencia picos correspondientes a Aminas ( $\text{NH}_2$ ), en la región 1500 a 700  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran picos de grupos importantes como

alcanos, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y alquilos. También podemos apreciar en las matrices mixtas la presencia tanto silicatos (región 940 a 1050  $\text{cm}^{-1}$ ) como carbonatos (región 1425 a 1456  $\text{cm}^{-1}$ )

En la presente investigación se observan cambios en los picos, un claro ejemplo son los tratamientos CN 1:1 y CM 1:1, donde en la región 3700 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  desaparece el pico que corresponde a fenoles, alcoholes y aminas del espectro IR del sorbente natural (CN 1:1). En el IR de la matriz mixta modificada (CM 1:1) se adicionaron grupos pertenecientes a aminas y ácidos carboxílicos que demuestra una modificación en la estructura físico - química de los sorbentes bajo la acción de la hidrólisis ácida.

#### **4.5. Análisis descriptivo de los datos obtenidos en la investigación.**

En el presente estudio de adsorción de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en solución acuosa en contacto con un composite constituido de bentonita y celulosa, se cuenta con 6 niveles para el factor A, niveles que son representados por las matrices mixtas o tratamientos (CM 2:1, CN 2:1, CM 1:1, CN 1:1, CM 1:2 y CN 1:2), 5 niveles del factor B que representa la concentración de la solución de cromo en ppm (1, 5, 20, 100 y 500 ppm) y 8 niveles para el factor C que constituye el tiempo de contacto (1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos). Además, cada réplica del experimento contiene todas las combinaciones posibles entre tratamientos, concentración y tiempo, es decir, existen 240 datos en total.

En las siguientes figuras, se tiene los ejes de: tiempo, concentración y porcentaje de retención para cada uno de los 6 tratamientos. En las tablas 11 y 12, se ha especificado las codificaciones para la concentración y el tiempo, respectivamente con la finalidad de obtener gráficos más fáciles de interpretar. Para el análisis descriptivo se utilizó el software “Agricolae” con los paquetes estadísticos base, utils, methods en la realización de los gráficos. Para el tratamiento CM 1:1, representado en la figura 15, se observa que, para la concentración 4 (100 ppm) y el tiempo 8 (120 minutos), se obtiene el mayor porcentaje de retención.

Tratamiento CM1:1

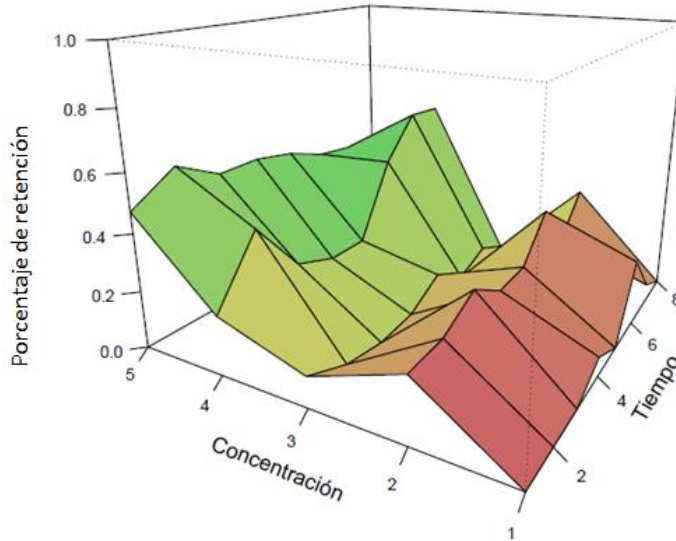


Figura 15: Matriz modifica en función al tiempo de contacto y la concentración de cromo en las soluciones acuosas

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 11:

Codificación concentración CM1:1.

Etiqueta	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
Valor	1	2	3	4	5

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 12:

Codificación tiempo CM1:1.

Etiqueta	1	5	10	15	30	60	90	120
Valor	1	2	3	4	5	6	7	8

Elaborado por: Novillo y Vélez

Para el tratamiento CN1:1, como se muestra en la figura 16, se puede apreciar que la concentración 3 (20 ppm) es la que más alto porcentaje de retención tuvo, como podemos observar la respuesta en función al tiempo es prácticamente lineal, esto permite considerar que la retención es independiente del tiempo de contacto que tenga la matriz mixta con la solución acuosa contaminada por cromo.

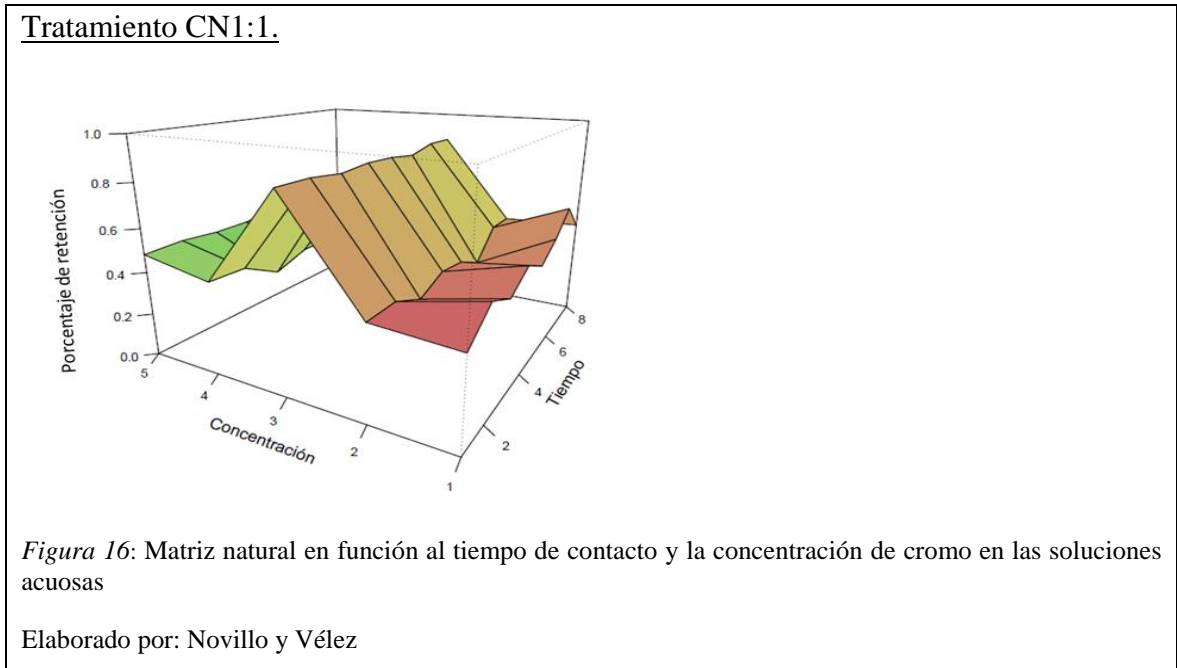


Tabla 13:

Codificación concentración CN1:1.

Etiqueta	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
Valor	1	2	3	4	5

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 14:

Codificación tiempo CN1:1.

Etiqueta	1	5	10	15	30	60	90	120
Valor	1	2	3	4	5	6	7	8

Elaborado por: Novillo y Vélez

En la figura 17, correspondiente al tratamiento CM 2:1, se considera que, la concentración 1 (1 ppm) es la que corresponde al mayor porcentaje de retención. En este gráfico se observa que, la concentración 5 (500 ppm) posee la menor cantidad de retención en la matriz mixta.

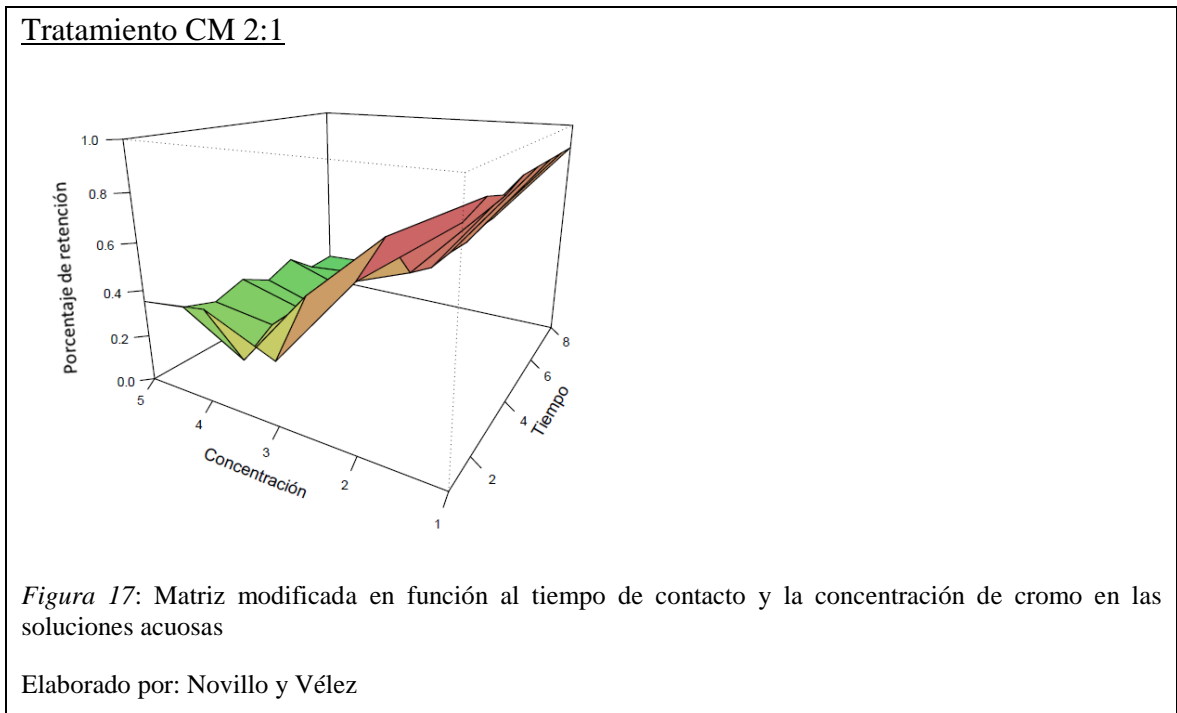


Tabla 15:

Codificación concentración CM2:1.

Etiqueta	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
Valor	1	2	3	4	5

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 16:

Codificación tiempo CM2:1

Etiqueta	1	5	10	15	30	60	90	120
Valor	1	2	3	4	5	6	7	8

Elaborado por: Novillo y Vélez



En el tratamiento CN 2:1 (figura 18), el mayor porcentaje de retención es la concentración 1 (1 ppm). En este gráfico se puede divisar la linealidad del tiempo entre la matriz mixta y el tiempo de contacto del cromo con la solución acuosa, esto se observa de forma clara en la concentración 4 (100 ppm).

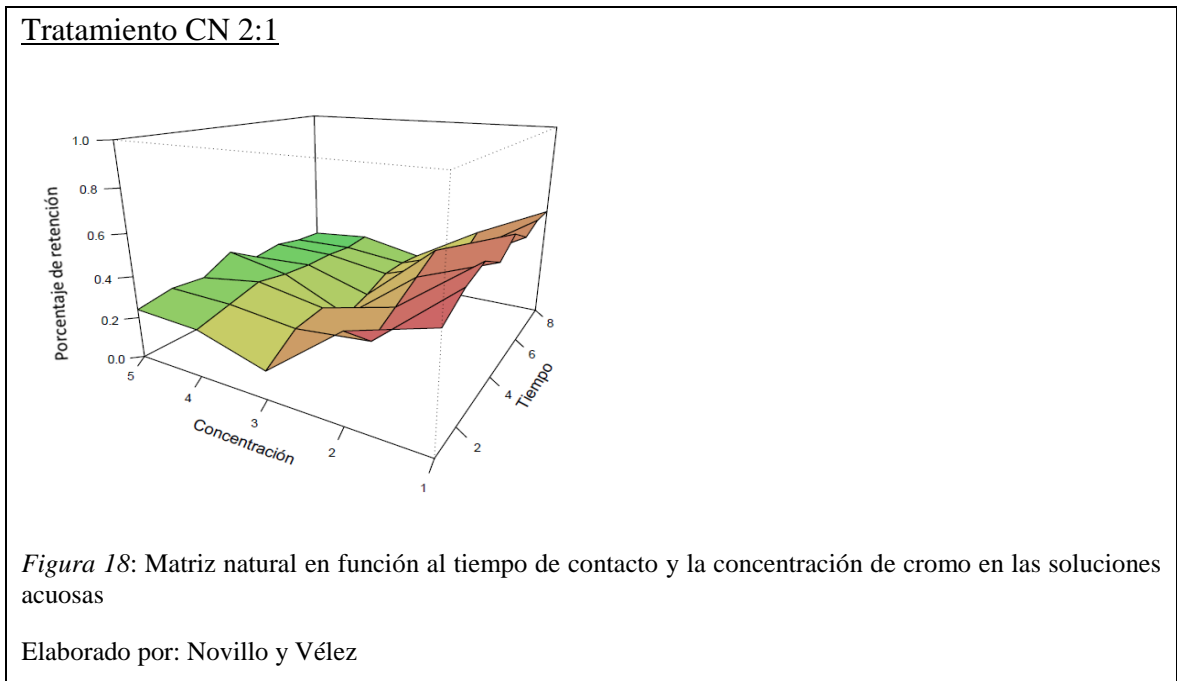


Tabla 17:

Codificación concentración CN2:1.

Etiqueta	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
Valor	1	2	3	4	5

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 18:

Codificación tiempo CN2:1.

Etiqueta	1	5	10	15	30	60	90	120
Valor	1	2	3	4	5	6	7	8

Elaborado por: Novillo y Vélez

A su vez, para el tratamiento CM 1:2, representado en la figura 19, se verifica que, la concentración 2 (5 ppm) es la de mayor porcentaje de retención. La matriz modificada muestra ser eficiente en concentraciones bajas del metal, por el contrario, la matriz presenta deficiencias en adsorber concentraciones altas de cromo (500 ppm).

Tratamiento CM 1:2.

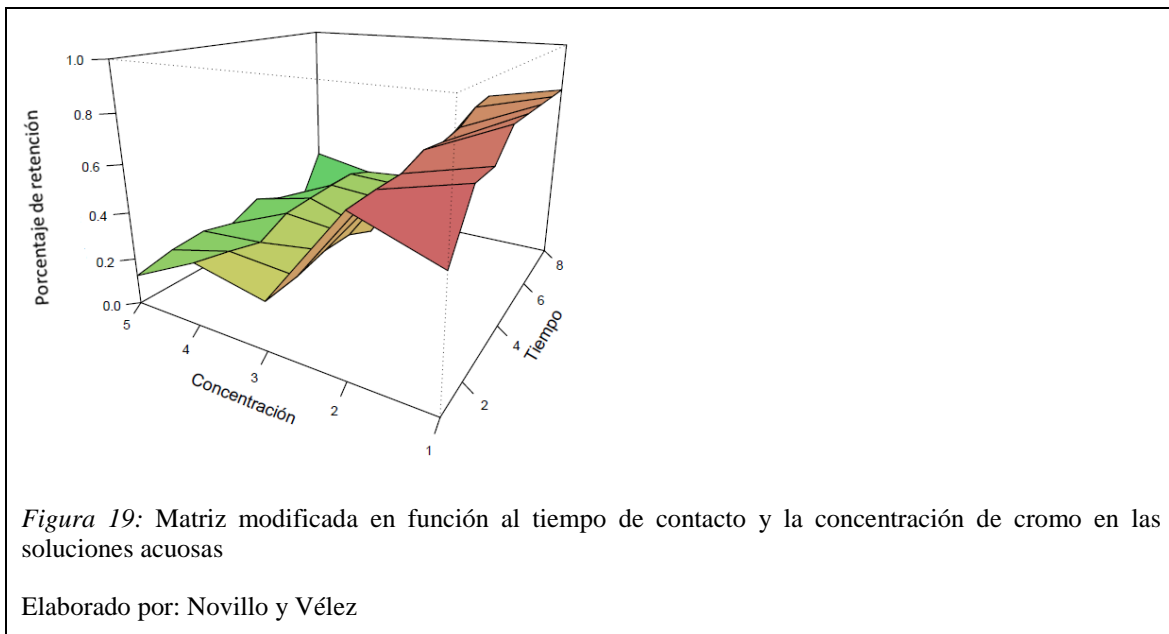


Tabla 19:

Codificación concentración CM1:2.

Etiqueta	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
Valor	1	2	3	4	5

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 20:

Codificación tiempo CM1:2.

Etiqueta	1	5	10	15	30	60	90	120
Valor	1	2	3	4	5	6	7	8

Elaborado por: Novillo y Vélez

En la figura 20 el tratamiento CN 1:2, la matriz mixta retuvo mayoritariamente la concentración 1 (1 ppm). Se visualiza que la concentración 5 (500 ppm) y 4 (100 ppm) presentan similares comportamientos a excepción de la matriz CM 1:1 (figura 15), las matrices mixtas retienen un mayor porcentaje a bajas concentraciones del metal.

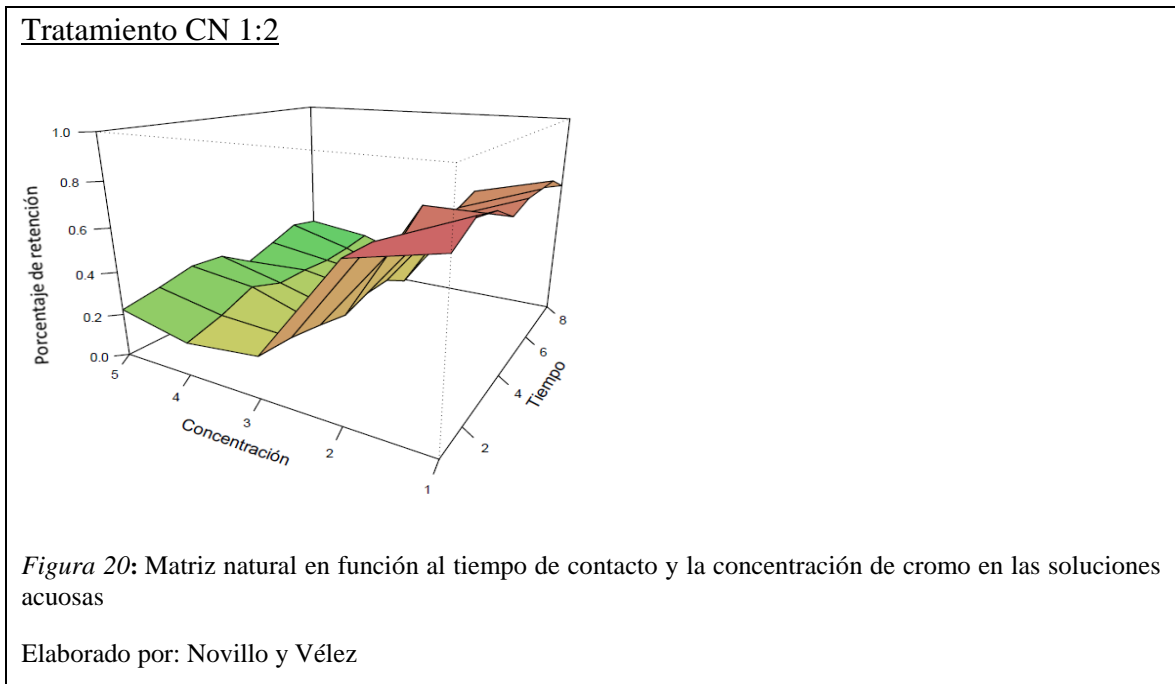


Tabla 21:

Codificación concentración CN1:2.

Etiqueta	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
Valor	1	2	3	4	5

Elaborado por: Novillo y Vélez

Tabla 22:

Codificación tiempo CN1:2.

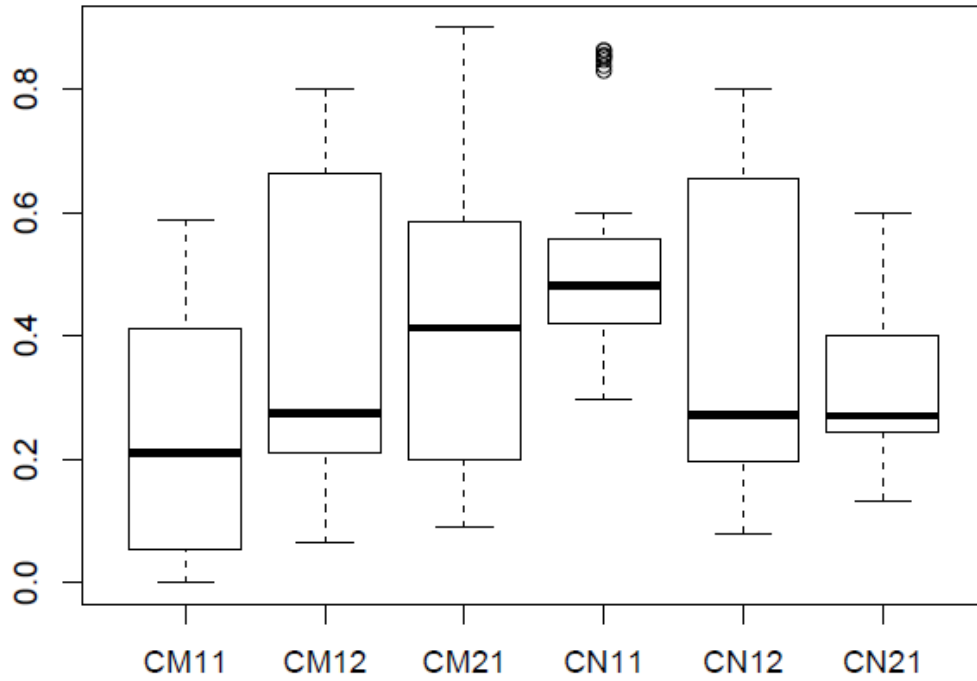
Etiqueta	1	5	10	15	30	60	90	120
Valor	1	2	3	4	5	6	7	8

Elaborado por: Novillo y Vélez

En las figuras 15, 16, 17, 18, 19 y 20 los datos fueron obtenidos en los procesos experimentales de laboratorio que se utilizaron para los análisis cinéticos de sorción donde los tratamientos (sorbentes mixtos), en sus distintas proporciones, eran puestos en contacto con soluciones acuosas a distintas concentraciones de cromo (1, 5, 20, 100 y 500 ppm) a intervalos de tiempo específicos planteados al inicio de la investigación, mediante el equipo de absorción atómica Varian Spectr AA20, equipo que analiza las concentraciones de un analito (metal) a un nivel de partes por millón (ppm) vaporizando las soluciones acuosas que contengan dicho analito midiendo la absorción a una longitud de onda característica, proporcionando datos acerca de la cantidad de concentración del analito, para este caso cromo, que contiene la solución acuosa.

Para corroborar lo explicado en forma visual, se ha realizado la siguiente figura llamada de caja (figura 21), donde, en el eje horizontal están los 6 tratamientos, y en el eje vertical, los porcentajes de retención, apreciándose que, la matriz CN 1:1 muestra un valor de la mediana más alto en comparación a las demás medianas, es decir, el porcentaje de retención de la matriz CN 1:1 es visualmente mejor que los demás tratamientos en el proceso de adsorción teniéndose además, que esta caja, tiene longitud más pequeña, lo que indica que, la dispersión de los datos alrededor de la mediana es más bajo. También se aprecia la existencia de algunas observaciones atípicas, en el caso del tratamiento CN 1:1, podemos apreciar datos con valores aberrantes que no corresponden al resto de valores dentro del grupo de datos, es decir, los valores obtenidos en la retención de cromo de las soluciones acuosas son diferentes en el mismo grupo de datos, una de las razones atribuidas a este hecho, es el comportamiento del equipo de absorción atómica frente al analito (cromo), ya que, las mediciones que captaba en la retención de cromo en la solución acuosa oscilaban de una muestra a otra, eso se debe a la interacción del metal con la llama oxidante/reductora del equipo, razón por la cual se presentaron inconvenientes en las lecturas de absorbancia de cromo.

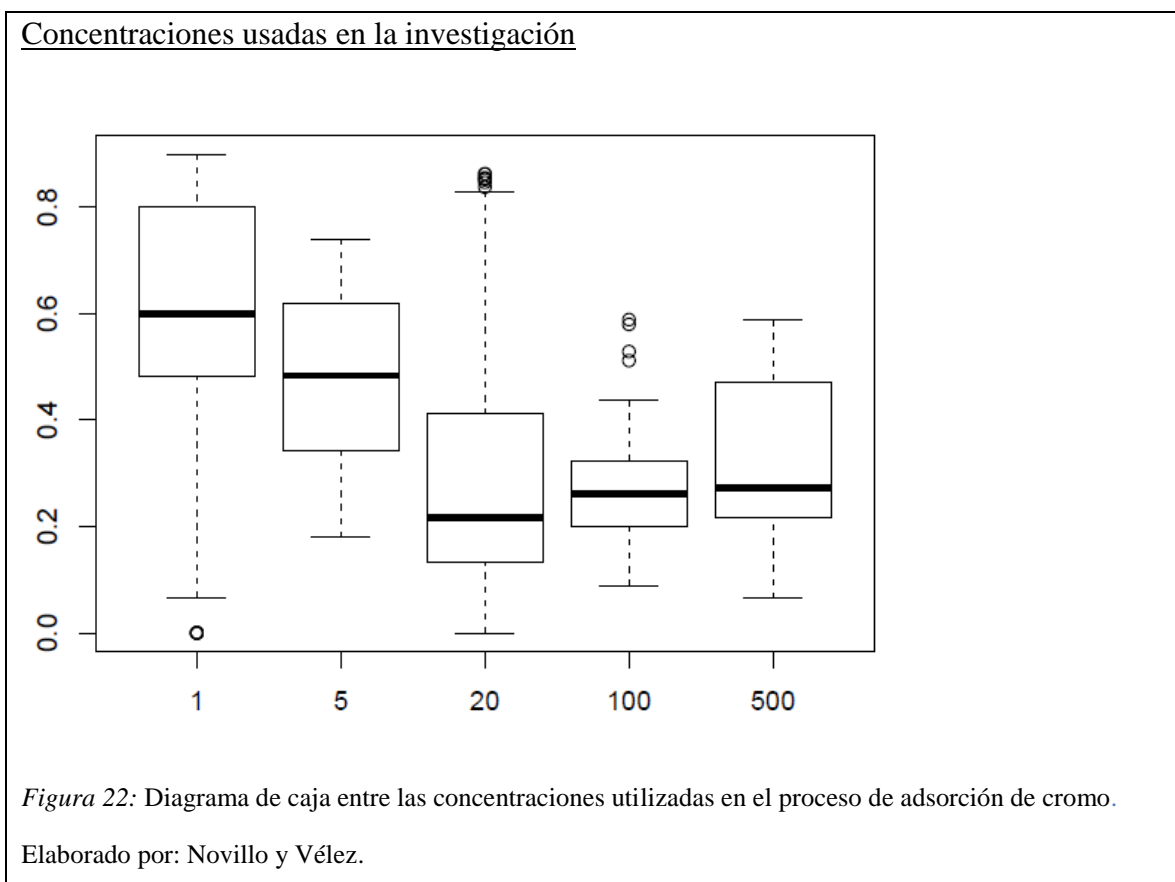
Tratamientos usados en la investigación



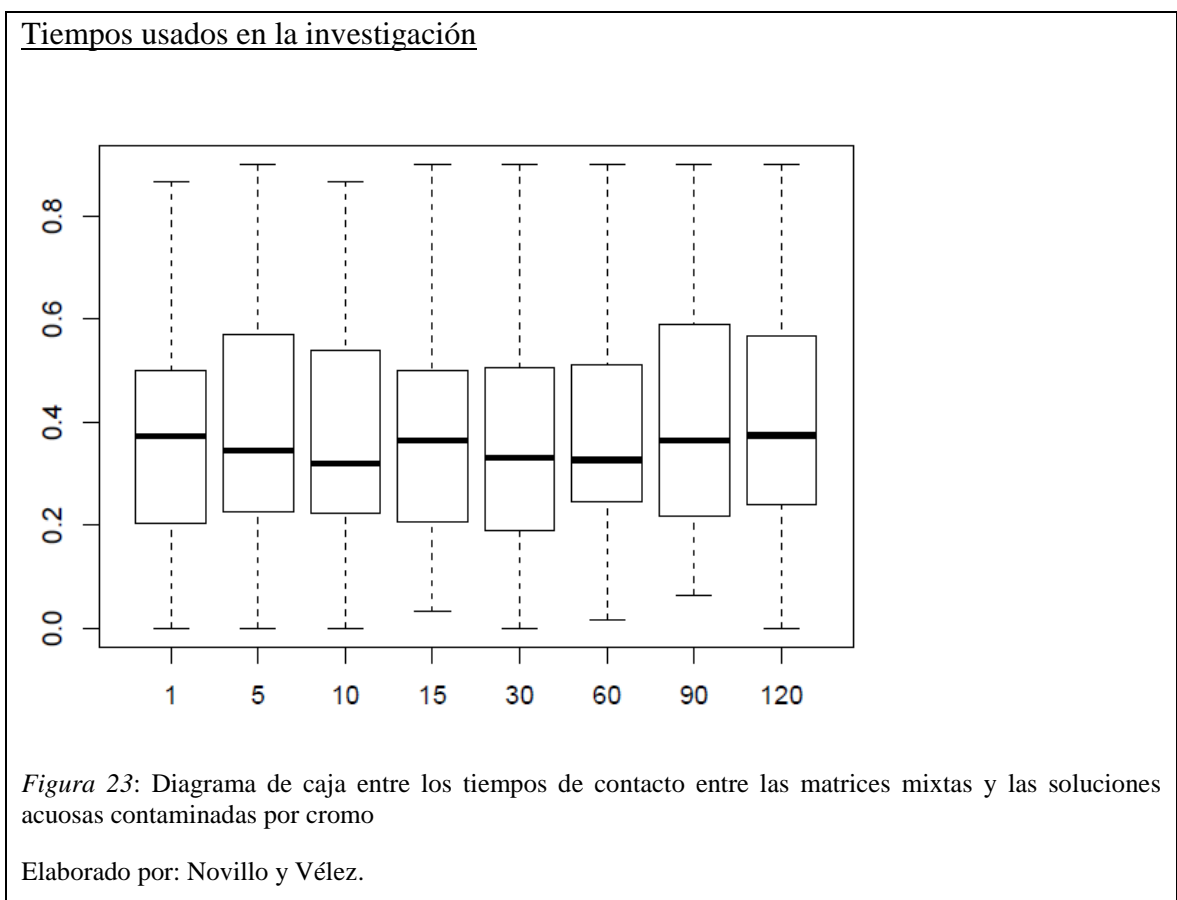
*Figura 21:* Diagrama de caja entre las medianas de los tratamientos con sorbentes mixtos en el proceso de adsorción

Elaborado por: Novillo y Vélez.

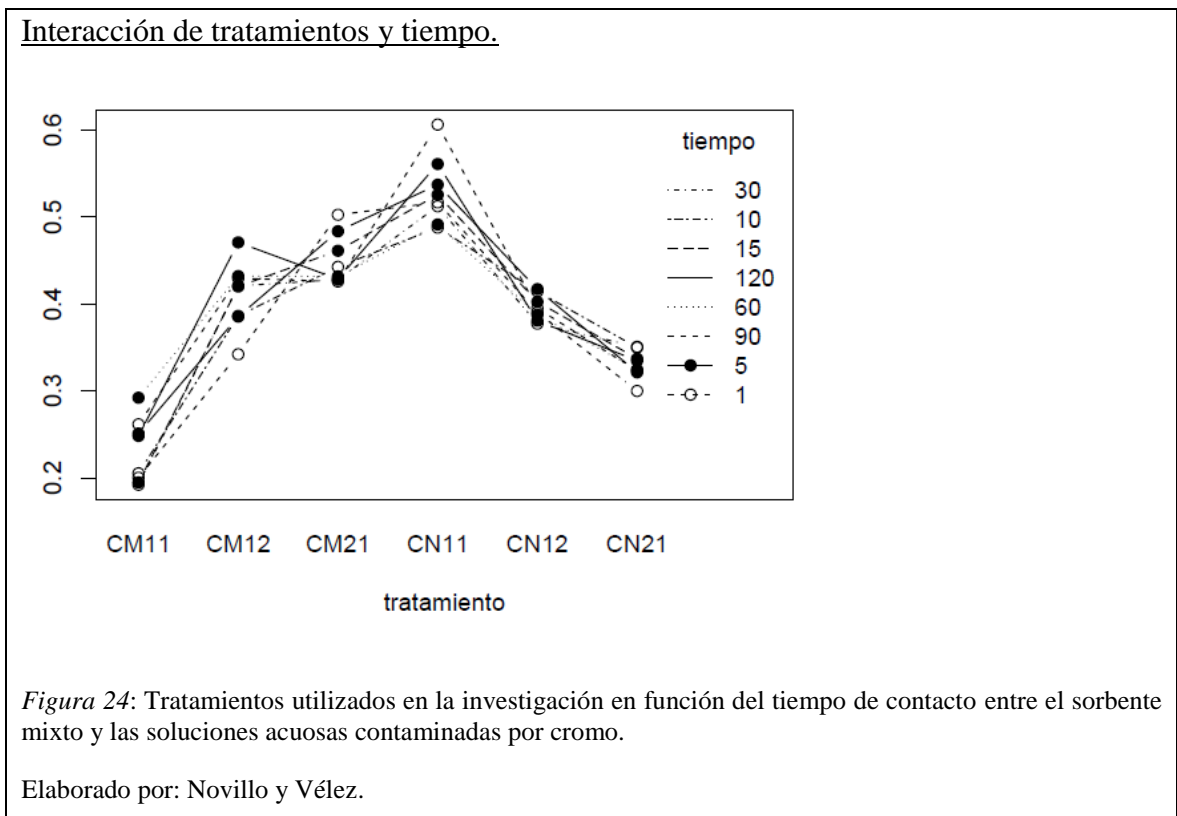
En la figura 22, se aprecia que, en la primera y segunda caja las medianas son las más altas con respecto a las demás concentraciones debido a la mayor capacidad de retención por parte de los tratamientos (sorbentes mixtos) a una concentración menor de cromo, por lo tanto, da un fuerte indicio para aseverar que hay un mejor comportamiento de adsorción a bajas concentraciones; mientras que la retención de altas concentraciones (20, 100 y 500 ppm) son relativamente iguales.



Se puede observar, en la figura 23, que las medianas de los tratamientos son similares en función del tiempo, por tanto, se observa que esta variable no es relevante, debido a que los adsorbentes alcanzan rápidamente un equilibrio de adsorción (tiempo en el cual los tratamientos se saturan de adsorbato), la saturación se alcanza con relativa rapidez, siendo menor a los 10 minutos, por lo tanto, basta con exponer las soluciones a tiempos menores (1-10 minutos) para obtener datos similares.

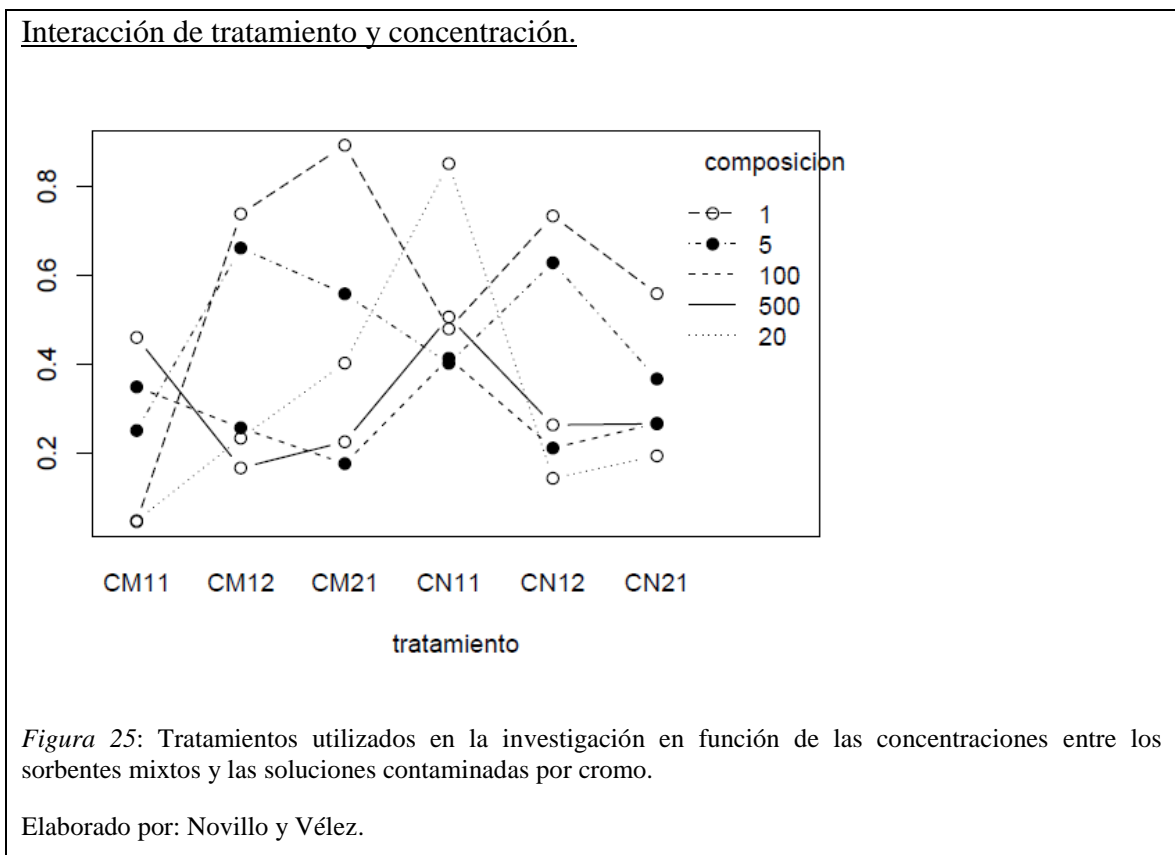


En la figura 24 se muestra la interacción del tratamiento en función del tiempo, en dicho gráfico se observa que, el tratamiento CN 1:1 es el mejor, pues la mediana es la más alta con respecto a las demás medianas de los otros tratamientos, el tiempo no influye de manera significativa. Además se observa un comportamiento casi similar en cualquier tiempo de contacto, por lo tanto confirmamos lo dicho anteriormente.





En el caso de la figura 25, los datos son muy dispersos debido a la brecha que existe entre la menor concentración (1 ppm) y la mayor concentración (500 ppm), por lo tanto, no se puede determinar visualmente una conclusión adecuada por rango en la concentración de cromo, debido a que existe variabilidad entre la menor concentración y la mayor concentración, aunque los datos del tratamiento CN 1:1 se encuentran relativamente cercanos entre sí.



Después de analizar gráficamente el comportamiento distintos de los tratamientos, se determina que el tratamiento más adecuado es el CN 1:1, debido a que tiene un mayor porcentaje de retención de cromo, dado que su mediana sobrepasa a las medianas de los demás tratamientos (figura 21). Así mismo, se evidencia que las concentraciones que obtuvieron un mejor comportamiento en el proceso de adsorción son las de menor concentración (1 y 5 ppm) (figura 22).

Lo anteriormente expuesto nos muestra, que éste sería un excelente tratamiento alternativo para aguas contaminadas por metales pesados, que aparecen en soluciones acuosas para consumo humano y agrícola en forma de trazas, es decir, en concentraciones muy por debajo del límite legal establecido para aguas de consumo humano y agrícolas, por tanto, sería una alternativa factible para ajustar las soluciones acuosas contaminadas al límite o rango legal para el consumo humano.

Además, se constata que el período de contacto entre los tratamientos y las soluciones acuosas no varía mucho en función del tiempo (figura 23), esta aseveración lo confirma la figura 24, ya que los tiempos son prácticamente similares. Ahora bien, la figura 25 comprueba la formación de una dispersión de datos debido a la alta variabilidad en las concentraciones de las soluciones, es decir, existe un rango muy grande entre la solución menos concentrada (1 ppm) y la solución más concentrada (500 ppm), por lo tanto, el análisis descriptivo nos ha permitido para tener cierta noción de los comportamientos entre los sorbentes mixtos en sus diferentes concentraciones con las soluciones acuosas contaminadas por cromo, proporcionándonos elementos de juicio para conocer la interacción del metal con la matriz en el proceso de adsorción, pero en este caso no se puede tomar una decisión puntual debido a la falta de precisión que posee un análisis visual, por el contrario se necesita de un análisis estadístico que corrobore o desmienta los datos anteriormente expuestos de forma cualitativa a cuantitativa a partir de datos numéricos.

#### **4.6. Análisis estadístico de los datos obtenidos en la investigación**

El estudio estadístico es un análisis que utiliza información para la interpretación de datos cuantitativa o cualitativamente para describir, analizar e interpretar ciertas características y relaciones que existen entre dichos datos (González, 2014, pág. 74). Se han desarrollado varios modelos estadísticos para describir variables y las relaciones entre dichas variables, siendo el análisis de varianza (ANOVA por su nombre en inglés)

uno de los modelos más utilizados (González, 2014, pág. 74), el mismo que sirve para comparar medianas de dos o más grupos (tratamientos) y de esta manera determinar las diferencias entre las medias muestrales obteniendo una diferencia entre los grupos muestrales.

A continuación se realiza la prueba de LSD Fisher (least significant difference), prueba que consiste en un test de comparaciones múltiples que nos permite comparar las medianas de los niveles de un factor. En este caso permitirá ordenar de manera jerárquica los tratamientos utilizados en el proceso de adsorción con un  $p$  de 0.005. Para realizar el análisis de varianza se utilizó el software estadístico “Agricolae”, donde entre otros análisis se efectuó del cálculo ANOVA. Dentro de la investigación se optó por este análisis estadístico, ya que se planteó el trabajo experimental de tal manera que se produzca una comparación entre tratamientos, para ver cuál ha sido el tratamiento más adecuado en el proceso de adsorción, el test de Fisher compara grupos de muestras para escoger el más óptimo.

El análisis de varianza para los tratamientos o las matrices mixtas en el proceso de adsorción de cromo (CM 2:1, CN 2:1, CM 1:1, CN 1:1, CM 1:2 y CN 1:2) se realizó tomando 6 escenarios, donde cada matriz era expuesta a varias concentraciones de cromo en ppm (1, 5, 20, 100 y 500 ppm) durante diversos tiempos de contacto (1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos). A continuación en las figuras 26 y 27, se presenta el resultado del ANOVA para el caso de estudio.

Análisis de varianza (ANOVA) para los sorbentes mixtos (tratamientos).

```
Study: model - "tratamiento"

LSD t Test for retencion
P value adjustment method: bonferroni

Mean Square Error: 0.04645086

tratamiento, means and individual ( 95 %) CI

      retencion      std  r      LCL      UCL  Min  Max
CM11  0.230625  0.1905064  40  0.1634872  0.2977628  0.000  0.589
CM12  0.411025  0.2487961  40  0.3438872  0.4781628  0.065  0.800
CM21  0.450675  0.2700790  40  0.3835372  0.5178128  0.089  0.900
CN11  0.530025  0.1741622  40  0.4628872  0.5971628  0.297  0.863
CN12  0.395725  0.2434155  40  0.3285872  0.4628628  0.080  0.800
CN21  0.330275  0.1341144  40  0.2631372  0.3974128  0.133  0.600

alpha: 0.05 ; Df Error: 234
Critical Value of t: 2.96564

Least Significant Difference 0.1429224
Means with the same letter are not significantly different.

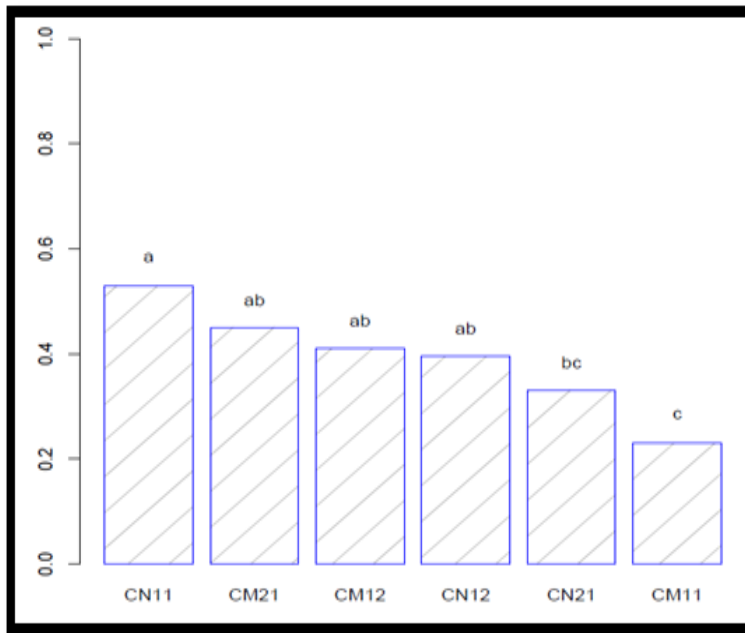
Groups, Treatments and means
a  CN11  0.53
ab CM21  0.4507
ab CM12  0.411
ab CN12  0.3957
bc CN21  0.3303
c  CM11  0.2306
```

Figura 26: Límites mínimos y máximos de los tratamientos de adsorción. Así mismo, las medianas de los grupos que presentaron mejor adsorción de cromo.

Elaborado por: Novillo y Vélez.

Los datos a continuación representan las distribuciones de los seis tratamientos usados en la presente investigación, el orden de jerarquía se tomó de la figura 26. Donde el grupo a es el de mayor capacidad de adsorción mientras que el grupo c es el de baja capacidad de adsorción con respecto a los demás grupos.

### Histograma en orden jerárquico en el proceso de adsorción



*Figura 27:* Representa las distribuciones en el proceso de adsorción. El tratamiento CN1:1 presentó mejor comportamiento mientras que el tratamiento CM 1:1 no tuvo una adsorción adecuada

Elaborado por: Novillo y Vélez.

Los resultados obtenidos por la metodología LSD de Fisher permitieron confirmar que el tratamiento CN 1:1 presenta mejores porcentajes de retención. Además permite jerarquizar los tratamientos tal como se muestra en las figuras anteriores. Una vez obtenido el mejor tratamiento en el proceso de adsorción procedemos a evaluar dicho sorbente, para ver su comportamiento frente al pH óptimo, a las cinéticas y a las isotermas de adsorción.

#### 4.7. Estudio del efecto del pH óptimo, cinético e isotérmico de sorción de cromo empleando la matriz mixta CN 1:1

##### 4.7.1. Efecto del pH en el proceso de sorción empleando la matriz mixta CN 1:1

El efecto del pH de las soluciones se encontraba en un rango de pH de 3 a 8, como muestra la figura 28. La remoción de iones cromo aumenta rápidamente con la disminución del pH, es decir la máxima retención fue alcanzada con un pH de 3, ya que presenta un 70% de retención de  $\text{Cr}^{6+}$  en las soluciones acuosas.

Efecto del pH en el proceso de sorción empleando la matriz CN 1:1.

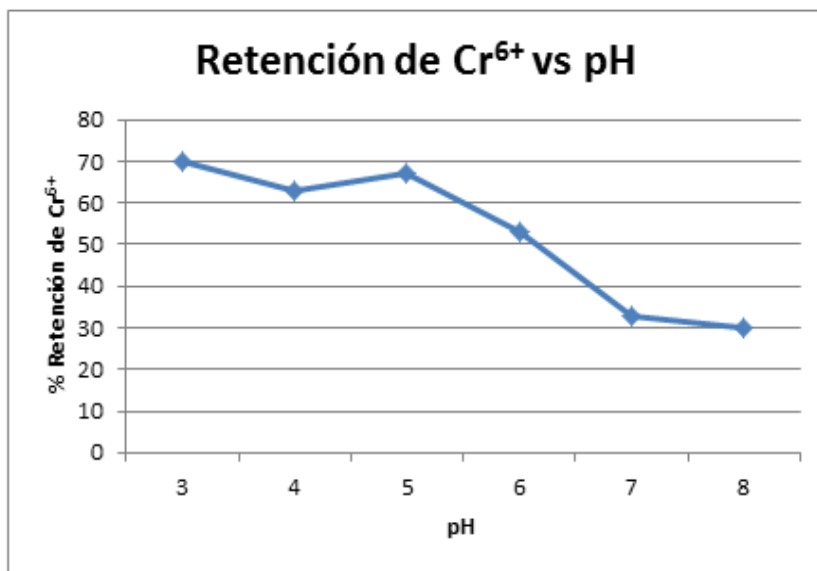


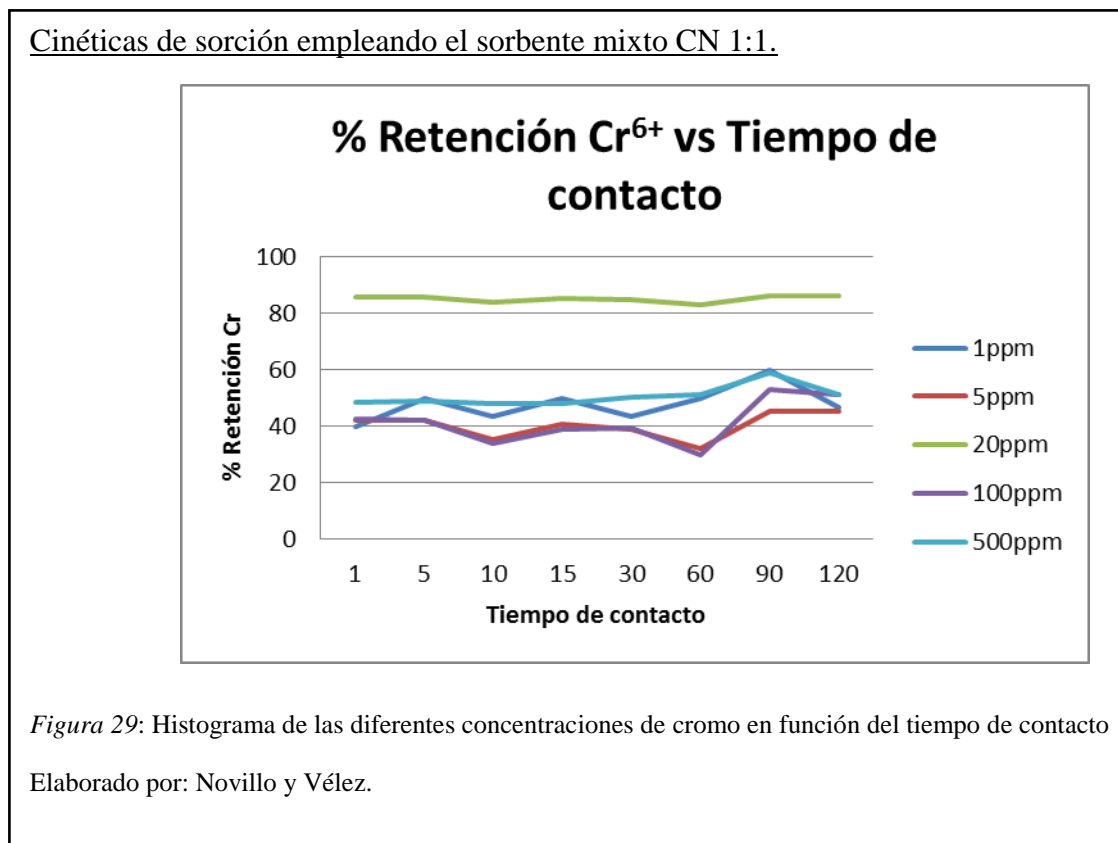
Figura 28: Variación de los pHs en función al porcentaje de retención de cromo

Elaborado por: Novillo y Vélez.

En la figura 28, se puede observar que la retención va disminuyendo conforme el pH va aumentando, es decir, se obtuvo un porcentaje de adsorción significativo a pH de 3 a 5, este hecho se debe a que, a valores bajos de pH se tiene una mayor cantidad de iones hidrógeno los cuales compiten con los iones cromo por los sitios de adsorción.

#### 4.7.2. Cinéticas de sorción de cromo empleando la matriz mixta CN 1:1

Como lo indica el gráfico 21, la sorción es un proceso rápido, ya que entre los 1-10 minutos de contacto se ha retirado un porcentaje considerable del metal presentes en las soluciones acuosas. Por lo tanto, la máxima capacidad de sorción de  $\text{Cr}^{6+}$  usando el sorbente mixto se produce en los primeros minutos de contacto.

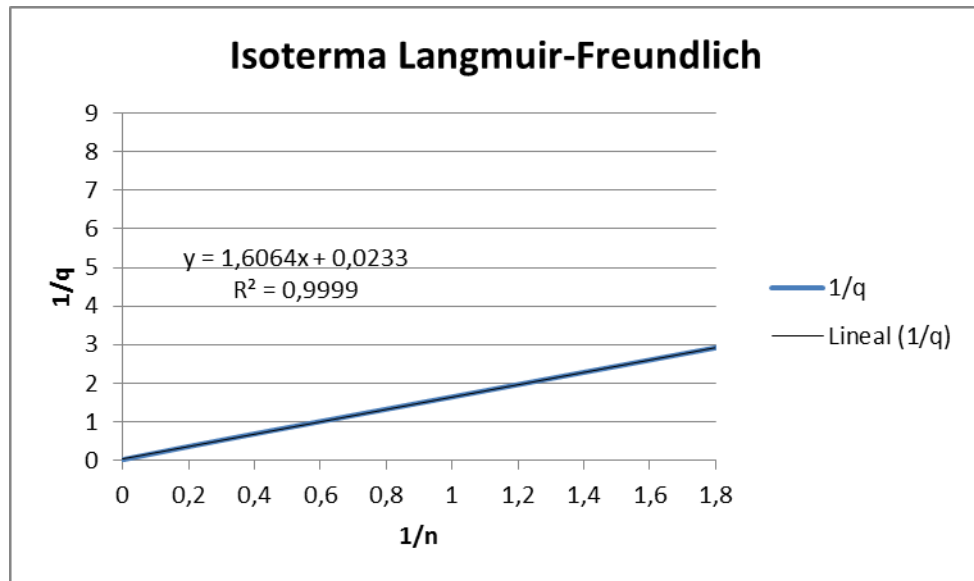


#### **4.7.3. Isotermas de sorción de cromo empleando la matriz mixta CN 1:1**

Para comprobar el modelo de adsorción que describe mejor la retención de cromo en la matriz mixta CN 1:1, se han tratado los datos para verificar el modelo matemático que más se ajuste a los modelos propuestos. Se escogió el modelo Langmuir - Freundlich, con un factor de correlación de  $R^2 = 0,999$  como lo indica las figuras 30 y 31. Lo anterior indica que la matriz natural presenta una superficie con sitios heterogéneos, según el modelo de Langmuir - Freundlich se presenta de la siguiente manera, eliminando el dato intermedio (20 ppm para linealizar el modelo), en el cual se calcula la ordenada al origen  $1/Q_{\max}$  y la pendiente  $1/n$  y con ello la  $Q_{\max}$  resultante es de 145, 3139 mg cr/g sorbente natural (notándose que el modelo se ajusta en un 99% del propuesto):



Isoterma de Langmuir - Freundlich para cromo empleando la matriz CN 1:1.



*Figura 30:* Representación gráfica de la ecuación de Langmuir – Freundlich empleando los datos obtenidos en la sorción de cromo del tratamiento CN 1:1

Elaborado por: Novillo y Vélez.

Para los valores obtenidos en la presente investigación, se observó un mejor ajuste de las curvas por regresión no lineal para la matriz CN 1:1 (anexo 7).

Tabla 23:

Datos obtenidos a partir de los diferentes modelos de adsorción para la matriz CN 1:1 usando un método lineal

Modelo de adsorción	Parámetros de los diferentes modelos		
	Q <sub>max</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
Langmuir	36,3	-----	-0,7
Freundlich	-----	0,79	-0,2
Langmuir-Freundlich	15,6	1,4	0,99

Elaborado por: Novillo y Vélez.

Al analizar los datos obtenidos, bajo los diferentes modelos de adsorción, se observó que los modelos poseen diferentes coeficientes de correlación, es decir son muy lejanos. El modelo que presentó un coeficiente de correlación adecuado fue el modelo de Langmuir-Freundlich que no puede ser descartado, pues presenta un valor de positivo.

Por otra parte los valores negativos son físicamente imposibles de cuantificar. El valor 1/n (valor que mide la heterogeneidad de la superficie indica que un valor lejano a la unidad es característico de sistema donde hay un predominio de la multicapa (modelo de Freundlich), pero no se descarta la formación de multicapas entre la matriz natural CN 1:1 y el analito (cromo).

Según Linares y otros autores (2013, pág. 7) mencionan que este tipo de isoterma (adsorción cooperativa) establece, que a medida que aumenta la concentración del soluto aumenta la adsorción en la superficie del sólido (caolinita). Esto implica que las moléculas previamente adsorbidas ayudan a las otras moléculas del seno del fluido a ser atraídas y en consecuencia, a medida que transcurre el tiempo, se hace más estable la capa de moléculas adsorbidas.

## CONCLUSIONES

Los resultados de los espectros infrarrojos permitieron determinar que existen cambios en la estructura físico-química de los sorbentes modificados químicamente, en la matriz CN 1:1 se ve la eliminación de los grupos hidroxilos (OH) (ver en anexos).

La matriz natural 1:1, cuyos valores de pH fueron entre 3 y 5 brindó mejores resultados al estar en contacto con soluciones acuosas.

El tiempo de contacto no fue relevante en el momento de determinar el mejor tratamiento para el presente estudio, ya que no influyó de manera significativa al momento de obtener resultados.

Después de realizar un análisis descriptivo y posteriormente estadístico de los tratamientos en cuestión, se comprobó que, la retención máxima de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ), cuyo valor fue de 41.5%, se produjo en un rango de 1 a 10 minutos, llegando a la saturación de la matriz.

La matriz natural 1: 1 (óptima) para la sorción de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ), presentó mejores resultados con soluciones acuosas de bajas concentraciones (1 y 5 ppm).

Al obtener una tasa de retención máxima de 145.3 mg cromo/sorbente natural, se concluyó que el mejor tratamiento para la sorción de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en solución acuosa fue la matriz natural en proporción 1: 1, bentonita más celulosa, respectivamente.

Conforme a los resultados obtenidos, se estableció que los sorbentes orgánicos e inorgánicos utilizados en la presente investigación son idóneos en el tratamiento de

aguas contaminadas con metales pesados, ya que, tanto la celulosa como las arcillas poseen gran afinidad con los mismos.

Finalmente se realiza una comparación general de la matriz utilizada en este trabajo investigativo con otras matrices usadas en la remoción de metales pesados. Para la adsorción de cromo se observa que la matriz mixta CN 1:1 (celulosa/arcilla) presenta una capacidad de adsorción de 145.3 mg cromo/adsorbente, mientras que en investigaciones como (Inga, 2012) menciona que el raquis de plátano natural presenta una capacidad de remoción de 625 mg cromo/g biosorbente, (Andrango, 2011) menciona que el césped natural tiene una capacidad de remoción de 1250 mg cromo/biosorbente, Eggs y otros autores (2012) indican que la cáscara de arroz modificada químicamente con hidróxido de potasio tiene una capacidad máxima de adsorción de 3 mg cromo/ g biosorbente, (Rivas, 2006) demuestra que el hueso de aceituna tiene una capacidad máxima de adsorción de 5.185 mg cromo/biosorbente, (Barrera et al, 2010) demuestra que la bentonita natural tiene una capacidad de remoción de 36.06 mg plomo/g sorbente, (Tuesta, 2005) señala que la capacidad de adsorción de colorantes utilizando bentonita modificada por hidrólisis ácida es de 70 mg colorante/biosorbente, por lo tanto se observa que el uso de materiales mixtos (celulosa/arcilla) son buenos biosorbentes en la remoción de cromo hexavalente en aguas contaminadas.

## RECOMENDACIONES

Se sugiere continuar con el estudio de nuevos sorbentes orgánicos e inorgánicos estructuralmente similares a los empleados en la presente investigación, ya que, es posible la remoción de metales pesados de las aguas contaminadas, con la utilización de los mismos.

Se recomienda experimentar con otros metales pesados resultantes de efluentes de fábricas locales, empleando las mismas matrices propuestas en esta investigación.

Se propone probar con diferentes modificaciones químicas, como la activación química por hidróxido de sodio, a la empleada, con el fin de potenciar la capacidad de sorción de las matrices.

En lo concerniente al pH de las soluciones acuosas, se aconseja hacer ensayos con diferentes valores de pH para conocer el comportamiento de una determinada matriz frente al pH.

Es de suma importancia extender los estudios referentes a sorción de metales pesados a nivel industrial, para que estos resultados puedan ser concebidos a gran escala.

Los residuos sólidos (matrices mixtas en contacto con  $\text{Cr}^{6+}$ ) deberían ser tratados con un gestor ambiental autorizado.

## REFERENCIAS

Barrera, D., Villaroel, J., Torres, D. y Sapag, K. (2010). *Síntesis y caracterización de extruidos cerámicos de bentonita para la remoción de Pb (ii) en solución acuosa*. IBEROMET/CONAMET, p. 2.

Díaz, C., Jacinto, C., Medina, R., Navarro, A., Cuizano, N. y Llanos, B. (2013). *Estudio de la biosorción de cromo (vi) con quitosano cuaternario reticulado para su aplicación en biorremediación de aguas contaminadas*. Revista de la Sociedad Química del Perú, p. 2.

Domínguez, M., Álvarez, A., Granados, M. y Hernández, F. (2012). *Estudio de la cinética del retratamiento e hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar*. Revista Iberoamericana de polímeros, p. 2 y 4.

Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N. y García. (2012). *Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente*. Avances en Ciencias e Ingeniería, p.3.

Figueroa, M. y Rodríguez, B. (2008). *Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey*. Revista Ingenierías, p. 3.

Lazo, J., Navarro, A., Sun-kun, M. y Llanos, B. (2008). *Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol*. Revista Sociedad Química del Perú, p. 2.

Lee, S.H., C.H. Jung, H. Chung, M.Y. Lee and W. Yang (1998). *Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues*. Elsevier Science, pág. 2

Linares, C., Gonzáles, W., Pérez, J. Ocanto, F., y Cardozo, X. (2013). *Adsorción de urea y p-cresol mediante el uso de arcillas caolinitas venezolanas*. Revista avances en química. p.7.

Mussato, S., Dragone, G., Fernández, M., Rocha, G. y Roberto, I. (2006). *Efecto de los tratamientos de hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina en la estructura del bagazo de malta para liberación de fibras de celulosa*. Revista Interamericana de Ingeniería Química, p. 8.

Tejada, C., Villabona, A. y Marimón, W. (2014). *Biosorción de cromo (VI) en aguas usando material lignocelulósico modificado*. Revista Educación en Ingeniería, p.87.

Tuesta, E., Vivas, M., Sun, R. y Gutarra, A. (2005). *Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes*. Revista Sociedad Química del Perú, p.2 y 95.

Wang, L., Chen, J., Hung, Y. & Shammas, N. (2009). *Toxicity and sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As and radionuclides in the Environment*. *Heavy metals in the Environment* (p. 21). U.S.A.: Taylor and Francis. “As any transition metal, chromium can be found at a degree of oxidation ranging from (-II) to (+VI). However, the most common oxidation states of chromium are (0) (III), and (VI)”. Traducción de Novillo y Vélez.

## LIBROS

Armienta, M., Farías, S. y Litter, M. (2009). *Formas arsenicales en aguas y suelos. Metodologías Analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos* (p. 19). Argentina: CYTED.

Arvía, A. y Giordano, M. (1983). *Aspectos generales de la electrocatálisis. Introducción a la electrocatálisis* (p.7). Argentina: Editora Eva V. Chesneau.

Domenéch, W. (1993). *El impacto ambiental de los residuos*. (pág. 8). España: Miraguano S.A. Ediciones.

Elías, X. (2009). *Tecnologías aplicables al tratamiento de residuos. Valoración y fabricación de materiales a partir de residuos*. Reciclaje de residuos industriales (2ª Ed. p 101-102). España: Ediciones Díaz Santos.

Mihelcic, J. y Zimmerman, J. (2011). *Adsorción, adsorción y sorción*. Ingeniería Ambiental, Fundamentos. Sustentabilidad. Diseño (p. 79). México: Alfaomega

Petrucci, R., Harwood, W. y Herring F. (2003). *La tabla periódica y algunas propiedades atómicas*. Química General (8ª Ed., p. 361). España: PEARSON EDUCACION, S.A.

Ramalho, R. (1996/2003). *Tratamiento terciario de las aguas residuales*. Tratamiento de aguas residuales (Edición Revisada, p. 627-629, 635). España: EDITORIAL REVERTRE, S. A.

Raymond, D. (2004). *Calidad y tratamiento del agua*. Manual de suministros de agua comunitaria (5ª Ed., p. 73). U.S.A.: CO and McGraw-Hill.

Rubinson, K. y Rubinson J., (2001). *Espectrofotometría infrarroja y Raman: espectroscopias vibracionales*. Análisis Instrumental (p. 475-476). España: PEARSON EDUCACION, S.A.

Smith, J. (2004). *Procesos heterogéneos, catálisis y adsorción*. Ingeniería de la Cinética Química (6ª Ed., p. 368). México: McGraw-Hill.

Stanley, E. (2007). *Contaminación del agua. Introducción a la Química Ambiental* (p.148). México: EDITORIAL REVERTRE, S. A.

Zaror, C. (2000). *Actividades generadoras de residuos*. Introducción a la Ingeniería Ambiental para la industria de procesos (p. 1-4). Chile: Universidad de Concepción.

## TESIS

Andrango, D. (2011). *Estudio isotérmico de biosorción de cromo y cadmio en solución acuosa utilizando residuos de césped*. (Tesis de Pregrado). Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador.



Aranda, E. (2010). *Biosorción de cromo y níquel por la cáscara de la bellota de encino (Quercus crassipes Humb. & Bonpl.)*. (págs. 24,27 y 39). (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.

Augoborde, L. (2008). *Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales*. (págs. 22, 25-26 y 34) (Tesis de Maestría). Universidad de la Frontera, Chile.

Driss, S. (2010). *Aprovechamiento de hueso de aceituna BIOSORCIÓN de iones metálicos*. (Tesis de Doctorado). Universidad de Granada, España.

Espinoza, E. (1997). *Diseño de una planta para producción de celulosa a partir del pseudotallo del banano*. (Tesis de Pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Ecuador.

Flores, L. (2011). *Diseño de un proceso de tratamiento de fenoles en las aguas residuales de la refinería de Shushufindi, "c.i.s"*. (págs. 35-37 y 165). (Tesis de Pregrado). Universidad Técnica del Norte, Ecuador.

Galeano, L. (2011). *Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn*. (Tesis de Doctorado). Universidad de Salamanca, Colombia.

García, M. (2008). *Biosorción de cadmio con raspo de uva. Aproximación a la monitorización del proceso mediante sensores químicos*. (Tesis de Maestría). Universidad Politécnica de Cataluña. España.

González, R. (2014). *Recuperación de suelos contaminados con metales utilizando especies vegetales- fitorremediación*. (Tesis de Pregrado). Universidad Politécnica Nacional. Ecuador.

Hidalgo, A. (2010). *Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas (alginato de calcio)*. (Tesis de Pregrado). Universidad Mohicana de San Nicolás de Hidalgo. México.

Hidalgo, S. (2004). *Reutilización de Residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos*. (pág. 40). (Tesis de Pregrado). Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Inga, P. (2012). *Estudio isotérmico de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc en solución acuosa empleando el pinzonte (raquis) de plátano (Musa paradisiaca L.)*. (págs. 15, 17, 22 y 114). (Tesis de Pregrado). Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador.

Lara, M. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. (págs. 32, 37-38, 62, 71 y 87). (Tesis de Doctorado). Universidad de Granada, España.

Medina, M. (2010). *Determinación de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales de una curtiembre, ubicada en el sector de Izamba-Ambato en la provincia de Tungurahua mediante espectrofotometría de absorción atómica*. (págs. 6, 10, 17 y 25). (Tesis de Pregrado). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador.

Mejía, M. (2012). *Elaboración de tableros aglomerados auto-adheridos a partir de fibra de raquis de palma africana (Elaeis guineensis Jacq.)* (Tesis de Pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Ecuador.

Morales, D. y Ruiz, K. (2008). *Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados*. (págs.19, 22 y 44) (Tesis de Pregrado). Pontificia Universidad Javeriana, Colombia.

Muñoz, J. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus cinensis" pretratada*. (Tesis de Pregrado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.

Oliva, J. (2003). *Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre Kluyveromyces marxianus*. (Tesis Doctorado). Universidad Complutense de Madrid. España.

Rivas, G. (2006). *Caracterización de la Biosorción de cromo con hueso de aceituna*. (Tesis de Doctorado). Universidad de Granada, España.

Rodríguez, H. (2001). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Lobregat*. (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Cataluña. España. p. 18.

Tovar, F. (2008). *Métodos secuenciales de pretratamiento químico y enzimático de residuos agrícolas para la producción de metano*. (Tesis de Maestría). Instituto Potosino de investigación científica y tecnológica. México.

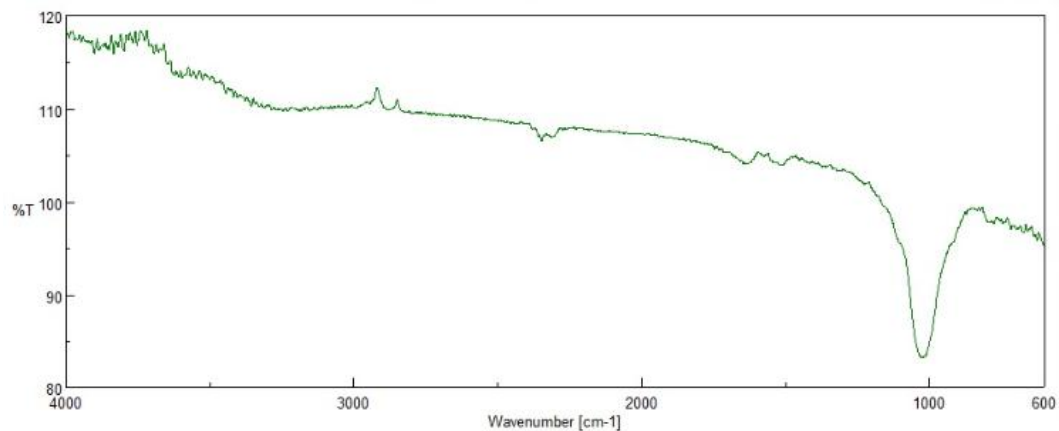
#### PÁGINAS WEB

Asamblea Constituyente. (2008). *Constitución dela República del Ecuador*. Recuperado de <http://www.asambleanacional.gob.ec/documentos/Constitucion-2008.pdf>.

Tuñón, I. (2013). *Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. Recuperado de [http://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/Superficies\\_Solidas\\_A.pdf](http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf).

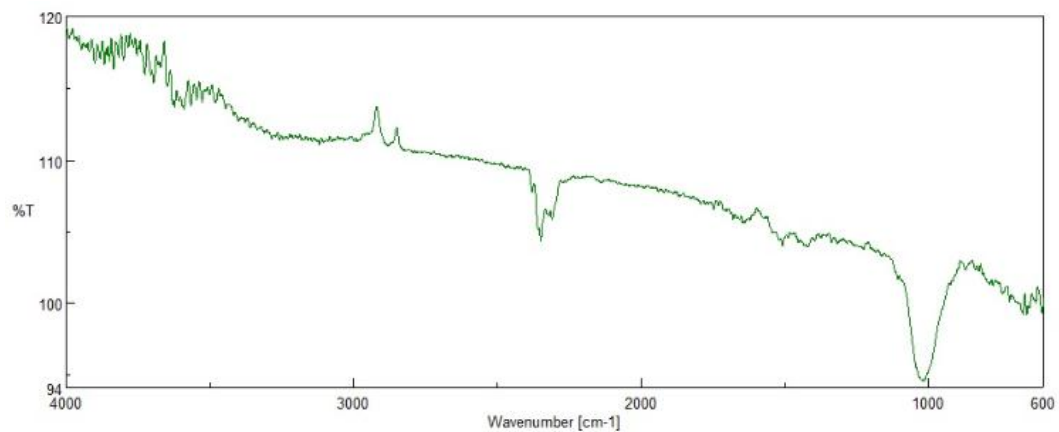
## ANEXOS

### Anexo 1: Espectro IR del sorbente natural (relación 1:1).



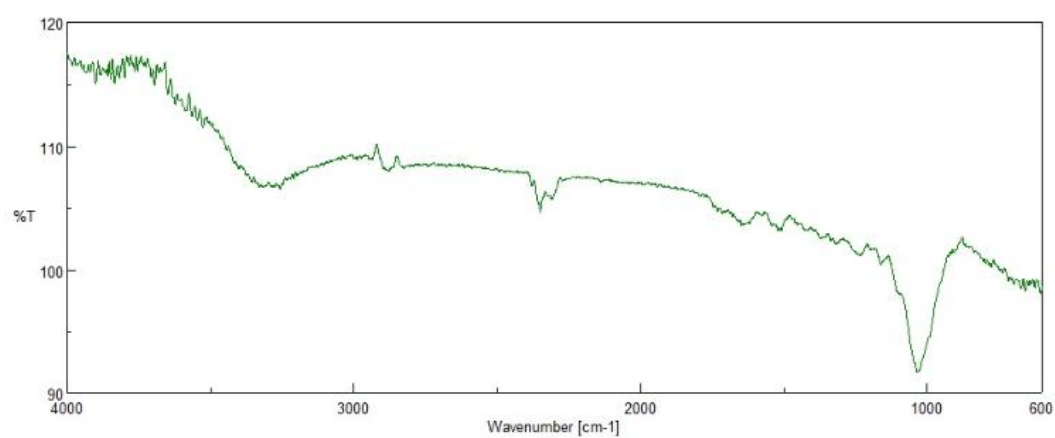
Elaborado por: Novillo y Vélez.

### Anexo 2: Espectro IR del sorbente natural (relación 1:2).



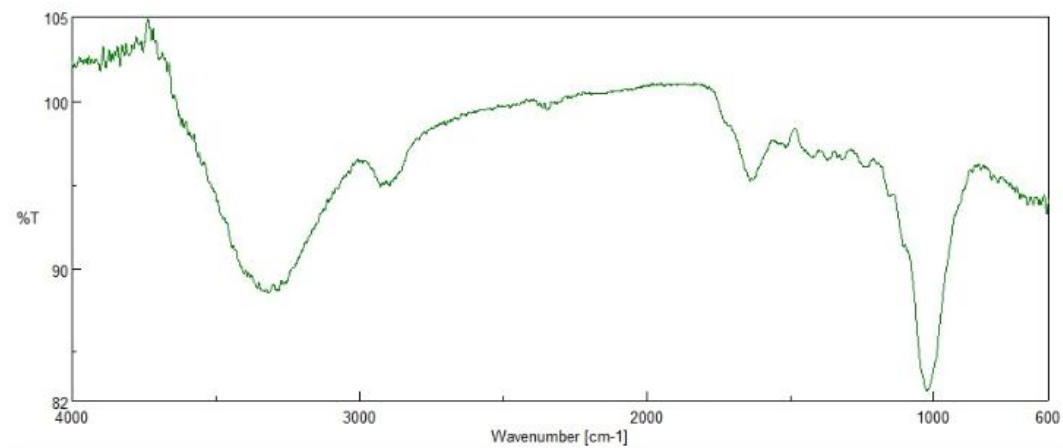
Elaborado por: Novillo y Vélez.

Anexo 3: Espectro IR del sorbente natural (relación 2:1).



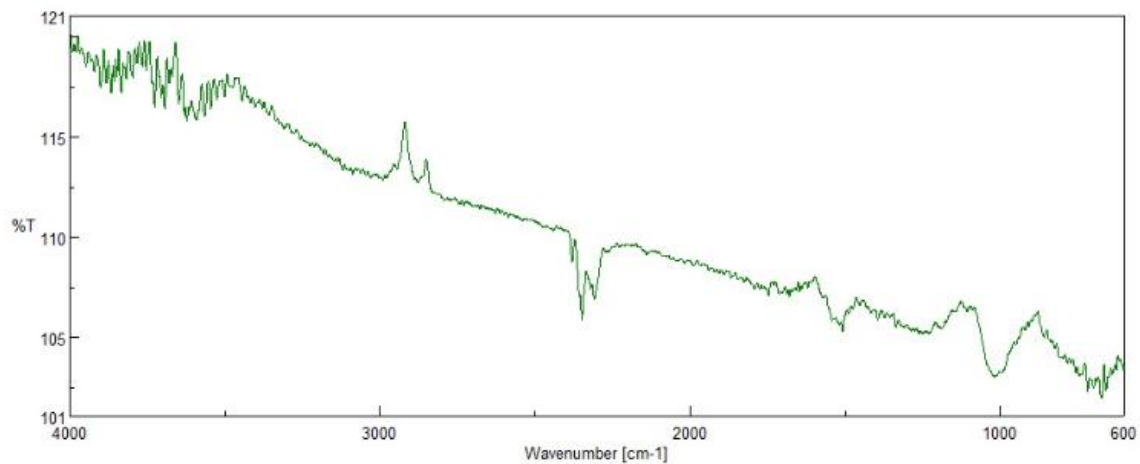
Elaborado por: Novillo y Vélez.

Anexo 4: Espectro IR del sorbente modificado (relación 1:1).



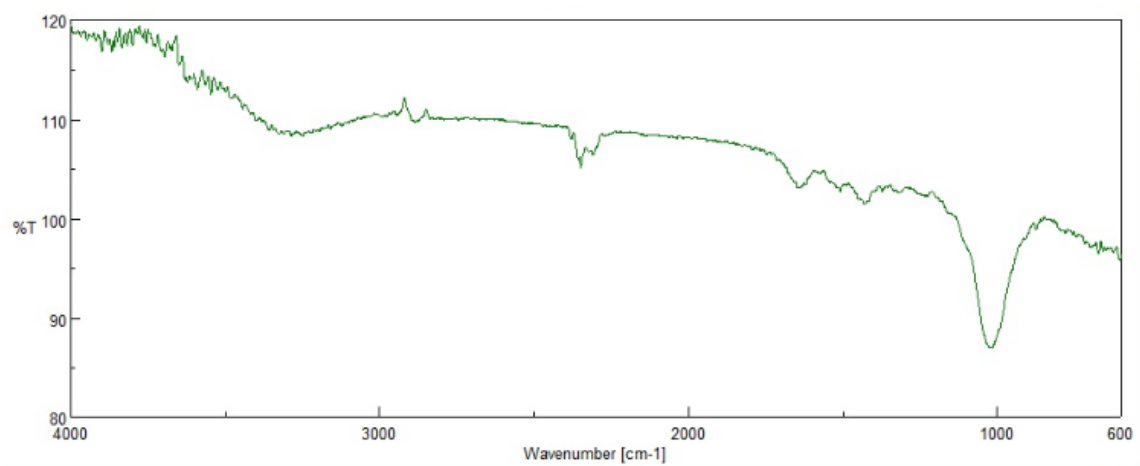
Elaborado por: Novillo y Vélez.

Anexo 5: Espectro IR del sorbente modificado (relación 1:2).



Elaborado por: Novillo y Vélez.

Anexo 6: Espectro IR del sorbente modificado (relación 2:1).



Elaborado por: Novillo y Vélez.

Anexo 7: Porcentajes de retención para los tratamientos (concentración y tiempo).

N° de muestra	Tiempo	Tratamiento	1 ppm	5 ppm	20 ppm	100 ppm	500 ppm
1	1	CM11	0.000	0,220	0,105	0,203	0,473
2	5	CM11	0.000	0,227	0,040	0,417	0,571
3	10	CM11	0.000	0,293	0,018	0,223	0,492
4	15	CM11	0.067	0,207	0,032	0,170	0,497
5	30	CM11	0.000	0,213	0,105	0,170	0,472
6	60	CM11	0.233	0,353	0,017	0,437	0,421
7	90	CM11	0.067	0,180	0,067	0,589	0,405
8	120	CM11	0.000	0,313	0,000	0,580	0,348
9	1	CN11	0.400	0,420	0,855	0,427	0,483
10	5	CN11	0.500	0,420	0,855	0,421	0,491
11	10	CN11	0.433	0,353	0,838	0,337	0,479
12	15	CN11	0.500	0,407	0,852	0,389	0,481
13	30	CN11	0.433	0,387	0,847	0,393	0,503
14	60	CN11	0.500	0,320	0,830	0,297	0,511
15	90	CN11	0.600	0,453	0,863	0,529	0,588
16	120	CN11	0.467	0,453	0,863	0,512	0,511
17	1	CM21	0.867	0,633	0,268	0,393	0,353
18	5	CM21	0.900	0,727	0,448	0,089	0,255
19	10	CM21	0.867	0,540	0,427	0,171	0,209
20	15	CM21	0.900	0,500	0,470	0,180	0,257
21	30	CM21	0.900	0,507	0,443	0,101	0,189
22	60	CM21	0.900	0,500	0,367	0,147	0,245
23	90	CM21	0.900	0,527	0,395	0,165	0,143
24	120	CM21	0.900	0,528	0,400	0,164	0,152
25	1	CN21	0.500	0,400	0,133	0,227	0,240
26	5	CN21	0.567	0,267	0,233	0,267	0,273
27	10	CN21	0.600	0,333	0,250	0,307	0,260
28	15	CN21	0.533	0,400	0,133	0,280	0,340
29	30	CN21	0.600	0,467	0,167	0,267	0,253
30	60	CN21	0.533	0,333	0,217	0,267	0,273
31	90	CN21	0.567	0,333	0,217	0,253	0,247

32	120	CN21	0,567	0,400	0,200	0,267	0,240
33	1	CM12	0,500	0,614	0,204	0,268	0,125
34	5	CM12	0,700	0,620	0,212	0,235	0,161
35	10	CM12	0,700	0,620	0,239	0,197	0,176
36	15	CM12	0,800	0,660	0,234	0,264	0,143
37	30	CM12	0,800	0,646	0,177	0,275	0,207
38	60	CM12	0,800	0,666	0,260	0,283	0,152
39	90	CM12	0,800	0,720	0,275	0,288	0,065
40	120	CM12	0,800	0,740	0,267	245,000	0,303
41	1	CN12	0,733	0,654	0,190	0,152	0,223
42	5	CN12	0,800	0,654	0,179	0,196	0,257
43	10	CN12	0,770	0,594	0,150	0,260	0,299
44	15	CN12	0,700	0,700	0,115	0,209	0,289
45	30	CN12	0,730	0,594	0,154	0,212	0,197
46	60	CN12	0,730	0,600	0,154	0,204	0,251
47	90	CN12	0,730	0,640	0,080	0,217	0,308
48	120	CN12	0,670	0,586	0,125	0,240	0,283

Anexo 8: Porcentajes de retención en función del tratamiento.

Tratamiento	Mín.	Primer cuartil	Mediana	Media	Tercer cuartil	Máx.
CM11	0,00000	0,06025	0,21000	0,23060	0,40800	0,58900
CM12	0,0650	0,2108	0,2750	0,4110	0,6615	0,8000
CM21	0,0890	0,2040	0,4135	0,4507	0,5632	0,9000
CN11	0,2970	0,4200	0,4820	0,5300	0,5438	0,8630
CN12	0,0800	0,1967	0,2715	0,3957	0,6540	0,8000
CN21	0,1330	0,2452	0,2700	0,3303	0,4000	0,6000



Anexo 9: Porcentajes de retención en función de la concentración.

Concentración	Mín.	Primer cuartil	Mediana	Media	Tercer cuartil	Máx.
1	0,0000	0,4918	0,6000	0,5742	0,8000	0,9000
5	0,1800	0,3480	0,4835	0,4775	0,6200	0,7400
20	0,0000	0,1330	0,2170	0,3119	0,4068	0,8630
100	0,0890	0,2015	0,2620	0,2788	0,3145	0,5890
500	0,0650	0,2195	0,2730	0,3145	0,4722	0,5880

Anexo 10: Porcentajes de retención en función del tiempo.

Tiempo	Mín.	Primer cuartil	Mediana	Media	Tercer cuartil	Máx.
1	0,0000	0,2080	0,3730	0,3754	0,4958	0,8670
5	0,0000	0,2285	0,3450	0,3994	0,5700	0,9000
10	0,0000	0,2270	0,3200	0,3812	0,5280	0,8670
15	0,0320	0,2075	0,3645	0,3903	0,5000	0,9000
30	0,0000	0,1910	0,3310	0,3803	0,5060	0,9000
60	0,0170	0,2465	0,3265	0,3934	0,5082	0,9000
90	0,0650	0,2170	0,3640	0,4070	0,5888	0,9000
120	0,0000	0,2412	0,3740	0,4041	0,5572	0,9000