

ADSORCIÓN DE CROMO Y PLOMO EN MATERIALES LIGNOCELULOSOS

JAIME ANDRÉS PARRA REYES



UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2017

ADSORCIÓN DE CROMO Y PLOMO EN MATERIALES LIGNOCELULOSOS

JAIME ANDRÉS PARRA REYES

**Proyecto de Trabajo de Grado en Modalidad de Investigación
Requisito Para Optar el Título de Químico**

DIRECTOR

EDIER HUMBERTO PEREZ Ph. D.

DIRECTOR GRUPO DE INVESTIGACION EN AGROQUIMICA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2017**

Nota de Aceptación

Director _____
EDIER HUMBERTO PÉREZ, Ph.D.

Jurado _____
JOHNNY VILARD GUTIÉRREZ PORTILLA, Ph.D.

Jurado _____
ANDREA CAROLINA CABANZO OLARTE, Ph.D.

Popayán, 21 de Noviembre de 2017

DEDICATORIA

A Dios por permitirme seguir adelante y darme fuerzas en todo momento para seguir avanzando cada día sin desfallecer y obtener el conocimiento y sabiduría para cumplir esta meta.

A mis padres Jaime y Maria Emma por todos los sacrificios que hicieron para permitir que este sueño universitario fuera una realidad, por apoyar incondicionalmente cada decisión que tome para seguir y alcanzar esta meta. A mis hermanos Camila y Sebastian por aguantar mis locuras, por las risas y la confianza depositadas que fueron indispensables para seguir. Gracias por ser mi principal motor para salir adelante.

A la memoria de mis abuelos Libardo y Rosalba y de mi tío Libardo Antonio, Pues sin el impacto que dejaron en mi vida no hubiera sido posible seguir cada etapa con fuerza y dedicación. Los llevo siempre en mi corazón.

A Yina Bazante, Andrés Delgado, Paola Barbosa, Santiago Pabon, Laura Córdoba, Jorge Luis Parra, Marcela Revelo, Javier Fuli y Luis Eduardo Enríquez por todas las grandiosas experiencias a lo largo de la carrera, por su amistad y apoyo para lograr esta meta, que sin ustedes no hubiera sido posible.

A Henry Danilo, Marilu, Karina Daleska, Jose David, Leidy Gisella y William Alejandro por su increíble amistad que me permitió crecer como persona a lo largo de todos estos años y que fue fundamental para poder culminar esta etapa de mi vida. Los llevo siempre en mi corazón mis hermanos del alma.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Cauca y al departamento de Química por la formación académica que propiciaron, a toda la planta docente del programa de Química por los conocimientos que aportaron tanto académicos como de formación personal y profesional.

A mi director el profesor Edier Humberto Pérez por todo su apoyo, dedicación, ánimos, entrega y disposición con la realización de este proyecto, por ayudarme a seguir con los objetivos planteados en este trabajo y por la confianza depositada en mí.

Al Grupo de Investigación en Agroquímica por el recibimiento y la disposición para el trabajo, a la profesora Claudia Ximena Martínez por todo su apoyo y la confianza para los diferentes escenarios académicos, y a mis compañeros e integrantes del grupo profesores Camilo Arboleda y Fernando Muñoz, a Ximena, Leydi, Rafael, Diana, Alexander, Álvaro, Meliza, David, James y Jhon por todas sus atenciones, por brindarme su apoyo y amistad.

A la Unidad de Análisis Industrial, a su director el profesor German Cuervo Ochoa y a sus monitores gracias por toda la colaboración para realizar esta investigación, sin la cual no habrá sido posible.

A mis compañeros de carrera y amigos Adrian Gurrute, David Villavicencio, Hamilton Martínez, Johnnatan Giraldo, Alexis Muelas, Ana Zuluaga, Yuri Barrios, Wilson Viveros, Alejandro Salamanca, Lina Idrobo, Meliza Noriega y a todos los que a lo largo de estos años de aprendizaje contribuyeron a que creciera personal y profesionalmente.

A los jurados por su recepción del trabajo y colaboración en el mejoramiento del mismo.

Finalmente quiero agradecer a todas y cada una de las personas que de una u otra manera fueron partícipes y me brindaron su colaboración desinteresadamente en la realización de este trabajo.

ADSORCIÓN DE CROMO Y PLOMO EN MATERIALES LIGNOCELULOSOS

CONTENIDO

RESUMEN.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
3. OBJETIVOS	15
3.1. Objetivo General.....	15
3.2. Objetivos Específicos	15
4. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	16
4.1. Metales Pesados	16
4.1.1. Cromo	16
4.1.2. Plomo	17
4.1.3. Liberación de Metales Pesados por Actividades Mineras	18
4.2. Métodos de Descontaminación de Metales Pesados.....	19
4.2.1. Precipitación Química.....	19
4.2.2. Intercambio Iónico	20
4.2.3. Tecnología de membranas	20
4.2.4. Procesos Electroquímicos	21
4.2.5. Extracciones con Solventes Orgánicos.....	21
4.2.6. Adsorción	21
4.2.7. Fenómenos de Bioadsorción	23
4.2.7.1. Factores que Influyen en la Biosorción.....	24
4.2.7.2. Isotermas de Adsorción	28
4.3. Espectroscopia de Absorción Atómica.....	31
5. METODOLOGÍA.....	33
5.1. Recolección y Adecuación de las Materias Primas.....	33
5.2. Separación de los Componentes Poliméricos (Lignina y Celulosa).....	35
5.3. Adecuación de Parámetros del Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	36
5.3.1. Elaboración de las curvas de calibración y parámetros de optimización del espectrofotómetro.....	36
5.4. Evaluación del Proceso de Adsorción de Cr y Pb.....	38
5.4.1. Determinación del Tiempo de Equilibrio	38
5.4.2. Fenómenos de Adsorción.....	38

5.4.3.	Determinación de parámetros de las Isotermas de Adsorción	38
5.5.	Proceso de Desorción de Metales	39
5.6.	Diseño Experimental.....	39
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
6.1.	Separación de Celulosa y Lignina de las Fibras Vegetales.....	40
6.2.	Parámetros de trabajo en EAA-llama.....	43
6.3.	Evaluación de la Adsorción-Desorción de Cr y Pb en las Fibras Vegetales Mediante las Isotermas de Adsorción.....	46
6.3.1.	Evaluación del proceso de Adsorción-Desorción de Cr	47
6.3.2.	Evaluación del proceso de Adsorción-Desorción de Pb.....	55
7.	CONCLUSIONES	65
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	66
	ANEXOS	71

LISTA DE ACRONIMOS

Au: Oro
Ca: Calcio
Cd: Cadmio
Cr(OH)₃: Hidroxido de cromo (III)
Cr: Cromo
Cr₂O₇: Ión Dicromato
CrO₄²⁻: Ión Cromato
Cu: Cobre
EAA-Llama: Espectroscopia de absorción atómica por ionización por llama
Fe: Hierro
H₂O₂: Peróxido de hidrogeno
IDEAM: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
IR: Infrarrojo
IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K: Potasio
Kps: Producto de solubilidad
LCE: Limite de cuantificación experimental
Mg: Magnesio
Mn: Manganeseo
Na: Sodio
Ni: Níquel
Pb(OH)₂: Hidroxido de plomo (II)
Pb: Plomo
PbCO₃: Carbonato de plomo
PbSO₄: Sulfato de plomo
SNC: Sistema nervioso central
UPME: Unidad de Planeación Minero Energética
Zn: Zinc

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Consideraciones de los procesos de bioacumulación y biosorción.	24
Tabla 2. Características y coordenadas de recolección de las muestras.	34
Tabla 3. Parámetros importantes de trabajo en EAA-llama.	37
Tabla 4. Porcentajes experimentales y teóricos de Lignina y Celulosa encontrados en las fibras vegetales.	41
Tabla 5. Datos obtenidos para una curva de calibración de Cr y Pb por EAA-llama.	44
Tabla 6. Determinación de parámetros de sensibilidad y linealidad de Cr y Pb por EAA-llama.	45
Tabla 7. Curvas de calibración para Cr y Pb.	46
Tabla 8. LCE de Cr y Pb por EAA-Llama.	46
Tabla 9. Concentraciones de Cr medidos en el desarrollo del proceso de adsorción en fibras vegetales.	48
Tabla 10. Prueba de Duncan para el porcentaje de adsorción de Cr en función de las fibras vegetales.	49
Tabla 11. Prueba de Duncan para la Adsorción de Cr a diferentes concentraciones en fibras vegetales.	51
Tabla 12. Datos de las isotermas de Cr para las cuatro fibras vegetales.	52
Tabla 13. Porcentajes de desorción de Cr en las fibras vegetales.	54
Tabla 14. Prueba de Duncan para la desorción de Cr en fibras vegetales.	55
Tabla 15. Valores del proceso de adsorción de Pb en las fibras vegetales.	57
Tabla 16. Prueba de Duncan para la adsorción de Pb en función de las fibras vegetales.	58
Tabla 17. Prueba de Duncan para la adsorción de Pb en función de las diferentes dosis suministradas.	60
Tabla 18. Capacidad de adsorción y fuerza de retención de Pb en fibras vegetales.	61
Tabla 19. Porcentajes de desorción de Pb en las fibras vegetales.	62
Tabla 20. Prueba de Duncan para el porcentaje de Pb desorbido en función de las fibras vegetales.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Radio iónico de los metales evaluados.....	25
Figura 2. Representación esquemática de la estructura de la celulosa.	26
Figura 3. Representación esquemática de la estructura de la lignina.	27
Figura 4. Precursores más comunes encontrados en la lignina.....	28
Figura 5. Tipos de Isotermas de adsorción consideradas por la IUPAC.	29
Figura 6. Ubicación geográfica de la recolección de las muestras.....	33
Figura 7. Proceso de Adecuación de las fibras vegetales.....	34
Figura 8. Proceso de extracción de celulosa y lignina de las fibras vegetales.	35
Figura 9. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Thermo® S4SN71203.....	36
Figura 10. Fibras vegetales y biopolímeros extraídos.....	40
Figura 11. Espectros IR de celulosa de las fibras vegetales.....	42
Figura 12. Espectros IR de lignina en las fibras vegetales.....	43
Figura 13. Curvas de calibración para Cr y Pb tomadas por EAA-llama.....	44
Figura 14. Tiempo de Equilibrio de Cr para las fibras vegetales.	47
Figura 15. Adsorción de Cr en las fibras vegetales en función de la concentración.	49
Figura 16. Tendencia de adsorción de Cr en las fibras vegetales en función de las concentraciones en equilibrio.....	50
Figura 17. Isotermas de adsorción de Cr.	52
Figura 18. Desorción de Cr en las fibras vegetales en función del nivel suministrado.....	54
Figura 19. Tiempo de Equilibrio de Pb para las fibras vegetales.	56
Figura 20. Adsorción de Pb en las fibras vegetales en función del nivel de concentración.....	58
Figura 21. Tendencia de adsorción de Pb en las fibras vegetales en función de las concentraciones en equilibrio.....	59
Figura 22. Isotherma de adsorción linealizada de Pb.	61
Figura 23. Desorción de Pb en las fibras vegetales en función de la concentración.	63

RESUMEN

Los metales pesados cromo y plomo son altamente contaminantes para el ambiente y por diversas actividades antropogénicas, han aumentado su concentración afectando principalmente, las aguas superficiales y por ende los seres vivos que la consumen. Se estudió la adsorción de estos metales sobre fibras vegetales provenientes de los residuos agroindustriales del fique (*Furcraea macrophylla*), pino (*Pinus patula*), caña (*Saccharum officinarum*) y del residuo agrícola del maíz (*Zea mays*), y así poder evaluar su uso como posible material para elaborar filtros naturales para descontaminar aguas. Los resultados encontrados muestran que la fibra de fique tiene una buena capacidad de adsorción para ambos metales, presentando isoterma de adsorción tipo Freundlich (Multicapa) y una capacidad máxima de adsorción de $7,81 \pm 1,40$ mg/g para cromo y $169,51 \pm 1,37$ mg/g para plomo y la fibra de capacho de maíz presenta una buena capacidad de adsorción a bajas concentraciones, comportándose como una isoterma de adsorción tipo Langmuir (Monocapa) con capacidades de adsorción de $13,35 \pm 3,28$ mg/g y $15,01 \pm 3,47$ mg/g para cromo y plomo respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre, por tanto, no pueden degradarse o destruirse. Como elementos traza, algunos metales pesados son esenciales para mantener el metabolismo de los distintos factores bióticos presentes en la naturaleza, sin embargo, por altas concentraciones de estos metales se puede llegar a la contaminación del medio ambiente y por ende todos los seres bióticos que lo conforman cuando están presentes por encima de su concentración permisible (Tchounwou *et al.* 2012).

Dentro de los metales más tóxicos se encuentran el cromo y el plomo, los cuales son introducidos al ambiente de forma natural por actividad volcánica, desgaste mineral, erosión e incendios forestales y por las actividades humanas asociadas a la minería, la fundición, la combustión de combustibles fósiles, la incineración de residuos sólidos, la fabricación y posterior uso de baterías, pinturas, cables, cerámica y vidrio aumentan la cantidad de plomo en el medio ambiente; así mismo el cromo proviene de sales de cromo en colorantes y pigmentos, bronceado de cuero, galvanoplastia, procesamiento de metales, preservación de la madera, inhibición de la corrosión, fabricación de cromatos y fertilizantes y eliminación inadecuada de efluentes (Kumari *et al.* 2015). Todos los factores mencionados anteriormente hacen que el Cr y Pb lleguen a diferentes fuentes naturales como el aire y el suelo, donde finalmente son depositados o arrastrados a aguas superficiales y consumidos por las diferentes formas de vida directa o indirectamente a través del consumo de animales y plantas afectados, por beber agua contaminadas o por adsorción directa en la piel (Jones *et al.* 2016).

Para el tratamiento de los efluentes contaminados con metales pesados se han utilizado diversos procesos como la precipitación química, el intercambio iónico, la tecnología de membranas, los procesos electroquímicos y las extracciones orgánicas entre muchas otras, sin embargo, entre todos ellos existe una menor o mayor efectividad en la remoción de metales que igual se ve afectados por los elevados costos de los tratamientos, lo cual los hace más o menos viables (Blázquez *et al.* 2011). Durante los últimos años los procesos de adsorción con biomasa o residuos vegetales han llamado la atención por su fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basados en las propiedades que tienen para enlazar y acumular este y otros tipos de contaminantes por diferentes mecanismos asociado a sus componentes poliméricos principales, lignina y celulosa (Abdolali *et al.* 2014). Así mismo se ha diversificado la utilización de biomasa o derivados de ella, ya que además de eliminar la toxicidad, presenta ventajas económicas, por lo

que se ha potenciado el uso de diferentes residuos, principalmente de origen agrícola o forestal, para la remoción de metales pesados mediante procesos de adsorción (Tran *et al.* 2016). Por lo tanto, se plantea en este trabajo el aprovechamiento de cuatro diferentes residuos vegetales de la región para evaluar su efecto en la adsorción de cromo y plomo en muestras acuosas.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación de los suelos agrícolas con metales pesados, por medio de agroquímicos, pesticidas e insecticidas, es uno de los problemas actuales del medio ambiente nacional, ya que por ejemplo los fertilizantes fosfatados aportan entre 0,1 y 1450 mg de metales pesados por kg de suelo y los fertilizantes nitrogenados entre 0,05 y 42mg/Kg (Rueda *et al.* 2011). Los suelos contaminados aumentan la liberación de metales contaminantes al ambiente, lo cual es una amenaza para la vida puesto que estos son absorbidos por los vegetales y mediante la transferencia trófica en la cadena alimentaria pasan de un organismo a otro, siendo los ecosistemas acuáticos los más afectados puesto que todas las aguas de lavado llegan a los recursos hídricos por procesos hidrodinámicos (Betancur Alarcón 2015).

Diferentes estudios realizados a nivel nacional muestran que la actividad minera genera la liberación de metales pesados principalmente a las fuentes hídricas superficiales. Uno de los casos más importantes tiene que ver con la minería del oro en donde uno de los procesos más utilizados es de la cianuración, en el cual se libera diez veces más Cr y ciento setenta veces más Pb que lo que se extrae de Au, así como la liberación de otros metales con alto impacto contaminante (Garay Salamanca *et al.* 2013). En el departamento del Cauca se encuentran varias zonas mineras de oro y carbón, por lo cual libera Cr, Pb y otros metales tóxicos y cancerígenos al ambiente (MINMINAS 2017).

De acuerdo a normativas internacionales los niveles de Cr y Pb en agua destinada al uso y consumo humano es 0,05 y 0,01 mg/L respectivamente (OMS 2006), En agua potable de 0,1mg/L para Cr y 0,015mg/L para Pb (EPA 2006). Así mismo para la normativa colombiana los niveles máximos permisibles de Cr y Pb en vertimientos de aguas superficiales es 0,1mg/L para ambos metales (MinAmbiente 2015; Rubio, Calderón *et al.* 2015), por lo cual es necesaria la implementación de diversas metodologías para supervisar los residuos en el agua.

El departamento del Cauca cuenta con una gran variedad de biomasa vegetal residual, alrededor de 13640 toneladas por año (UPME, 2010), que es utilizada principalmente para procesos industriales como la fabricación de papel, la elaboración de abonos y empaques de comida. Después de cierto tiempo de vida útil la biomasa puede generar mayor cantidad de residuos si no se dispone de ella para otras aplicaciones que busquen la regeneración y reutilización de la misma logrando aumentar así su tiempo de vida, como por ejemplo la elaboración de filtros (Ghazali *et al.* 2008).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Evaluar la adsorción de Cromo y Plomo en muestras de residuos vegetales provenientes de la región para estimar su posible uso como filtro para aguas superficiales contaminadas con estos metales pesados.

3.2. Objetivos Específicos

- Realizar la obtención y cuantificación de lignina y celulosa de los residuos vegetales a utilizar en la investigación.
- Determinar el tiempo de equilibrio de adsorción de los metales con cada tipo de residuo vegetal.
- Determinar la capacidad de adsorción y fuerza de retención de los residuos vegetales para atrapar Cr y Pb.

4. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1. Metales Pesados

Los metales pesados se definen como elementos metálicos en el que se incluyen metales de transición, algunos semimetales, lantánidos y actínidos; su definición más conocida está basada en la densidad específica, de acuerdo con la cual se incluyen en este grupo elementos con una densidad 5 veces mayor que la del agua. Sin embargo, la densidad específica no es una referencia exacta en cuanto a la reactividad o toxicidad de un metal, por lo que se requiere de más especificidad en la definición (Covarrubias & Peña Cabriales 2017). Actualmente, el término “metal pesado” es utilizado para referirse de una manera amplia a aquellos metales o metaloides con potencial de causar problemas de toxicidad.

El rasgo definitivo de la fisiología de los metales pesados, es que aun cuando muchos son esenciales para el crecimiento de las plantas y los animales como el Mn, Fe, Cu y Zn entre otros, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Dionisio Ruiz 2012). Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos y a su toxicidad en formas de vida superiores, los iones de metales pesados en aguas superficiales y subterráneas han sido priorizados como contaminantes inorgánicos importantes en el medio ambiente. Incluso si están presentes en cantidades diluidas e indetectables, su persistencia en cuerpos de agua implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, las concentraciones pueden elevarse hasta tal punto que comienzan a presentar concentraciones tóxicas (Atkinson *et al.* 1998).

4.1.1. Cromo

Es el decimoprimer elemento más abundante en la corteza terrestre, es un metal de transición duro, frágil, presenta un color blanco agrisado y es brillante, además de ser muy resistente frente a la corrosión. Varias de las fuentes principales de emisión de cromo al ambiente tienen que ver con los procesos de galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como los conservantes de madera, los acabados de metales, el curtido de cuero y las cintas magnéticas (Barnhart 1997).

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en forma trivalente y prácticamente todo el hexavalente que existe es generado por actividades

humanas. El Cr en medio ácido se encuentra como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, el cual posee una gran capacidad oxidante. No obstante, el ion dicromato sólo es estable en medios ácidos y cuando el pH del agua aumenta la especie predominante es CrO_4^{2-} , cuya capacidad oxidante es menor. Como resultado del proceso de reducción, el Cr^{6+} es transformado a Cr^{3+} . Este catión a pH del medio natural precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que suele formarse en el estado coloidal con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ion Cr^{3+} no precipita y se mantiene en disolución. La oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} es muy poco frecuente y de las dos especies, el Cr^{6+} es la más tóxica. El Cr^{6+} es de naturaleza aniónica y no es adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el Cr^{3+} y no es propenso a sedimentar. Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables y moléculas orgánicas, además de formar Cr^{3+} . Si el agua contiene poco material orgánico, el Cr^{6+} puede permanecer disuelto en ella durante largos periodos de tiempo (Dionisio Ruiz 2012).

4.1.2. Plomo

Es un elemento de color blanco plateado y cuando se expone al aire se vuelve de color gris azulado, pertenece al grupo catorce de la tabla periódica y dentro de sus propiedades presenta un bajo punto de fusión, alta densidad, facilidad de fundición, baja resistencia, maleabilidad, facilidad de fabricación, resistencia a los ácidos y a la corrosión (Robledo & Castaño 2012). El plomo proviene de la fabricación de acumuladores eléctricos, baterías, pigmentos, explosivos, reactivos químicos, compuestos para soldadura y pinturas resistentes a la corrosión y los ácidos, especialmente para el ácido sulfúrico. Otras fuentes de emisión de plomo a la atmósfera son la fundición, las actividades de recuperación del metal y la combustión de combustibles fósiles de donde es transportado por la atmósfera y se deposita en los cursos de aguas continentales. En zonas urbanas el plomo es emitido por los vehículos, donde son depositados en las calles y lavados por la lluvia (Martín-Lara *et al.* 2009).

El plomo es tóxico a bajos niveles de exposición, teniendo efectos agudos y crónicos en la salud humana. La exposición a corto plazo de altos niveles de plomo puede causar vómitos, diarrea, convulsiones, coma e incluso la muerte. A largo plazo la exposición al plomo en los seres humanos da lugar a efectos en la sangre, sistema nervioso central (SNC), presión arterial, los riñones y el metabolismo de la vitamina D (Bjerregaard *et al.* 2004). El plomo es un metal muy poco móvil y que tiende a absorberse en la zona no saturada de los ríos por el material arcilloso y con el

aumento del pH puede precipitar como $\text{Pb}(\text{OH})_2$. En el ecosistema acuático a un pH entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ion libre Pb^{2+} , así como carbonato disuelto PbCO_3 . En presencia de sulfatos, también se forma la sal soluble PbSO_4 . Con el ion OH^- forma complejos estables, principalmente PbOH^+ . El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas, es la formación de hidróxido y carbonato insoluble. En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación de plomo es por adsorción sobre las partículas arcillosas (Navarro *et al.* 1998).

4.1.3. Liberación de Metales Pesados por Actividades Mineras

La minería es una de las actividades más antiguas de la humanidad, representando la explotación del suelo y el subsuelo en busca de yacimientos de metales (Au, Pb, Fe, entre otros), materiales de cantera y construcción (arcilla, mica, mármol) o combustibles (petróleo, carbón y gas natural). Los productos mineros pueden tener consecuencias ambientales irreversibles como la destrucción de ecosistemas, perjuicio de áreas ambientales protegidas y la contaminación del agua disponible para el consumo (UPME 2015).

El carbón es considerado como la fuente energética con mayor contaminación en todas sus etapas de producción (Minera, transporte, almacenamiento, preparación y transformación) y consumo (Mamurekli 2010). La contaminación de efluentes es una de las problemáticas más reconocidas y que requiere de mayor atención en la producción del carbón ya que deben ser evacuados para permitir el avance de las operaciones, además cuando transitan por la mina acaban oxigenándose y acidificándose al entrar en contacto con carbón fracturado y otros desechos, recogiendo sólidos en suspensión, disueltos en forma de compuestos metálicos, sales, materia orgánica y metales pesados que se convierten en serios contaminantes. Este problema se agrava por la presencia de minas abandonadas cerca de otras minas en explotación, pues el agua las recorre fácilmente, y finalmente desembocan en cursos de efluentes superficiales limpios, que muchos acueductos municipales utilizan para generar agua para el consumo humano (UPME 2015).

La contaminación de efluentes, por las actividades mineras asociadas a la extracción del Au, ocurre de dos maneras principales: la primera se relaciona con el hecho de que las rocas que se forman en los desechos mineros tienen altas concentraciones de sulfuros que generan acidez cuando son expuestos al aire, y la segunda con la adición de elementos químicos altamente contaminantes, como el cianuro, que generan residuos muy alcalinos. Tanto las condiciones de acidez como

de alcalinidad extrema permiten la disolución de especies químicas tóxicas que se esparcen con las corrientes de agua superficiales, situación que también ha llevado a la contaminación de aguas subterráneas y de suelos. Así mismo, cuando se dan los procesos de cianuración de las rocas mineralizadas con Au produce la liberación de metales pesados en cantidades mayores que el Au, como en el caso del Cr y Pb, de los cuales se extraen diez y ciento setenta veces más cantidad que de Au mediante el proceso de cianuración, respectivamente (Garay Salamanca *et al.* 2013).

4.2. Métodos de Descontaminación de Metales Pesados

El tratamiento de efluentes contaminados es un proceso más dispendioso que cualquier otro proceso de fabricación o manufactura de productos, debido a que estos efluentes poseen composición variable y diversa, de diferentes especies orgánicas e inorgánicas, acidez o basicidad, presencia de sustancias volátiles, entre otras. Por tanto, son pocos los procesos que permiten la descontaminación de efluentes con alta carga contaminante, permitiendo continuidad del sistema, con suficiente selectividad de acuerdo al contaminante a bajos costos, mínima supervisión y mantenimiento. A continuación, se encuentra una breve descripción de las tecnologías convencionales que han alcanzado mayor desarrollo en el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados (Dionisio Ruiz 2012).

4.2.1. Precipitación Química

Es la remoción de un ion metálico disuelto por adición de un reactivo que forma un compuesto insoluble con el mismo. El método más común para la remoción de metales como el plomo de efluentes industriales consiste en la adición de NaOH o CaO hasta pH alcalino donde se logra la precipitación del metal en forma de hidróxido; sin embargo, cuando hay presencia de materia orgánica en el efluente el proceso se vuelve ineficiente, debido a la formación de complejos metálicos con la materia orgánica y otros átomos o moléculas disueltas en agua como el amoníaco (NH₃), o los aniones halogenuro (Cl⁻, Br⁻, I⁻) y alcóxidos (RO⁻), que provocan un aumento en el tamaño del ion, lo que a su vez conduce a una disminución en la fuerza de atracción entre el catión y sus contraiones, generando una disminución de su tendencia a precipitar. La capacidad de retención de los metales por este método depende de dos factores principales: La solubilidad de la especie metálica que puede formarse en función del producto de solubilidad (K_{ps}) y el pH del medio, y la separación del sólido de la disolución acuosa. Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones

muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para formar un sólido insoluble y, en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución (Bauer *et al.* 2011).

4.2.2. Intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son utilizadas para el tratamiento de aguas residuales, debido a la facilidad para eliminar los metales pesados en disolución de manera eficiente. Sin embargo, presentan desventajas como su elevado costo de instalación, vulnerabilidad a la oxidación por agentes químicos y por la presencia de iones como Ca y Mg, además de ser alteradas por la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos, que disminuyen su eficiencia en la remoción de metales (Al-Enezi *et al.* 2004). Las resinas tienen la capacidad de retener iones metálicos selectivamente sobre su superficie, en un proceso de remoción rápido y reversible, el cual depende en gran medida de la fuerza iónica que presente el efluente a tratar, si la fuerza iónica es alta existe competencia entre los diferentes cationes por los sitios de intercambio en la superficie del sólido. Cuando las concentraciones del metal en los efluentes son bajas, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa frente a otros procesos industriales como la tecnología de membranas o las extracciones orgánicas (Dąbrowski *et al.* 2004).

4.2.3. Tecnología de membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado. La aplicación de la técnica de ósmosis inversa, aplicativa de las membranas, para el tratamiento de distintos contaminantes tiene una mayor complejidad. Además del elevado costo de las adecuaciones, las membranas no son capaces de resistir ciertos agentes químicos, valores de pH altos, y son especialmente susceptibles a la presencia de microorganismos (Abu Qdais & Moussab 2004). Así mismo ciertos fenómenos como la compactación, el escalado para diferentes caudales de tratamiento, la baja tasa de vida de operación y su aplicación únicamente a caudales de alimentación con bajas concentraciones de sustancias contaminantes son algunos de los problemas con los que se encuentran este tipo de instalaciones. (Barakat 2011).

4.2.4. Procesos Electroquímicos

Están basados en la utilización de técnicas electroquímicas haciendo pasar una corriente eléctrica a través del efluente y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo. Por tanto, al utilizar energía eléctrica como actor para la descontaminación ambiental su costo es una de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo, presenta ventajas como la versatilidad de los equipos, la ausencia de reactivos y la selectividad, pues controlar el potencial de electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica deseada. Esta tecnología presenta el inconveniente de que la presencia de otros metales contaminantes puede interferir, en la deposición sobre los electrodos y que además se requeriría un tratamiento posterior. El método es también ampliamente usado para la recuperación de metales de suelos, como es el caso de la separación del cadmio de la caolinita (Gumpu *et al.* 2015).

4.2.5. Extracciones con Solventes Orgánicos

También llamadas recuperación con disolventes son técnicas de separación bien establecidas y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes de efluentes industriales. Esta técnica se emplea fundamentalmente en procesos industriales a gran escala donde las concentraciones de contaminantes son elevadas. Los disolventes que se usan en las extracciones orgánicas son muy selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de su fase acuosa. La recuperación con disolventes tiene importante aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiere una separación selectiva de iones metálicos. Sin embargo, requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores, lo que incrementa de manera considerable los costes económicos y así mismo, cuando las concentraciones de metales se encuentran por debajo de 5 g/L, la técnica no resulta económicamente viable (Černá 1995).

4.2.6. Adsorción

La adsorción es un proceso que se produce cuando un soluto gaseoso o líquido (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido o líquido (adsorbente), formando una película molecular o atómica. La adsorción es operativa en la mayoría de los sistemas naturales físicos, biológicos y químicos, además de ser ampliamente utilizada en aplicaciones industriales tales como el carbón activado, las resinas sintéticas y los procesos de purificación de agua. Entre estos métodos, actualmente se considera que la adsorción es muy adecuada para el tratamiento de

aguas residuales debido a su simplicidad y rentabilidad es comúnmente utilizada para la eliminación de metales de diversos efluentes industriales (Lakherwal 2014).

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, alta superficie específica e inercia química frente al medio en el que se utilizara. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo. Podemos diferenciar tres tipos de adsorción, dependiendo de qué tipos de fuerzas existan entre el soluto y el adsorbente. Estas fuerzas pueden ser de tipo eléctrico, de fuerzas de Van der Waals o de tipo químico (Abdolali *et al.* 2014). Cabe resaltar que la mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

4.2.6.1. Adsorción eléctrica o de intercambio

En este proceso el soluto y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Dicho de otra manera, los iones del soluto se concentran en la superficie del sorbente, que se halla cargada eléctricamente con signo contrario a los iones del soluto. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, pero uno con mayor carga que otro, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio, el de mayor carga será el que sea adsorbido. Para adsorbatos con igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) es el que determina cuál será adsorbido (Abdolali *et al.* 2014).

4.2.6.2. Adsorción por fuerzas de Van der Waals

También llamada adsorción física o fisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente, sino que tiene movilidad en la interfase. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas (Levine 2004).

4.2.6.3. Adsorción química

También llamado adsorción activa o quimisorción. Sucede cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. La fuerza de la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte, casi como un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. En

este tipo de adsorción el adsorbato sufre una transformación, más o menos intensa, de su naturaleza química. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada (Levine 2004).

4.2.7. Fenómenos de Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones, es un método poco convencional que busca principalmente la remoción de metales pesados en aguas residuales provenientes de sectores industriales, usando como adsorbentes diferentes materiales de origen biológico (vivo o muerto) como por ejemplo algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas, productos agrícolas y algunos tipos de biopolímeros entre otros. Estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbente no genera un alto costo para la implementación de los procesos (Tejada-Tovar *et al.* 2015). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos.

El fenómeno de bioadsorción de iones metálicos se puede realizar mediante diversos mecanismos fisicoquímicos y metabólicos en los cuales, el proceso de captación de los metales pesados puede diferir. La **bioacumulación** es definida como la adsorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas, mientras que la **biosorción** es la adsorción de los iones en la superficie de la célula en biomasa muerta, y el fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática (Gautam *et al.* 2014).

El proceso de bioacumulación implica una primera etapa que es la biosorción, sin embargo, luego le siguen otras etapas las cuales permiten el transporte de los contaminantes a través de un sistema de transporte activo que permite el consumo de energía al interior de la célula. En la Tabla 1, se pueden observar las ventajas y desventajas de ambos procesos (Plaza Cazón 2012; Tejada-Tovar *et al.* 2015).

Tabla 1. Consideraciones de los procesos de bioacumulación y biosorción.

Bioacumulación	Biosorción
Proceso activo	Proceso pasivo
Biomasa con vida	Biomasa sin vida
Metales unidos a la superficie de la pared celular y acumulados en el interior de la célula	Metales unidos a la superficie de la pared celular
Proceso parcialmente reversible	Proceso reversible
Requiere nutrientes	No requiere nutrientes
Adsorción Lenta	Adsorción rápida
Proceso controlado por el metabolismo	Proceso no es controlado por el metabolismo
Se ve afectado por el efecto toxico de los contaminantes	No se ve afectado por el efecto toxico de los contaminantes
Implica el crecimiento celular	No implica el crecimiento celular
Alcanza concentraciones muy bajas de equilibrio de los contaminantes	Alcanza concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes
Los contaminantes no pueden recuperarse	Posibilidad de recuperación y reúso de los contaminantes mediante un proceso de desorción
La biomasa no puede regenerarse	La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción

4.2.7.1. Factores que Influyen en la Biosorción

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos.

4.2.7.1.1. Efecto de la temperatura

Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del sorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción.

4.2.7.1.2. Efecto del pH

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido a que los iones hidrógeno son un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie del adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes

como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos (Garcés Jaraba & Coavas Romero 2012).

4.2.7.1.3. Efecto del tamaño de partícula

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.

4.2.7.1.4. Presencia de otros iones

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción.

4.2.7.1.5. Radio iónico, carga y solvatación del metal

Para el estudio de los fenómenos de bioadsorción de metales es importante considerar que el tipo de metal, la concentración, el radio iónico y la valencia que poseen tiene un papel fundamental en el proceso. En los metales a medida que la carga es mayor presenta una mayor probabilidad de ser adsorbido, igualmente cuanto mayor radio iónico presente con mayor fuerza quedan retenidos en la superficie del adsorbente (Figura 1) (Valcárcel Cases & Gómez Hens 1994).

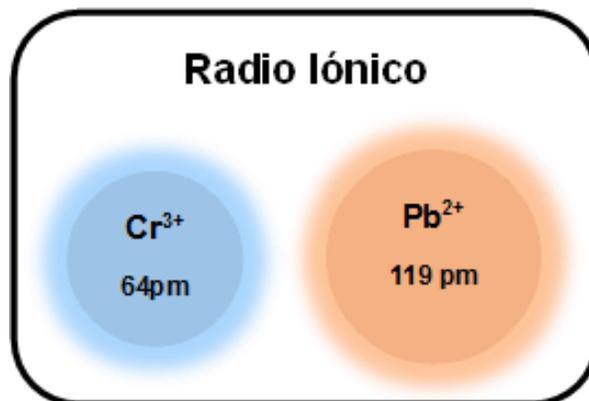


Figura 1. Radio iónico de los metales evaluados (Yoder 2017)

La solvatación de los metales (especialmente los de transición) es otro factor importante a considerar, pues a mayor solvatación de los metales la adsorción será menor, debido a la formación de una esfera de coordinación con el solvente que aumenta el tamaño del ión, haciendo que la interacción entre este y los centros de adsorción del biosorbente sean menores y que por ende se dé la preferencia a la formación de dímeros metálicos solvatados en la solución.

4.2.7.1.6. Celulosa y Lignina

Como la fuente de recursos renovables más abundante del mundo, la biomasa vegetal ha sido reconocida potencialmente para producir químicos y biomateriales. La fibra vegetal, también llamada lignocelulosa, es una biomasa de bajo costo que está ampliamente distribuida y disponible. Los principales constituyentes de la biomasa son la celulosa, hemicelulosa y lignina.

De los tres componentes, la celulosa es el recurso natural más abundante disponible y la demanda de éstos está creciendo constantemente por su naturaleza ecológica. La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -D-glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico y que al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa (Figura 2). La celulosa se ha utilizado en diversas formas que van desde la madera y las fibras vegetales para actuar como fuente de energía, para aplicaciones en materiales de construcción, papel, textiles, así como la elaboración de tejidos. Otra aplicación creciente de la celulosa está en la elaboración de materiales compuestos como refuerzo en materiales poliméricos. Sin embargo, los inconvenientes que conlleva la utilización de celulosa son la naturaleza incompatible del material con los polímeros hidrófobos, la agregación del proceso de celulosa y las altas propiedades de absorción de agua. Estas características pueden reducir significativamente las propiedades generales de la celulosa que también puede ser un resultado directo de la técnica de extracción y las plantas utilizadas para las extracciones (Brinchi, *et al.* 2013).

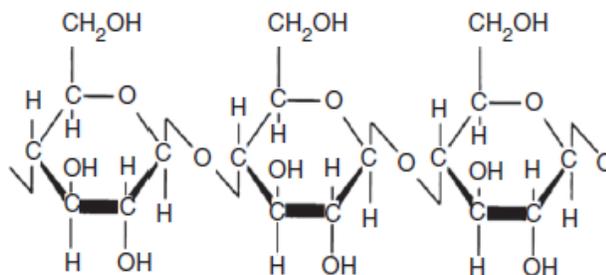


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de la celulosa.

La lignina constituye entre el diez y veinticinco por ciento de la biomasa vegetal, además de ser el segundo polímero natural más abundante (Figura 2). La lignina es insoluble en agua, es estable en la naturaleza y actúa como el "pegamento" que conecta la celulosa y la hemicelulosa.

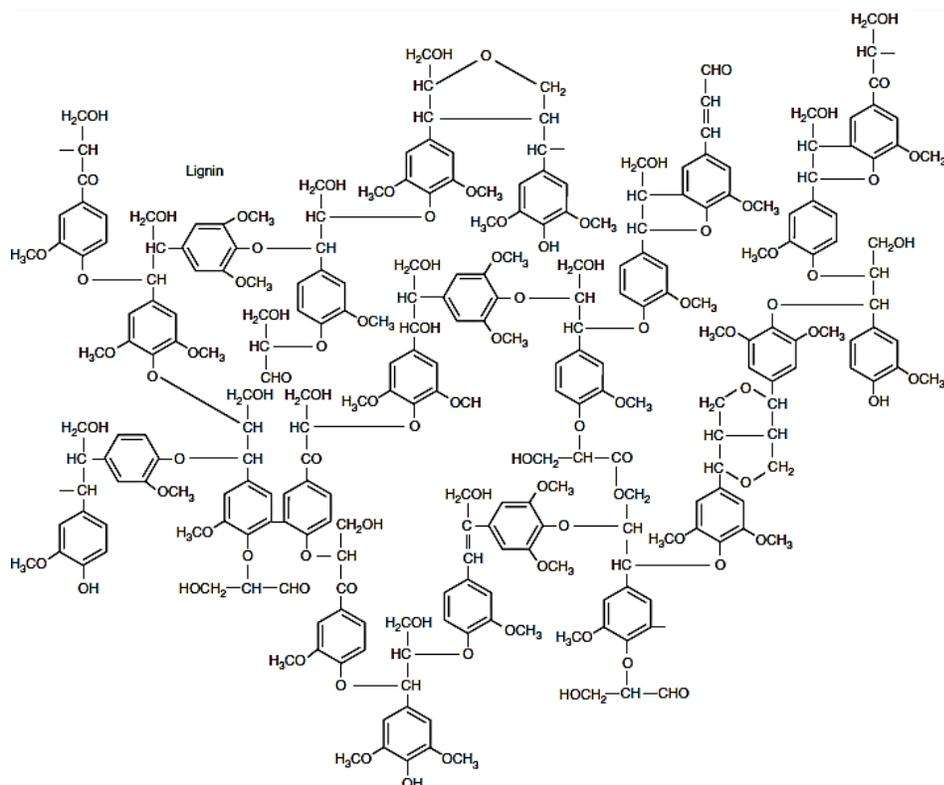


Figura 3. Representación esquemática de la estructura de la lignina.

La lignina es una macromolécula tridimensional altamente reticulada, compuesta de tres tipos de fenoles sustituidos, principalmente los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico mediante polimerización enzimática que produce un vasto número de grupos funcionales y enlaces, que además pueden tener otro tipo de estructuras derivadas del alcohol coniferílico como el coniferaldehído, los alcoholes dihidroconiferílico, coniferil-9-acetato y 5-hidroconiferílico (Figura 4). Como materia prima natural y renovable, obtenible a un costo accesible, y grandes propiedades químicas y físicas, la potencialidad de sustitución de la lignina se extiende a cualquier producto proveniente actualmente de sustancias petroquímicas. Las áreas en las que la lignina es aplicable incluyen: emulsionantes, colorantes, suelos sintéticos, aglutinantes, agentes dispersantes, pinturas y combustibles para tratamientos de vías (Chávez-Sifontes & Domine 2013).

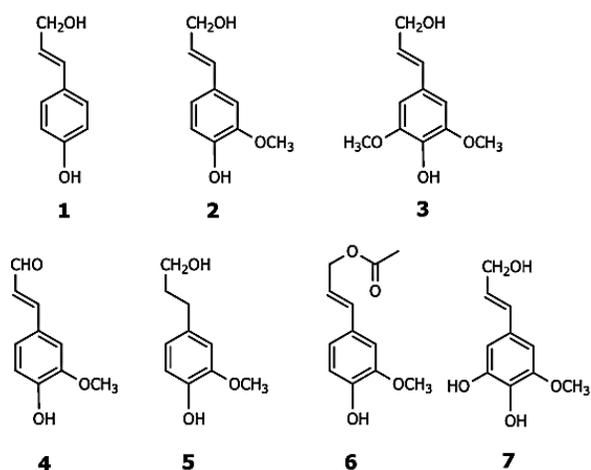


Figura 4. Precursores más comunes encontrados en la lignina. 1 alcohol p-cumarílico, 2 alcohol coniferílico, 3 alcohol sinapílico, 4 coniferaldehído, 5 alcohol dihidroconiferílico, 6 alcohol coniferil-9-acetato, 7 alcohol 5-hidroxiconiferílico.

La adsorción de iones metálicos en materiales lignocelulosos se perfila como una buena alternativa a los tratamientos biológicos y químicos tradicionales; en los últimos años se han realizados ensayos al respecto, en torres empacadas y tanques agitados, encontrándose que iones de metales como Pb, Cu, Zn, Cr, Fe, Ni y Cd, entre otros, han sido removidos con eficiencias entre el 50 y el 100%. Se ha observado además que esta tecnología puede ser más económica y más amigable con el medio ambiente que las usadas tradicionalmente para la remoción de metales de efluentes líquidos (Gomez Rengifo *et al.* 2013). Esta aplicación de la lignina se basa en el hecho que muchos de los fenoles, ácidos carboxílicos y otros grupos funcionales, asociados a la estructura del biopolímero, forman complejos con metales como en el caso del Fe (Morrison & Boyd 1985).

4.2.7.2. Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante; representa la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la concentración de equilibrio (Limousin *et al.* 2007). Con muy pocas excepciones las isotermas de adsorción pueden clasificarse en seis tipos considerados por la IUPAC (Giles *et al.* 1960) para el análisis de los fenómenos de adsorción (Figura 5).

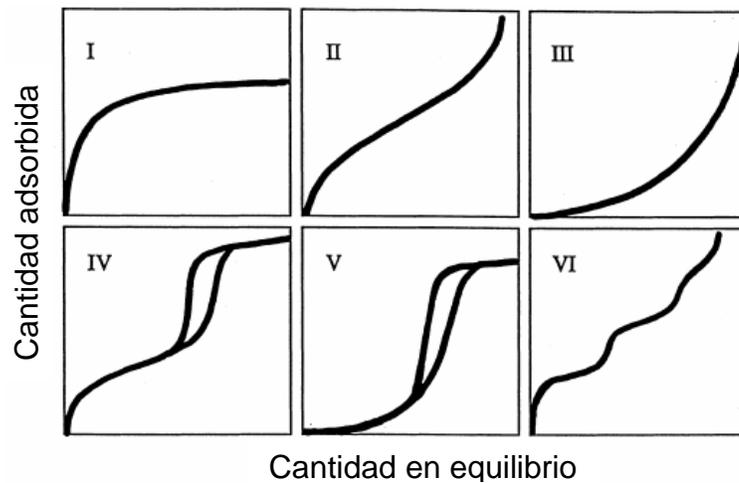


Figura 5. Tipos de Isotermas de adsorción consideradas por la IUPAC.

La isoterma de **tipo I** es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la cantidad en equilibrio, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la cantidad suministrada. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos micro porosos, donde el límite de adsorción está determinado por el volumen accesible frente al tamaño de poro. La isoterma de **tipo II** es la isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macro poroso y representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones, ya que una vez se completa el recubrimiento de la monocapa se da principio a la adsorción por multicapa.

La isoterma **tipo III** se presenta en materiales macro porosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. En la isoterma **tipo IV** presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia la adsorción/desorción en materiales mesoporosos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de la cantidad suministrada, presentando adsorción en monocapa. La isoterma **tipo V** se obtiene igualmente para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Finalmente, la isoterma **tipo VI** representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa, donde cada uno de los escalones corresponde a una capa adsorbida (Allothman 2012).

Los modelos experimentales de isotermas estudiados en los procesos de adsorción de metales pesados usando biomásas como material adsorbente se observan a continuación.

4.2.7.2.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir (1918) fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activado y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En esta isoterma se supone que el sólido tiene una capacidad de adsorción limitada por los sitios de adsorción que presenta, los cuales son idénticos, y que una vez el compuesto de interés ocupa un lugar no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio. Su interpretación supone que, al llegar al límite de la adsorción, la superficie del adsorbente se encuentra cubierta por una monocapa del adsorbato, por lo que no puede seguir adsorbiendo más del compuesto deseado. La atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente son características de fuerzas químicas (Levine 2004; Limousin et al. 2007). La isoterma de Langmuir puede ser representada por la ecuación 1:

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

q_e es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente ($\mu\text{g/g}$).
 C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida (mg/L).
 q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa (mg/g), y con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L/mg), respectivamente.

Esta ecuación linealizada se muestra en la ecuación 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Por lo que representando C_e/q_e frente a C_e , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros q_m y b .

4.2.7.2.2. Isoterma de Freundlich

En 1906 Freundlich, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la

concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la ecuación 3 (Davis *et al.* 2003):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir.

K_F es la constante de equilibrio (mg/g)

$\frac{1}{n}$ la constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L/mg).

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos y obtenemos la ecuación 4

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Ecuación 4})$$

De forma que representando $\log q_e$ frente a $\log C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros de la isoterma de Freundlich, K_F y $1/n$.

Este modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades pues primero se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Es así mismo el tipo de isoterma más ampliamente encontrada en los fenómenos de adsorción (Limousin *et al.* 2007).

4.3. Espectroscopia de Absorción Atómica

La especiación de iones metálicos en el medio ambiente es una tarea difícil, puesto que las concentraciones de metales pesados son generalmente muy bajas, además que hay diversos métodos establecidos para su análisis que aportan diferentes rangos de sensibilidad a la hora de realizar una cuantificación. Uno de los métodos más utilizados que provee una buena sensibilidad a bajos valores de concentración es la espectroscopia de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción implica la medida de la fracción de luz de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra. La muestra no emite luz

por sí misma, por lo que se debe incluir una fuente de radiación. La mayoría de las fuentes producen luz con longitudes de onda no deseadas además de la deseada (La excepción de esta característica general está en las fuentes de radiofrecuencia y los láseres). El paso de la luz a través de un monocromador o un filtro selecciona la longitud de onda para el análisis. Para los análisis se hacen dos medidas de la cantidad de luz absorbida. En la primera se mide la cantidad de luz (a la longitud de onda elegida) que llega al transductor, cuando se coloca un blanco. Se denomina intensidad P_0 del blanco, es cuanto la concentración del material analizado es cero. La medida final se obtiene comparando la medida de las muestras o los patrones de calibración con la medida del blanco. Se llama P a la intensidad que se mide con las muestras o con el estándar. La comparación que siempre se hace implica la relación P/P_0 , con ambas intensidades medidas en las mismas condiciones del instrumento: longitud de onda, geometría, entre otras (Skoog *et al.* 2001).

Los instrumentos para espectroscopia de absorción atómica constan de una fuente de radiación, un soporte de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y lectura. La espectroscopia de absorción atómica requiere que los átomos del analito estén en fase gaseosa, los iones o átomos de la muestra deben de estar disueltos y vaporizados en una fuente de alta temperatura como una llama u horno de grafito (Dionisio Ruiz 2012).

Los atomizadores de llama se emplean en espectroscopia de emisión, absorción y fluorescencia atómica. El aerosol, formado por el paso de la mezcla líquida por el nebulizador y formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y pasa a través la cámara de gases hacia el mechero provisto de una ranura, donde se queman y se produce una llama que atomiza los analitos metálicos de interés para su posterior detección y cuantificación (Skoog *et al.* 2001).

5. METODOLOGÍA

5.1. Recolección y Adecuación de las Materias Primas

La investigación se realizó en el laboratorio de agroquímica de la Universidad del Cauca, con cuatro fibras vegetales presentes en la región comprendida de los departamentos del Cauca y el Valle del Cauca, Colombia (Figura 6). Las muestras recolectadas fueron **Aserrín de Fique**, **Capacho de Maíz**, **Aserrín de Pino** y **Bagazo de Caña** (Tabla 2). Los sitios de recolección de las muestras fueron en: Popayán en la empresa EMPAQUES DEL CAUCA S. A. (aserrín de fique) y en el mercado móvil campesino del parque de la salud (Capacho de maíz); en Cajibío en el aserradero de madera en la vereda La Venta (aserrín de pino) y Riofrio-Valle del Cauca en el ingenio Carmelita (bagazo de caña) (Anexo A).

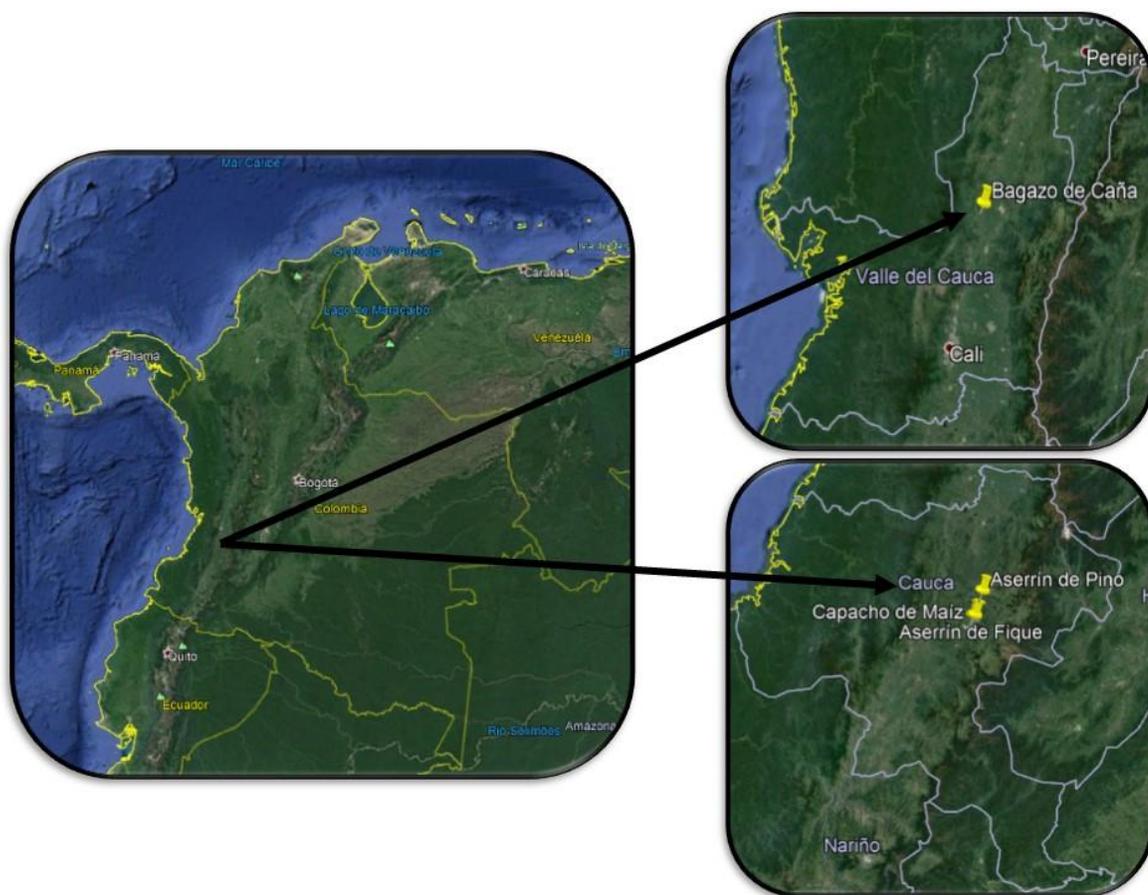


Figura 6. Ubicación geográfica de la recolección de las muestras.

Tabla 2. Características de recolección de las muestras.

Muestra	Especie	Proceso Realizado	Residuo de
Aserrín de Fique	<i>Furcraea andina</i>	Industrial	Fabricación de Empaques
Capacho de Maíz	<i>Zea mays</i>	Agrícola	Venta Campesina
Aserrín de Pino	<i>Pinus patula</i>	Industrial	Adecuación de Tablones
Bagazo de Caña	<i>Saccharum officinarum</i>	Industrial	Extracción de azúcares

Las fibras vegetales una vez colectadas fueron llevadas al laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca, donde fueron secadas a temperatura ambiente sobre papel. Una vez secas fueron trituradas en un molino de corte Retsch SK 100 Standard Spezst.1 con tamiz de tamaño 0,5mm y posteriormente se pasan por un tamiz de malla N° 40 (Tamaño de partícula 425µm) homogenizadas las muestras se guardaron en un recipiente de vidrio con boca ancha previamente lavado hasta toma de cantidad de muestra para análisis por el método del cuarteo que consiste en poner la muestra tamizada en forma de círculo sobre papel Kraft, hacer una cruz sobre dicho círculo con una espátula dividiendo la muestra en cuatro porciones, desechar dos porciones transversales, formar con las dos porciones restantes nuevamente un círculo y repetir el procedimiento hasta obtener el tamaño de muestra que se necesita para el análisis (Figura 7).

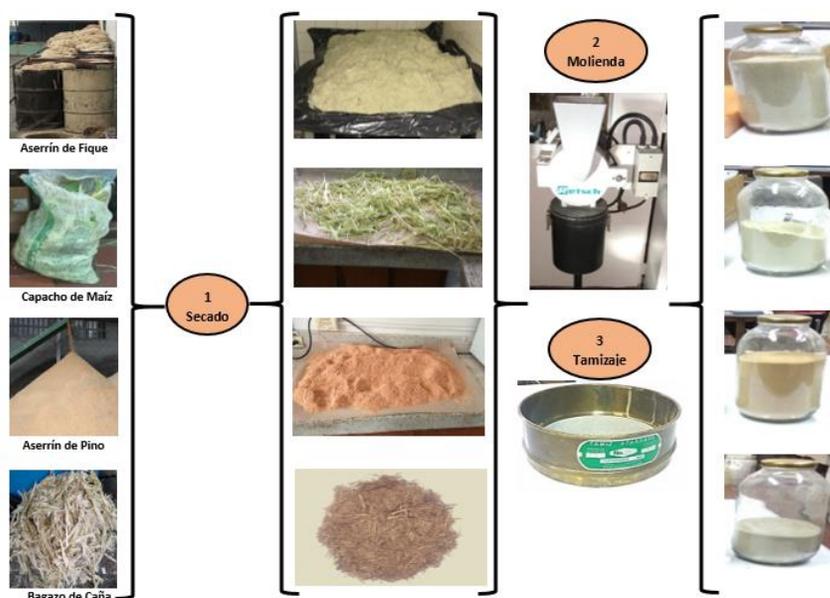


Figura 7. Proceso de Adecuación de las fibras vegetales.

5.2. Separación de los Componentes Poliméricos (Lignina y Celulosa)

Posteriormente de la adecuación de la muestra se realizó la separación de lignina y celulosa presentes en las fibras vegetales mediante la metodología estudiada en la universidad de Tuskegee (Watkins *et al.* 2015). Para realizar la extracción se pesaron 5g de cada fibra vegetal y se añadió una mezcla de ácido orgánico al 85% (Relación 70:30 de Ácido Fórmico/Ácido Acético) a una proporción de fibra 1:10, posteriormente se pusieron en calentamiento mediante reflujo por 2 horas, después de lo cual se recoge el sobrenadante y la fibra es colocado nuevamente a reflujo con la misma proporción de la mezcla de ácido orgánico y añadiendo 5mL de peróxido de hidrogeno al 50% durante 2 horas. El sólido remanente de la reacción es la celulosa a la cual se le realiza un proceso de blanqueamiento con peróxido; los filtrados obtenidos anteriormente se juntan y se adiciona agua destilada 5 veces más que el volumen de la solución para precipitar la lignina, después de lo cual se filtra y se seca (Figura 8).

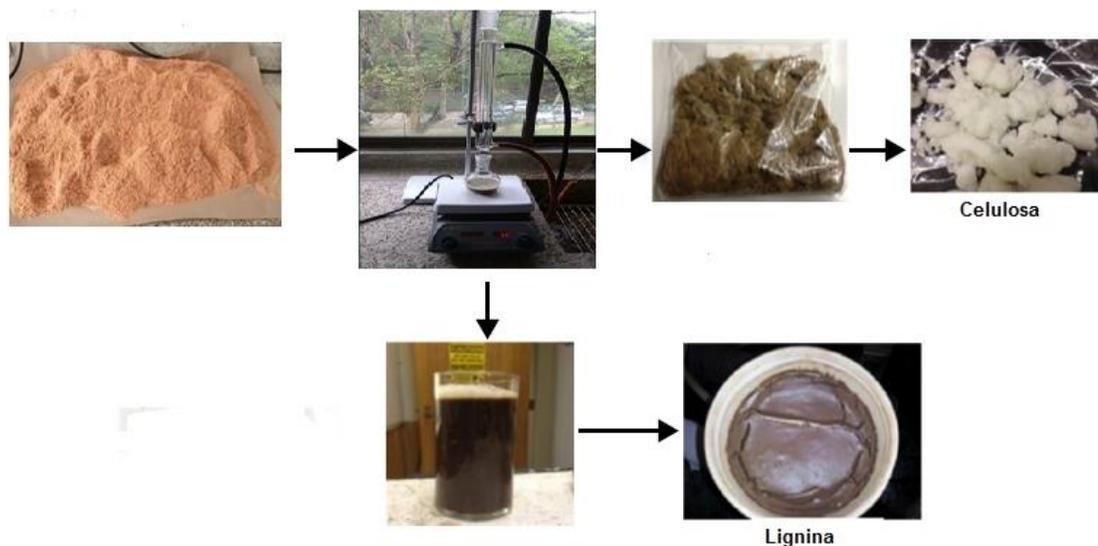


Figura 8. Proceso de extracción de celulosa y lignina de las fibras vegetales.

Una vez obtenidas las muestras son analizadas mediante espectroscopia de infrarrojo, en un equipo Thermo IR-NICOLET iS10 Con accesorio Smart iTR con punta de diamante (ATR), lectura en escala de Transmitancia y rango de lectura entre 3000 y 400 cm^{-1} , esto con el fin de para observar los grupos funcionales presentes en las muestras de lignina y celulosa extraídas y lograr la identificación de los mismos mediante manuales de interpretación (Socrates 2004).

5.3. Adecuación de Parámetros del Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Antes de poder realizar los procesos de adsorción-desorción en las fibras vegetales, fue necesario realizar la evaluación de los parámetros de trabajo del equipo de espectrofotometría de absorción atómica marca Thermo® serie S4SN71203, ubicado en la unidad de análisis industrial de la universidad del Cauca (Figura 9). Se tomó como referencia de trabajo los métodos estandarizados para análisis de metales esenciales (microelementos) de suelos del laboratorio de agroquímica (Arboleda 2013), así como los parámetros de trabajo para determinar Cr y Pb registrados en los manuales del espectrofotómetro utilizando la técnica de ionización por llama. A los resultados obtenidos se aplicó un tratamiento estadístico mediante el software IBM SPSS STATISTICS 23.



Figura 9. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Thermo® serie S4SN71203.

5.3.1. Elaboración de las curvas de calibración y parámetros de optimización del espectrofotómetro

Se prepararon las soluciones de trabajo de concentración de 0, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 7 y 10mg/L a partir de soluciones patrón (titrisol) de 1000 mg/L de cada metal, para obtener las curvas de calibración en un rango lineal que permitiera la cuantificación de Cr y Pb, graficando la absorbancia en función de la concentración se determinó el coeficiente de correlación. Para lo anterior se consideraron parámetros técnicos especificados por los fabricantes del equipo para un óptimo desempeño (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros importantes de trabajo en EAA-llama.

Metal	Parámetro a considerar	Valor
Cr	Tipo de Llama	Óxido Nitroso/Acetileno
	Longitud de Onda	357,9nm
	Flujo de Gas	4,0 a 4,4L/min
	Altura de Mechero	8mm
	Ancho de Banda	0,5nm
	Corrección de Fondo	No
	Corriente de Lámpara	10mA (75%)
	Patrón de Chequeo	5mg/L (Absorbancia 0,400)
Pb	Tipo de Llama	Aire/Acetileno
	Longitud de Onda	217,0nm
	Flujo de Gas	0,9 a 1,2L/min
	Altura de Mechero	7mm
	Ancho de Banda	0,5nm
	Corrección de Fondo	Si (Lámpara de Deuterio)
	Corriente de Lámpara	8mA (75%)
	Patrón de Chequeo	7mg/L (Absorbancia 0,400)

Posteriormente se realizaron ensayos para cada uno de los metales con el fin de obtener la mayor sensibilidad, ajuste de rangos de trabajo y linealidad. Para esto se prepararon seis curvas de calibración las cuales se analizaron durante tres días diferentes, obteniendo un total de dieciocho datos. Seguidamente se calculó mediante el método de mínimos cuadrados las ecuaciones de las líneas de tendencia en cada curva, obteniendo de esta forma las pendientes y los interceptos para cada una de las curvas de calibración. Para dar como aceptada una curva de calibración, el ajuste lineal de la misma no debe ser inferior a 0,995 con lo que se garantiza una adecuada correlación entre patrones que componen la curva y asegurando la correcta cuantificación al momento de leer cualquier muestra.

Como valor para medir la sensibilidad se puede utilizar el promedio de las pendientes obtenidas en las rectas de los ensayos de estandarización, indicando su desviación estándar (**S**) (Ecuación 5) o Coeficiente de Variación (**CV**) (Ecuación 6). Se considera que, a mayor pendiente, mayor sensibilidad y que mientras más pequeño sea el coeficiente de variación de la pendiente mayor será la linealidad.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde X_i es el valor individual obtenido para cada una de las diferentes determinaciones, \bar{X} es el valor medio obtenido de una serie de datos y la desviación estándar y n es el número de determinaciones o repeticiones.

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Se hace la determinación del límite de cuantificación mediante la elaboración de dos soluciones de menor concentración que el primer punto cuantificable de la curva de calibración (0,2mg/L), para comprobar que la señal es aún distinguible del ruido generado del equipo.

5.4. Evaluación del Proceso de Adsorción de Cr y Pb

5.4.1. Determinación del Tiempo de Equilibrio

Para la determinación del tiempo de equilibrio de los metales pesados Cr y Pb en cada una de las muestras de residuos vegetales se pesaron 8 réplicas de 1 g cada una. Se colocaron las muestras dopadas con una concentración de cromo y plomo conocidas en un agitador horizontal a 170 rpm, tomando una muestra cada 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 y 30 horas del sobrenadante para análisis de los metales por espectroscopia de absorción atómica.

5.4.2. Fenómenos de Adsorción

Conocido el tiempo de equilibrio, se determinó la máxima capacidad de adsorción de Cr y Pb en las cuatro muestras de material vegetal. La cuantificación de la concentración del metal se realizó por EAA, para lo cual se pesaron 1g de cada muestra vegetal, conteniendo diferentes niveles de concentración de Cr y Pb, que variaron entre 20 y 100 mg/L. El estimado de cada metal adsorbido, se estableció por la diferencia entre la concentración de metal suministrado y la concentración del metal que permaneció en la solución una vez se alcanzó el equilibrio.

5.4.3. Determinación de parámetros de las Isotermas de Adsorción

Los datos obtenidos para cada fibra y metal se ajustaron con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir (Ecuaciones 2 y 4, respectivamente), donde los parámetros que se determinaron fueron la máxima capacidad de adsorción y la fuerza de

retención; para cada metal se hizo el ajuste de acuerdo a la que tuviera el mejor ajuste lineal de la misma (Limousin *et al.* 2007).

5.5. Proceso de Desorción de Metales

Con el objeto de determinar la cantidad de metal que puede pasar nuevamente a los efluentes superficiales luego del proceso de adsorción, se evaluó el proceso de desorción de Cr y Pb de acuerdo a metodologías estandarizadas en el laboratorio de agroquímica (Arboleda *et al.* 2016). Las fibras vegetales luego del proceso de adsorción se secaron a 60°C durante 24 h y se pesaron. Sobre cada fibra seca se adicionó una solución de ácido cítrico 0,5M. Las suspensiones se agitaron mecánicamente a 170 rpm en forma continua durante doce horas hasta alcanzar el punto de equilibrio. El contenido de metal desorbido, se estimó teniendo en cuenta el metal en la solución en equilibrio y el metal adsorbido inicialmente.

5.6. Diseño Experimental

Para evaluar la capacidad de adsorción de Cr y Pb, se utilizó un diseño factorial, donde los factores o variables independientes fueron: 5 niveles de concentración de cada metal (20, 40, 50, 70 y 100 mg/L) y 4 adsorbentes que son las fibras vegetales. Las variables dependientes fueron los porcentajes de adsorción de Cr y Pb en aserrín de fique, capacho de maíz, aserrín de pino y bagazo de caña. El diseño comprendió 4 muestras vegetales x 2 metales x 5 niveles de concentración para un total de 40 tratamientos, con tres réplicas por tratamiento. Se realizó el análisis estadístico descriptivo, incluidas las pruebas de normalidad (Shapiro-Wilk) y de homogeneidad de varianzas (Levene). El análisis comparativo se hizo en los casos donde se obtuvieron efectos significativos a través de la prueba de comparación de medias Anova Monofactorial (Prueba Paramétrica) con pruebas estadísticas de homogeneidad de varianzas (Levene), complementada con la prueba de comparaciones múltiples (Duncan), utilizando un nivel de significación $p = 0,05$. Todos estos análisis fueron realizados con un nivel de confianza $>95\%$ y para el procesamiento y análisis de los datos se utilizó el software estadístico IBM SPSS STATISTICS 23.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Separación de Celulosa y Lignina de las Fibras Vegetales

La extracción de lignina y celulosa en condiciones ácidas resultó efectiva para separar estos componentes de cada una de las fibras vegetales (Figura 10), ya que el ácido fórmico es el responsable de disolver la lignina al romper los enlaces de éter presentes entre este biopolímero y la hemicelulosa, acelerando el proceso de deslignificación con la adición de ácido acético (Watkins *et al.* 2015). La hemicelulosa, otro componente de las fibras, es hidrolizado a mono y oligosacáridos por la acción de la mezcla ácida dado su bajo grado de aglomeración (200 monómeros); mientras que la celulosa queda como residuo sólido de la reacción por su alto grado de aglomeración (mayor a 1500) que impide su hidrólisis y permite que sea resistente a la reacción con la mezcla ácida (Morales de la Rosa 2015).

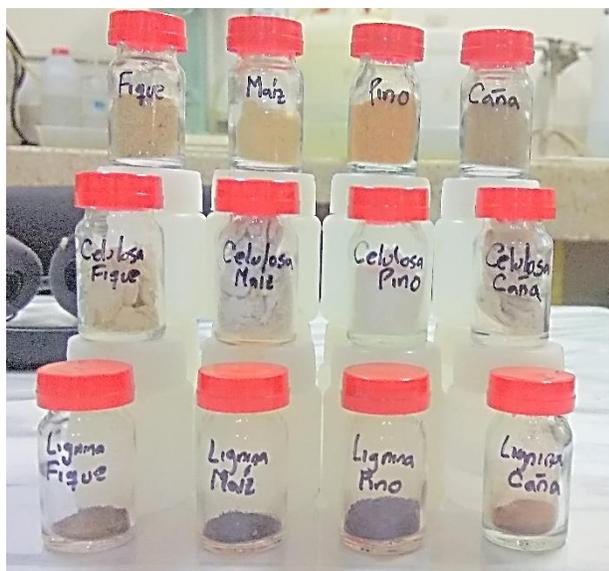


Figura 10. Fibras vegetales y biopolímeros extraídos.

La adición de H_2O_2 a la solución de ácido orgánico permitió acelerar el proceso de deslignificación debido a su efecto como agente oxidante por la acción del ión OH^+ formado durante la etapa de extracción en medio ácido, el cual es un fuerte agente electrofílico que reacciona con la lignina durante el proceso de deslignificación, separándola con mayor facilidad de la celulosa y además separa otros compuestos como las quininas responsables del color de la fibra, de esta manera la celulosa presente un color blanco con una degradación mínima. (Nuruddin *et al.* 2011).

Los resultados obtenidos indican que la fibra de pino contiene lignina en más alta proporción que las demás fibras, mientras que la fibra de fique presenta el mayor contenido de celulosa en comparación con las fibras de caña, maíz y pino (Tabla 4). Así mismo se puede observar que las cantidades encontradas de cada biopolímero coinciden con valores reportados por otros autores, lo que demuestra que el proceso utilizado es eficiente para la separación de lignina y celulosa en biomásas vegetales.

Tabla 4. Porcentajes experimentales y teóricos de Lignina y Celulosa encontrados en las fibras vegetales.

Muestra	% Experimentales		% Teóricos		Fuente
	%Lignina	%Celulosa	%Lignina	%Celulosa	
Aserrín de Fique	10,50 ± 1,23	63,22 ± 4,38	11,30	73,80	Muñoz-Velez <i>et al.</i> 2014
Capacho de Maíz	21,84 ± 3,02	32,91 ± 7,27	23,00	43,14	Prado-Martínez <i>et al.</i> 2012
Aserrín de Pino	29,58 ± 1,71	36,48 ± 2,17	28,53	36,64	Gómez <i>et al.</i> 2013
Bagazo de Caña	16,74 ± 1,27	40,01 ± 2,55	19,98	41,67	Prado-Martínez <i>et al.</i> 2012

Los espectros de IR obtenidos para los biopolímeros obtenidos muestran relación entre ellos, especialmente los de celulosa (Figura 11). En ellos se pueden evidenciar las señales características de estos compuestos. Las bandas encontradas entre 500-700cm⁻¹ son indicativas de flexiones -OH fuera del plano, una banda de absorción cercana a 900cm⁻¹ dan indicio de los enlaces β-glucosídicos formados. La banda prominente entre 850-1050 cm⁻¹ representan la vibración de los anillos de piranosa y la flexión C-OH. Las bandas a 1100cm⁻¹ son atribuibles a los estiramientos C-O y C-O-C. Hay bandas de flexión C-H a 1250-1370cm⁻¹. Las bandas cercanas a 1300 cm⁻¹ representan flexiones -OH de alcoholes secundarios alifáticos. El pico a 1430cm⁻¹ muestra flexiones C-H. El pico característico entre 1630-1720cm⁻¹ representa vibraciones -O- con un grupo H vecinal. El pico a 2900cm⁻¹ es una banda de estiramiento C-H. La banda amplia y ancha entre 3300-3500 cm⁻¹ muestra el estiramiento de los grupos -OH. Adicionalmente se observa que las bandas desde 1300 a 1700 presentan diferentes intensidades en las fibras estudiadas, siendo en la celulosa extraída de fibra de fique más intensas.

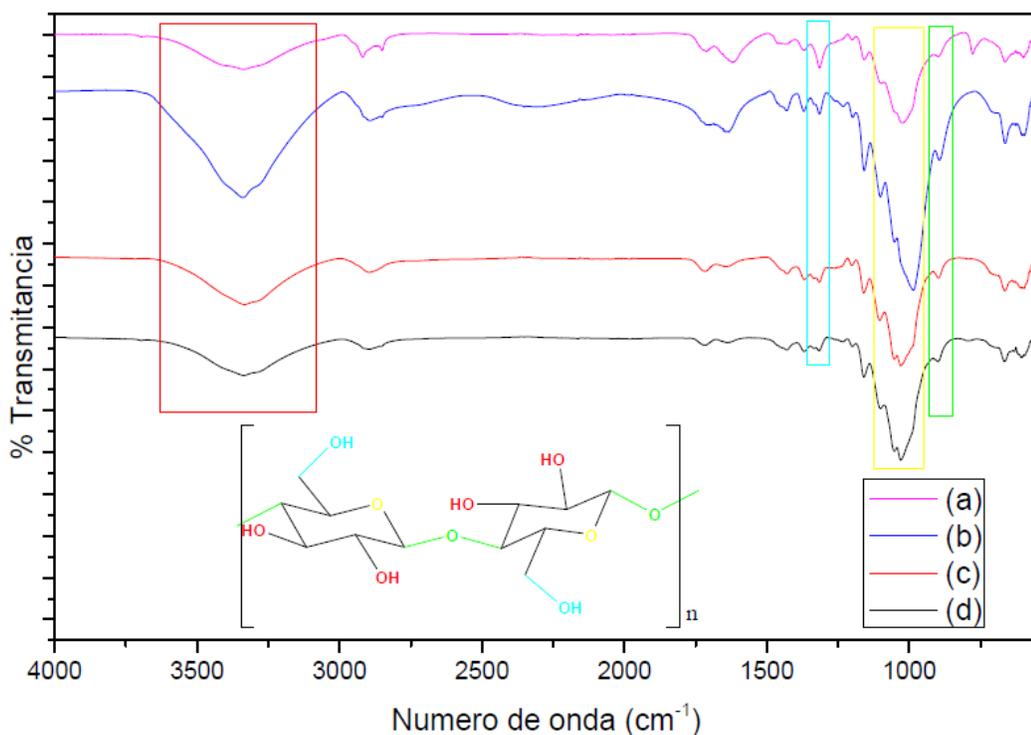


Figura 11. Espectros IR de celulosa de las fibras vegetales (a) Figue, (b) Maíz, (c) Pino y (d) Caña.

Los espectros IR de lignina muestran relaciones entre ellas a $4000-1700\text{cm}^{-1}$, después de los cuales cada una empieza a tener distinta abundancia de señales indicativo de diferentes grupos funcionales o conformaciones estructurales dentro de las mismas (Figura 12). Todos los espectros presentan bandas anchas características de estiramiento $-\text{OH}$ a 3400cm^{-1} , bandas de estiramiento $-\text{C}=\text{O}$ a 1700cm^{-1} , estiramientos $=\text{C}-\text{H}$ a 2900cm^{-1} y bandas de vibración $\text{C}=\text{C}$ a 1650cm^{-1} , estas dos últimas señales características de compuestos aromáticos en la molécula, aunque la última banda es solapada con la del $\text{C}=\text{O}$ en las muestras extraídas de figue y maíz. Adicionalmente se observa una banda de estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ a 1100cm^{-1} característica de grupos éter, la cual puede presentar desplazamientos por el efecto de los grupos aromáticos presentes en la molécula. El resto de señales en los espectros corresponden a interacciones $-\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$, entre otras pertenecientes a carbonos aromáticos y alifáticos en las distintas ligninas extraídas. Las diferencias encontradas en los espectros indican variaciones de las distintas funciones químicas presentes en el material, dados los desplazamientos y resoluciones de cada uno de las señales encontradas, un ejemplo en el espectro de lignina de caña donde hay mayor diferenciación y tamaño de las señales aromáticas y de grupos $-\text{OH}$ que en la lignina del figue, además que en esta última la señal del

C=O está más diferenciada que en las muestras de pino o de caña, lo cual indicaría una disminución en el número de estos grupos en los espectros encontrados.

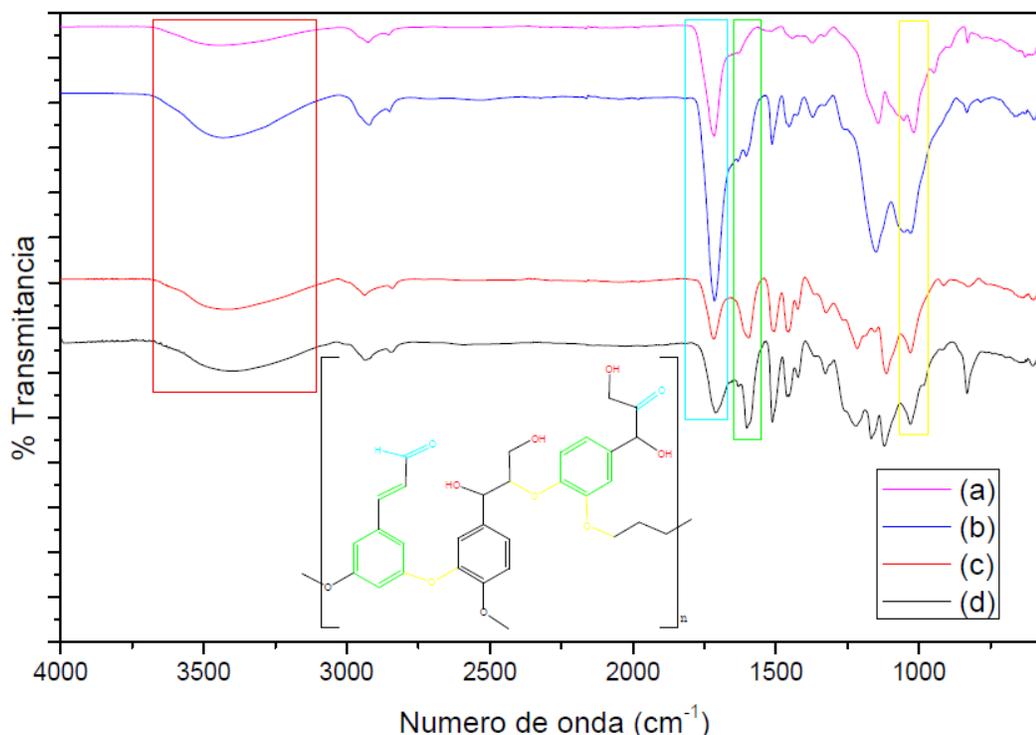


Figura 12. Espectros IR de lignina en las fibras vegetales (a) Figue, (b) Maíz, (c) Pino y (d) Caña.

La anterior descripción de los grupos funcionales presentes en los biopolímeros obtenidos será importante para explicar los procesos de adsorción de los metales más adelante en este documento, especialmente para la lignina ya que en diversos estudios teóricos (Salazar Valencia *et al.* 2015) y experimentales (Guo *et al.* 2008; Albadarin *et al.* 2011; Garcés Jaraba & Coavas Romero 2012) se han reportado resultados favorables para la remoción de distintos metales en fuentes hídricas contaminadas gracias a los diversos grupos funcionales presentes en los materiales lignocelulosos.

6.2. Parámetros de trabajo en EAA-llama

Los resultados obtenidos de cada curva de calibración son mostrados en las tablas 1 y 2 del Anexo B. A continuación, en la figura 13 se muestran las curvas de calibración de Cr y Pb, y en la tabla 5 las absorbancias presentadas para cada valor de la curva.

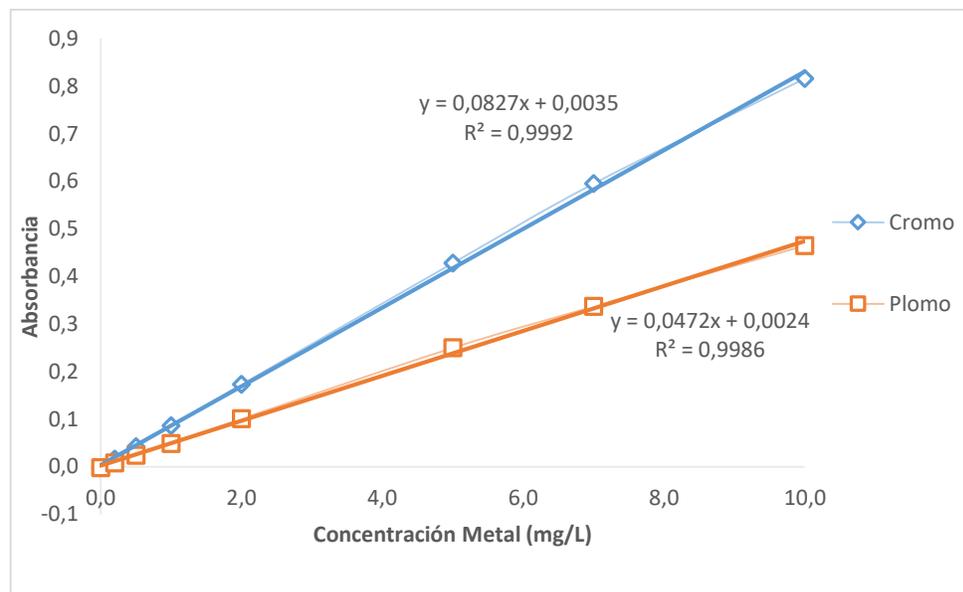


Figura 13. Curvas de calibración para Cr y Pb tomadas por EAA-llama.

Tabla 5. Datos obtenidos para una curva de calibración de Cr y Pb por EAA-llama.

Concentración Patrón (mg/L)	Absorbancia Cr	Absorbancia Pb
0,0	-0,002	-0,002
0,2	0,016	0,008
0,5	0,042	0,024
1,0	0,086	0,049
2,0	0,173	0,101
5,0	0,428	0,250
7,0	0,595	0,337
10,0	0,816	0,465

Los resultados de la sensibilidad del equipo de EAA para la lectura de ambos metales por absorción atómica (Tabla 6) muestran que el coeficiente de correlación (R^2) nunca es inferior a 0,995 por lo cual se puede afirmar que hay una correcta correlación entre los datos y la linealidad de la curva por lo que la cuantificación de la misma es correcta; así mismo se puede apreciar que los coeficientes de variación de las pendientes y los R^2 son inferiores a 10% en todos los casos, lo cual indica que el error en las medidas es muy bajo y demuestran la precisión y reproducibilidad del método implementado (IDEAM 2006).

Tabla 6. Determinación de parámetros de sensibilidad y linealidad de Cr y Pb por EAA-llama.

Día	Cromo		Plomo	
	Pendiente	R ²	Pendiente	R ²
1	0,0827	0,9992	0,0472	0,9986
	0,0797	1,0000	0,0475	0,9952
	0,0851	0,9995	0,0509	0,9983
	0,0848	1,0000	0,0522	0,9989
	0,0826	1,0000	0,0482	0,9994
	0,0846	0,9999	0,0518	0,9986
2	0,0780	0,9994	0,0465	0,9990
	0,0780	0,9998	0,0508	0,9992
	0,0822	0,9997	0,0510	0,9987
	0,0824	1,0000	0,0505	0,9990
	0,0819	0,9998	0,0463	0,9995
	0,0832	0,9999	0,0460	0,9986
3	0,0772	0,9994	0,0453	0,9987
	0,0781	0,9997	0,0468	0,9990
	0,0785	0,9991	0,0465	0,9993
	0,0762	0,9994	0,0464	0,9997
	0,0782	0,9998	0,0463	0,9996
	0,0784	0,9995	0,0463	0,9993
Promedio	0,0807	0,9997	0,0481	0,9988
Desviación Estándar, S	0,0029	0,0003	0,0023	0,0010
Coefficiente de Variación, %CV	3,6153	0,0282	4,8273	0,0976

Posteriormente se presentan los datos promediados para cada uno de los puntos de las curvas de calibración para ambos metales (Tabla 7). Así mismo en las tablas 1, 2, 3 y 4 del Anexo C se registran las tablas de los resultados de las pruebas de Homogeneidad de Varianzas, análisis de Anova Monofactorial y pruebas de comparaciones múltiples (Duncan) para las curvas de Cr y Pb, donde se muestra que cumplen con los parámetros estadísticos por lo cual se considera que el equipo está en óptimas condiciones para la cuantificación de Cr y Pb.

Tabla 7. Curvas de calibración para Cr y Pb.

Concentración Patrón (mg/L)	Absorbancia Cr	Absorbancia Pb
0,0	-0,003 ± 0,002	0,000 ± 0,002
0,2	0,013 ± 0,002	0,009 ± 0,003
0,5	0,038 ± 0,002	0,025 ± 0,003
1,0	0,080 ± 0,003	0,051 ± 0,005
2,0	0,163 ± 0,006	0,104 ± 0,007
5,0	0,403 ± 0,018	0,251 ± 0,014
7,0	0,566 ± 0,021	0,344 ± 0,017
10,0	0,802 ± 0,026	0,477 ± 0,023
Pendiente (b)	0,0807 ± 0,0002	0,0481 ± 0,0005
Intercepto (m)	-0,0012 ± 0,0009	0,0029 ± 0,0022
Coefficiente de Correlación (R²)	1,0000 ± 0,0019	0,9992 ± 0,0046

(*) Los valores corresponden al promedio de las mediciones

Los datos obtenidos para la estimación del LCE están consignados en la tabla 8, donde se aprecia que el espectrofotómetro de absorción atómica por ionización con llama es capaz de distinguir cada una de las señales de las dos concentraciones evaluadas para cada metal (0,1 y 0,05mg/L) del ruido instrumental, aunque se observa que las desviaciones en las medidas de ambos son altas especialmente para el análisis de Pb, por lo cual sería necesario utilizar una técnica de ionización con mayor sensibilidad, como la ionización electrotermica, a la hora de analizar concentraciones menores a 0,2mg/L por espectroscopia de absorción atómica.

Tabla 8. LCE de Cr y Pb por EAA-Llama.

Concentración Teórica (mg/L)	Concentración Experimental (mg/L)	
	Cr	Pb
0,1	0,125 ± 0,013	0,121 ± 0,014
0,05	0,060 ± 0,007	0,057 ± 0,024

6.3. Evaluación de la Adsorción-Desorción de Cr y Pb en las Fibras Vegetales Mediante las Isotermas de Adsorción

El análisis de la capacidad de adsorción y desorción de los metales en las fibras vegetales permite determinar la capacidad y fuerza que tienen los distintos grupos funcionales presentes para adsorber los metales Cr y Pb presentes en solución acuosa y evaluar la capacidad de retención a una temperatura definida. Es pertinente considerar las posibles interacciones de cada metal cuando ingresa a interactuar con las fibras, porque la afinidad y la capacidad de adsorción van a depender de la cantidad de grupos adsorbentes que se encuentren en la superficie de las mismas. Dada la gran importancia de este fenómeno, es necesario conocer

la tendencia de adsorción de estos metales en cada adsorbente a temperatura ambiente. Posteriormente se busca que los resultados experimentales se ajusten a un tipo de isoterma (Langmuir o Freundlich) para analizar mediante sus parámetros el proceso de adsorción de cada metal en las cuatro fibras vegetales.

6.3.1. Evaluación del proceso de Adsorción-Desorción de Cr

6.3.1.1. Determinación del tiempo de Equilibrio del Cr adsorbido

El tiempo de equilibrio se alcanzó aproximadamente a las 12 horas de agitación constate en los cuatro adsorbentes a 20°C (Figura 14), garantizando el tiempo de contacto necesario entre el adsorbato y adsorbente que produzca la máxima adsorción.

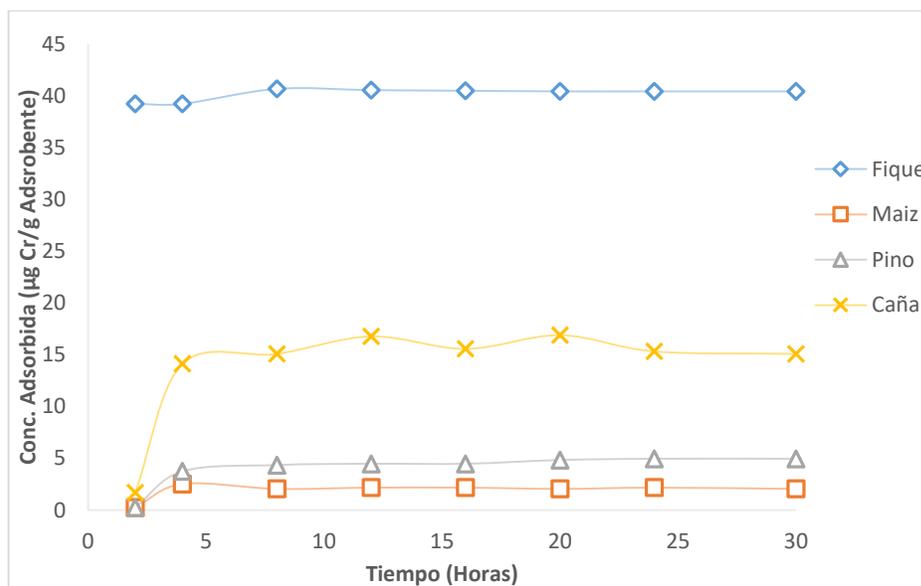


Figura 14. Tiempo de Equilibrio de Cr para las fibras vegetales a 20°C y concentración suministrada de 50mg/L.

6.3.1.2. Evaluación del proceso de adsorción de Cr

El análisis del proceso de adsorción de Cr permite establecer la capacidad que tienen los adsorbentes de retener este metal una vez entre en contacto con cada fibra vegetal y se establece el equilibrio de adsorción. A continuación, se recopilan los datos para el proceso de adsorción de Cr para las cuatro fibras vegetales a 20°C, con sus respectivas desviaciones (Tabla 9), donde la adsorción de Cr en la fibra de fique mostró porcentajes de adsorción superiores al 88% tanto en bajas como en

altas concentraciones, donde siguiendo el principio de Le châtelier al realizar un cambio en el sistema, en este caso al aumentar la concentración del metal suministrado, se producirá mayor adsorción del mismo. Para las fibras de maíz, pino y caña se presentan valores intermedios de adsorción a bajas concentraciones suministradas, debido a la inercia cinética que presenta el Cr^{3+} en soluciones acuosas para solventarse y formar dímeros, lo cual también es favorecido por la agitación del sistema que aumenta el calor dentro del sistema según los experimentos de Joule, aumentando su tamaño y disminuyendo su capacidad de ser adsorbido, lo que explica que a medida que se aumenta la concentración suministrada del metal hay una disminución en el porcentaje de adsorción (Cotton & Wilkinson 2005; Levine 2004) . Igualmente explica la figura 1 del Anexo D, donde se observa la tendencia de la cantidad adsorbida de Cr en función de la concentración suministrada.

Tabla 9. Concentraciones de Cr medidos en el desarrollo del proceso de adsorción en fibras vegetales.

Fibra vegetal	Cr Suministrado (mg/L)	Cr Real Suministrado (mg/L)	Cr en equilibrio (mg/L)	Cr Adsorbido ($\mu\text{g/g}$)	% Adsorción Cr
Aserrín de Fique	20	19,53 \pm 0,20	2,33 \pm 0,01	17,20 \pm 0,01	88,07 \pm 0,07
	40	38,85 \pm 0,23	3,74 \pm 0,05	35,11 \pm 0,04	90,37 \pm 0,12
	50	47,68 \pm 0,13	3,88 \pm 0,03	43,80 \pm 0,03	91,87 \pm 0,06
	70	65,47 \pm 0,13	4,73 \pm 0,13	60,74 \pm 0,13	92,77 \pm 0,20
	100	91,95 \pm 0,13	8,46 \pm 0,20	83,49 \pm 0,20	90,80 \pm 0,22
Capacho de Maíz	20	19,53 \pm 0,20	9,65 \pm 0,46	9,88 \pm 0,46	50,60 \pm 2,37
	40	38,85 \pm 0,23	16,32 \pm 0,44	22,53 \pm 0,44	58,00 \pm 1,13
	50	47,68 \pm 0,13	34,81 \pm 0,59	12,87 \pm 0,59	26,99 \pm 1,25
	70	65,47 \pm 0,13	49,61 \pm 0,53	15,85 \pm 0,53	24,22 \pm 0,81
	100	91,95 \pm 0,13	78,80 \pm 0,14	13,15 \pm 0,14	14,30 \pm 0,15
Aserrín de Pino	20	21,34 \pm 0,17	14,10 \pm 0,19	7,24 \pm 0,19	33,92 \pm 0,91
	40	42,61 \pm 0,07	18,87 \pm 0,01	23,75 \pm 0,01	55,73 \pm 0,03
	50	50,72 \pm 0,17	44,21 \pm 0,24	6,51 \pm 0,24	12,83 \pm 0,47
	70	68,45 \pm 0,20	60,95 \pm 0,48	7,50 \pm 0,48	10,95 \pm 0,69
	100	95,81 \pm 0,13	82,07 \pm 0,07	13,74 \pm 0,07	14,34 \pm 0,07
Bagazo de Caña	20	21,34 \pm 0,17	4,90 \pm 0,15	16,44 \pm 0,15	77,02 \pm 0,71
	40	42,61 \pm 0,07	18,92 \pm 0,21	23,69 \pm 0,21	55,60 \pm 0,50
	50	50,72 \pm 0,17	44,63 \pm 0,17	6,09 \pm 0,17	12,00 \pm 0,34
	70	68,45 \pm 0,20	56,19 \pm 0,59	12,25 \pm 0,59	17,90 \pm 0,86
	100	95,81 \pm 0,13	81,12 \pm 0,52	14,69 \pm 0,52	15,33 \pm 0,55

Los resultados mostrados anteriormente son más visibles en la figura 15, donde se observa la tendencia del porcentaje de adsorción del Cr con la concentración del Cr.

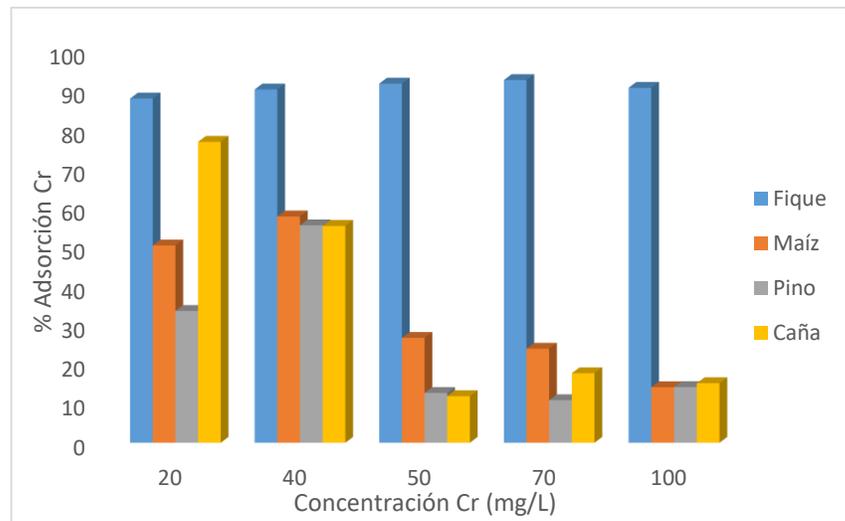


Figura 15. Adsorción de Cr en las fibras vegetales en función de la concentración.

El análisis de varianza mostró que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) para la adsorción de Cr por efecto de los adsorbentes, destacando que para la fibra de fique la prueba de comparación de medias mostró que en la adsorción es superior que en las otras fibras estudiadas (Tabla 10).

Tabla 10. Prueba de Duncan para el porcentaje de adsorción de Cr en función de las fibras vegetales.

Fibras Vegetales	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
Aserrín de Fique	15	90,7761	
Capacho de Maíz	15		34,8212
Aserrín de Pino	15		25,5530
Bagazo de Caña	15		35,5712
Sig.		1,000	0,164

6.3.1.3. Tendencia de adsorción de Cr en las fibras vegetales.

La tendencia de adsorción de Cr en la fibra de fique presentó un comportamiento lineal en función de las soluciones en equilibrio, mientras que las fibras de Maíz, Pino y Caña presentaron tendencia lineal a bajas concentraciones, después de lo cual presentaron una tendencia cercana al equilibrio (Figura 16). La comparación con los 6 tipos de isothermas consideradas por la IUPAC permite identificar el tipo de isoterma que presenta cada sistema.

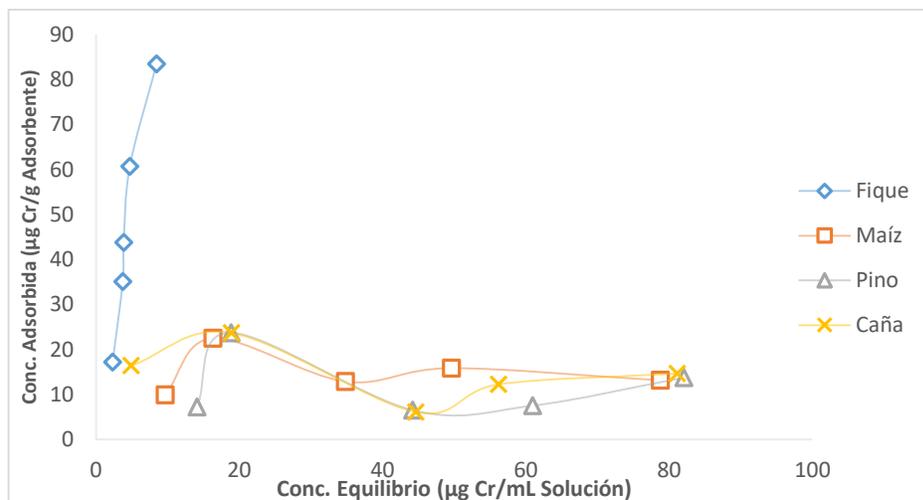


Figura 16. Tendencia de adsorción de Cr en las fibras vegetales en función de las concentraciones en equilibrio.

Considerando la concentración en equilibrio de la figura 16 se observa que para el capacho de maíz, el aserrín de pino y el bagazo de caña presentan una rápida adsorción a bajas concentraciones, por lo que se puede considerar que se presenta unas isothermas tipo I o isoterma de Langmuir, considerada adsorción monocapa, donde la atracción entre los iones del metal y la superficie del material se basa principalmente en fuerzas físicas (Interacciones dipolo–dipolo, fuerzas de Van der Waals, entre otras), mientras que para el aserrín de fique la forma de la isoterma corresponde a una isoterma tipo II, considerada isoterma de Freundlich o de adsorción multicapa.

La prueba de comparación de medias de Duncan ($P < 0,05$) (Tabla 11), mostró un incremento significativo en la adsorción de Cr para la fibra de fique en función de las dosis suministradas, indicando que no existe tendencia de saturación en el rango de concentraciones suministradas; mientras que en las otras fibras vegetales se presenta la máxima adsorción de Cr a bajas concentraciones suministradas.

Tabla 11. Prueba de Duncan para la Adsorción de Cr a diferentes concentraciones en fibras vegetales

Fibra vegetal	Dosis de Cr (mg/L)	Subconjunto para alfa = 0.05				
		1	2	3	4	5
Aserrín de Fique	19,53	17,1994				
	38,85		35,1133			
	47,68			43,8045		
	65,47				60,7378	
	91,95					83,4871
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Capacho de Maíz	19,53	9,8827				
	38,85		22,5354			
	47,68			12,8678		
	65,47				15,8542	
	91,95					13,1476
Sig.		1,000	1,000	0,474	1,000	
Aserrín de Pino	21,34	7,2382				
	42,61		23,7451			
	50,72			6,5069		
	68,45	7,4962				
	95,81					13,7367
Sig.		0,243	1,000	1,000	1,000	
Bagazo de Caña	21,34	16,4353				
	42,61		23,6918			
	50,72			6,0883		
	68,45				12,2527	
	95,81					14,6880
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

6.3.1.4. Isotermas de Adsorción de Cr

Los resultados de adsorción en las fibras vegetales fueron linealizados teniendo en cuenta las ecuaciones de modelos de isotermas estudiados (Langmuir y Freundlich), observando que el modelo que mejor describe la adsorción de Cr en la fibra de fique es la isoterma de Freundlich, y los mejores resultados para explicar la adsorción de Cr sobre las fibras de maíz, pino y caña son mediante la isoterma de Langmuir (Figura 17).

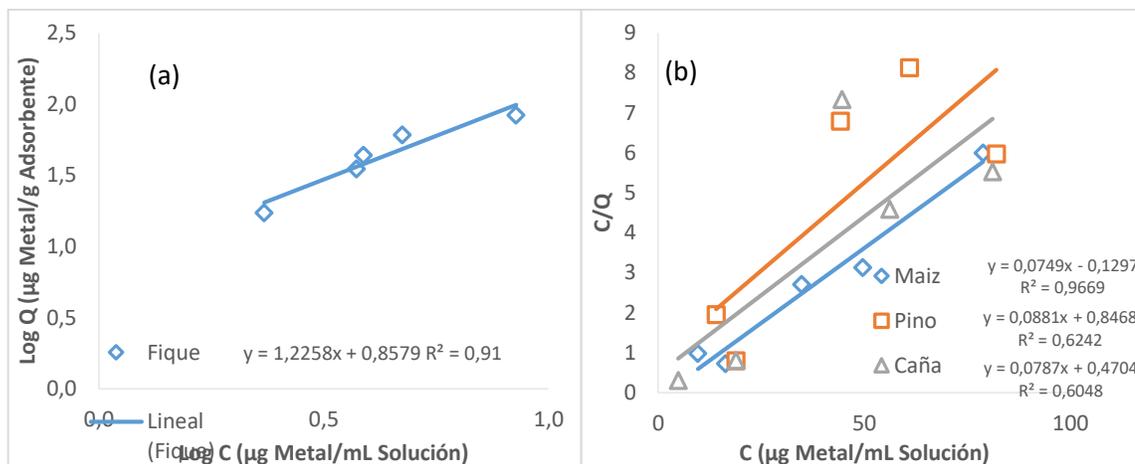


Figura 17. Isothermas de adsorción de Cr en (a) fibra de figue según el modelo de Freundlich y (b) en fibras de maíz, pino y caña según el modelo de Langmuir.

Los valores de la máxima capacidad de adsorción de Cr obtenidos a partir de las ecuaciones de las isothermas utilizadas para cada fibra vegetal (Tabla 12), indican que las fibras de maíz, pino y caña poseen mayor capacidad de adsorción de Cr que la fibra de figue. Así mismo en la tabla están consignados los valores equivalentes a la fuerza de retención (también llamada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato), evidencian que la fibra de figue tiene mayor fuerza de retención aun cuando su capacidad de adsorción es menor que las otras fibras. Esto evidencia entonces que la fibra de figue posee mayor fuerza para la retención de Cr mostrando mayor afinidad entre el metal y los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie de la fibra como los grupos CO y OH, los cuales presentan una alta densidad electrónica que les permite formar interacciones más fuertes con el metal.

Tabla 12. Datos de las isothermas de Cr para las cuatro fibras vegetales.

Fibra Vegetal	Capacidad de adsorción (mg/g)	Fuerza de Retención (L/mg)
Aserrín de Figue	7,21 ± 1,40	1,23 ± 0,22
Capacho de Maíz	13,35 ± 3,28	0,58 ± 0,02
Aserrín de Pino	11,35 ± 4,36	0,10 ± 0,02
Bagazo de Caña	12,71 ± 3,62	0,17 ± 0,02

Los resultados encontrados para la adsorción de este metal son producto de las diversas interacciones que posee el Cr³⁺ en la solución acuosa ya que fácilmente es solvatado por las moléculas de agua y transformado a ión hexaacuoso [Cr(H₂O)₆]³⁺, el cual se forma a una mayor concentración, donde puede llegar a formar especies dimericas haciendo que el metal no esté disponible para la

adsorción, dado que la cinética de la adsorción es menor que la de la formación de los dímeros (Cotton & Wilkinson 2005).

6.3.1.5. Evaluación del proceso de desorción de Cr

Una vez adsorbido el Cr, un porcentaje de él es desorbido por la interacción con la solución de ácido cítrico. Este ácido se utilizó teniendo en cuenta que se plantea buscar un proceso que sea económicamente viable para la remoción de los metales y que permita la regeneración de los materiales vegetales para ser utilizados nuevamente para más procesos de adsorción, sin que además presente alteraciones en su superficie o estructura, debido a la digestión suave que realiza sobre el material para retirar el metal de la superficie del material (Dávila Guzmán 2012).

Los resultados obtenidos se evidencian en la tabla 13 y figura 18, donde se observa que las fibras vegetales presentan alto porcentaje de desorción a altas concentraciones suministradas de Cr en el caso de las fibras de pino y caña, donde los porcentajes de desorción son mayores al 80% cuando la concentración suministrada es igual o mayor a 50 mg/L corroborando la baja fuerza de retención que presentan estas fibras frente al Cr, mientras que en la fibra de maíz el porcentaje máximo de desorción es de 35% y de la fibra de fique 22%. La desorción en gran medida depende de la concentración de ácido cítrico y de la desprotonación que presente; al trabajar a una concentración de 0,5M se tiene un pH aproximado de 1,49 que permite la liberación de los 3 protones ácidos de la molécula que entran en contacto con la superficie del adsorbente y desplazan a los iones cromo adsorbidos debido a que presentan menor tamaño del ión y pueden interaccionar mejor con la fibra adsorbente, así mismo un aumento en la temperatura contribuye a la desorción del metal ya que se altera el equilibrio termodinámico de la adsorción del metal. La desorción es significativamente superior en las fibras de pino y caña y significativamente inferior en las fibras de fique y maíz (Tabla 14). Las fuerzas de retención presentes entre la fibra y el Cr son las delimitantes del proceso, pues mientras la fuerza de extracción del metal utilizando ácido cítrico es igual para todas las fibras, este va a extraer menor cantidad en la que presente mayores interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, siendo esta la fibra de fique la que presenta más fuertemente adsorbido al Cr.

Tabla 13. Porcentajes de desorción de Cr en las fibras vegetales.

Fibra vegetal	Cr Suministrado (mg/L)	Cr Adsorbido ($\mu\text{g/g}$)	Cr Desorbido ($\mu\text{g/mL}$)	%Cr Desorbido
Aserrín de Fique	19,53 \pm 0,20	17,20 \pm 0,01	3,82 \pm 0,63	22,23 \pm 3,65
	38,85 \pm 0,23	35,11 \pm 0,04	4,65 \pm 0,23	13,23 \pm 0,65
	47,68 \pm 0,13	43,80 \pm 0,03	4,87 \pm 0,28	11,12 \pm 0,63
	65,47 \pm 0,13	60,74 \pm 0,13	12,60 \pm 0,38	20,74 \pm 0,63
	91,95 \pm 0,13	83,49 \pm 0,20	11,00 \pm 0,27	13,18 \pm 0,33
Capacho de Maíz	19,53 \pm 0,20	9,88 \pm 0,46	1,73 \pm 0,05	17,54 \pm 0,55
	38,85 \pm 0,23	22,53 \pm 0,44	2,67 \pm 0,08	11,80 \pm 0,36
	47,68 \pm 0,13	12,87 \pm 0,59	3,63 \pm 0,33	28,21 \pm 2,56
	65,47 \pm 0,13	15,85 \pm 0,53	4,24 \pm 0,10	26,72 \pm 0,63
	91,95 \pm 0,13	13,15 \pm 0,14	4,67 \pm 0,24	35,50 \pm 1,84
Aserrín de Pino	21,34 \pm 0,17	7,24 \pm 0,19	4,52 \pm 0,02	62,44 \pm 0,24
	42,61 \pm 0,07	23,75 \pm 0,01	5,48 \pm 0,10	23,07 \pm 0,41
	50,72 \pm 0,17	6,51 \pm 0,24	5,57 \pm 0,74	85,54 \pm 11,44
	68,45 \pm 0,20	7,50 \pm 0,48	6,94 \pm 0,30	92,58 \pm 4,00
	95,81 \pm 0,13	13,74 \pm 0,07	11,88 \pm 0,10	86,50 \pm 0,70
Bagazo de Caña	21,34 \pm 0,17	16,44 \pm 0,15	6,26 \pm 0,70	38,10 \pm 4,27
	42,61 \pm 0,07	23,69 \pm 0,21	8,57 \pm 0,30	36,18 \pm 1,25
	50,72 \pm 0,17	6,09 \pm 0,17	4,93 \pm 0,11	80,99 \pm 1,84
	68,45 \pm 0,20	12,25 \pm 0,59	11,05 \pm 0,44	90,15 \pm 3,60
	95,81 \pm 0,13	14,69 \pm 0,52	13,80 \pm 0,48	93,93 \pm 3,26

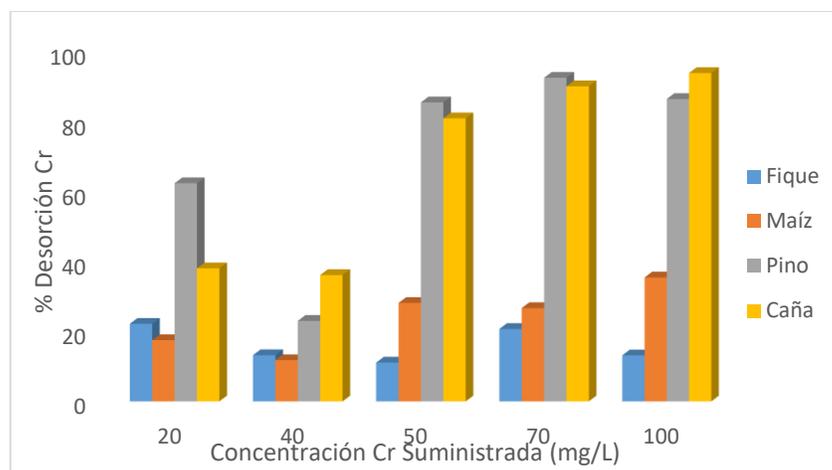


Figura 18. Desorción de Cr en las fibras vegetales en función del nivel suministrado.

Tabla 14. Prueba de Duncan para la desorción de Cr en fibras vegetales.

Fibras Vegetales	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
Aserrín de Fique	15	16,0991	
Capacho de Maíz	15	23,9560	
Aserrín de Pino	15		70,0286
Bagazo de Caña	15		67,8712
Sig.		0,275	0,763

Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado anteriormente y son comparables con las fuerzas de retención calculadas para cada material, en donde se aprecia que la fibra de Fique presenta mayor retención del metal porque se tiene una mayor afinidad entre los grupos funcionales presente en la lignina de la fibra, seguido por la fibra de maíz, la fibra de caña y finalmente la fibra de pino con la menor retención sobre el Cr, debido a las interacciones y la afinidad entre el metal y cada adsorbente utilizado. En las fibras de fique y pino el proceso de desorción de Cr en función de la concentración adsorbida muestra diferencias significativas, siendo superior en los niveles de concentración 5 y 4 respectivamente e inferiores en el nivel 1; así mismo para las fibras de maíz y pino hay diferencias significativas en los niveles de desorción con base a la concentración adsorbida siendo superiores en el nivel de concentración 5 y menores en el nivel 1 (Anexo E).

6.3.2. Evaluación del proceso de Adsorción-Desorción de Pb

De manera similar se evaluó el proceso de adsorción para Pb con el fin de determinar si las fibras vegetales poseían afinidad para remover este metal de la solución acuosa.

6.3.2.1. Determinación del tiempo de Equilibrio del Pb adsorbido

El tiempo de equilibrio se alcanzó a las 12 horas de agitación constante en los cuatro adsorbentes a 20°C (Figura 19), produciéndose la máxima adsorción del metal a este tiempo.

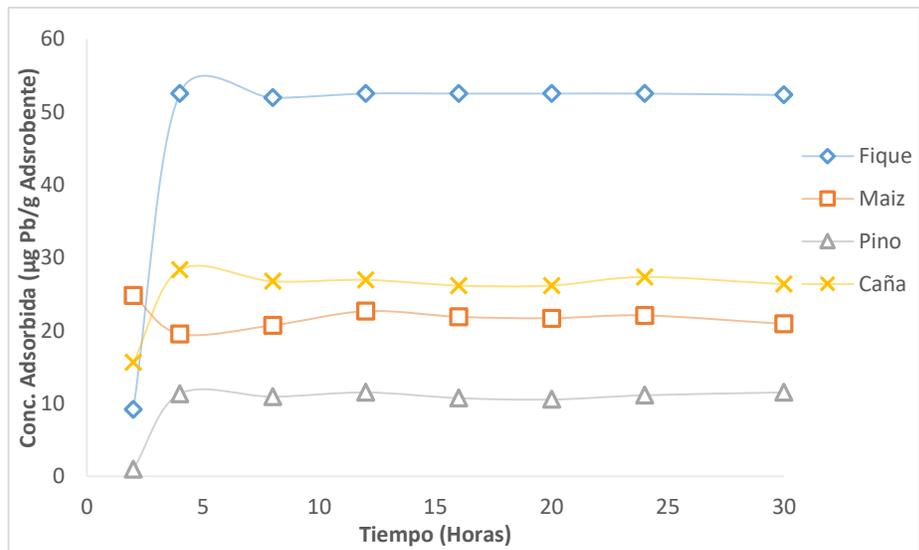


Figura 19. Tiempo de Equilibrio de Pb para las fibras vegetales a 20°C y concentración suministrada de 50mg/L.

6.3.2.2. Evaluación del proceso de adsorción de Pb

Los datos del proceso de adsorción de Pb a 20°C son presentados a continuación con sus respectivas desviaciones (Tabla 15), donde los porcentajes de adsorción de Pb en la fibra de fique vuelven a ser muy altos para dar la casi total remoción de este metal en el rango de concentraciones suministradas. Para las fibras de maíz, pino y caña presentan valores altos de adsorción a bajas concentraciones suministradas y se observa la disminución del porcentaje de adsorción una vez aumenta la concentración del metal adicionada a la fibra, sin embargo, se observan que los valores de la cantidad adsorbida se mantienen constantes una vez se alcanza el equilibrio y la variación entre ellos es muy baja (Ver Figura 2 del Anexo D).

Tabla 15. Valores del proceso de adsorción de Pb en las fibras vegetales.

Fibra vegetal	Pb Suministrado (mg/L)	Pb Real Suministrado (mg/L)	Pb en equilibrio (mg/L)	Pb Adsorbido (µg/g)	% Adsorción Pb
Aserrín de Fique	20	20,38 ± 0,13	0,03 ± 0,01	20,35 ± 0,01	99,82 ± 0,06
	40	41,33 ± 0,23	0,04 ± 0,01	41,29 ± 0,01	99,90 ± 0,03
	50	58,91 ± 0,13	0,11 ± 0,07	58,80 ± 0,07	99,81 ± 0,12
	70	81,77 ± 0,58	0,17 ± 0,07	81,60 ± 0,07	99,79 ± 0,09
	100	110,21 ± 0,35	0,59 ± 0,01	109,62 ± 0,01	99,46 ± 0,01
Capacho de Maíz	20	20,38 ± 0,13	3,35 ± 0,22	17,04 ± 0,22	83,59 ± 1,08
	40	41,33 ± 0,23	20,69 ± 0,42	20,64 ± 0,42	49,93 ± 1,03
	50	58,91 ± 0,13	39,65 ± 0,58	19,27 ± 0,58	32,70 ± 0,98
	70	81,77 ± 0,58	61,74 ± 0,23	20,03 ± 0,23	24,49 ± 0,28
	100	110,21 ± 0,35	95,84 ± 0,35	14,37 ± 0,35	13,04 ± 0,32
Aserrín de Pino	20	20,59 ± 0,14	9,74 ± 0,33	10,85 ± 0,33	52,70 ± 1,59
	40	40,77 ± 0,48	28,48 ± 0,36	12,28 ± 0,36	30,12 ± 0,90
	50	51,69 ± 0,14	41,48 ± 0,24	10,21 ± 0,24	19,75 ± 0,46
	70	71,07 ± 0,28	58,55 ± 0,55	12,52 ± 0,55	17,62 ± 0,78
	100	99,30 ± 0,36	86,94 ± 0,24	12,36 ± 0,24	12,45 ± 0,24
Bagazo de Caña	20	20,59 ± 0,14	1,83 ± 0,10	18,76 ± 0,10	91,12 ± 0,51
	40	40,77 ± 0,48	18,52 ± 0,24	22,25 ± 0,24	54,58 ± 0,59
	50	51,69 ± 0,14	29,84 ± 0,28	21,85 ± 0,28	42,27 ± 0,53
	70	71,07 ± 0,28	48,66 ± 0,48	22,41 ± 0,48	31,53 ± 0,67
	100	99,30 ± 0,36	76,89 ± 0,24	22,41 ± 0,24	22,57 ± 0,24

Los resultados alcanzados se muestran gráficamente en la figura 20, donde se observa la tendencia de adsorción de cada fibra por el Pb. El análisis de varianza mostró que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) para la adsorción de Pb por efecto de los adsorbentes, destacando nuevamente que para la fibra de fique la prueba de comparación de medias mostró que en la adsorción es superior que en las otras fibras estudiadas (Tabla 16).

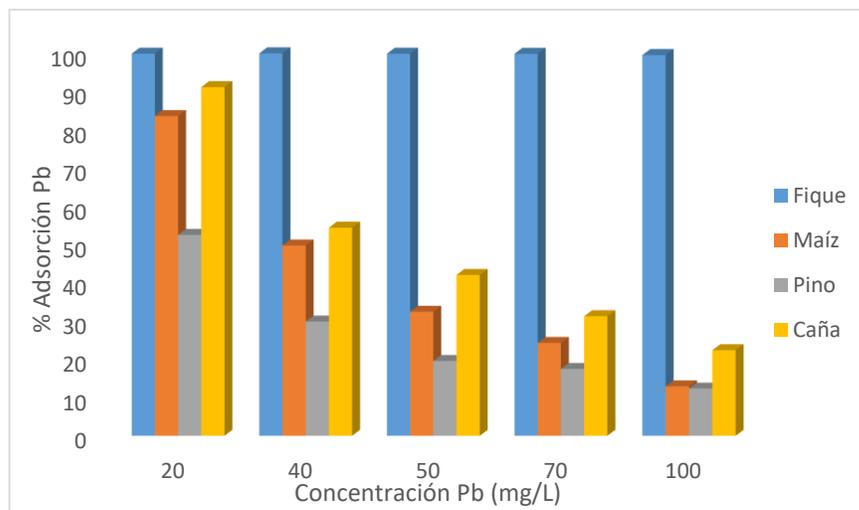


Figura 20. Adsorción de Pb en las fibras vegetales en función del nivel de concentración.

Tabla 16. Prueba de Duncan para la adsorción de Pb en función de las fibras vegetales.

Fibras Vegetales	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
Aserrín de Fique	15	99,7570		
Capacho de Maíz	15		40,7514	
Aserrín de Pino	15			26,5280
Bagazo de Caña	15		48,4138	
Sig.		1,000	0,280	1,000

6.3.2.3. Tendencia de adsorción de Pb en las fibras vegetales.

La tendencia de adsorción de Pb en las fibras vegetales sigue el mismo comportamiento visto en el Cr, con una adsorción exponencial para el fique y un equilibrio después de una rápida adsorción en bajas concentraciones para las fibras de maíz, pino y caña (Figura 21), donde también fueron comparados con los 6 tipos de isothermas considerados por la IUPAC para identificar el tipo de isoterma que presenta cada sistema, encontrándose que el proceso de adsorción de Pb en la fibra de fique se describe mediante la isoterma de adsorción de Freundlich y el mismo proceso para las fibras de maíz, pino y caña como adsorbentes se describen mediante la ecuación de Langmuir.

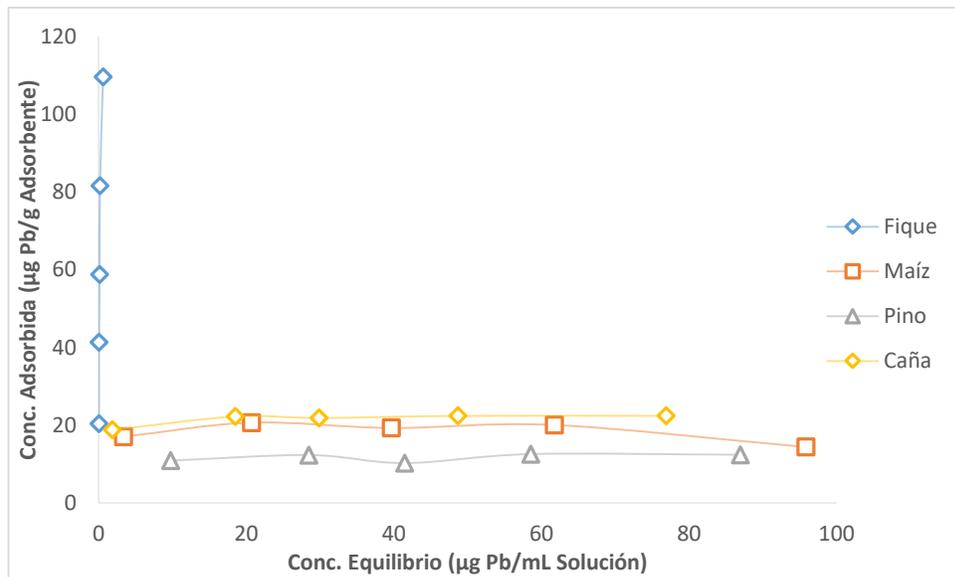


Figura 21. Tendencia de adsorción de Pb en las fibras vegetales en función de las concentraciones en equilibrio.

La prueba de comparación de medias de Duncan ($P < 0,05$) (Tabla 17), muestra que los comportamientos del Pb en la fibra de fique son similares a los de Cr y que no existe en el rango estudiado un porcentaje de saturación del metal. Así mismo en la fibra de maíz se observa que la concentración en equilibrio poco a poco se va estabilizando hasta un valor fijo, así como en las fibras de pino y caña, donde en esta última se aprecia la mejor tendencia al equilibrio para la adsorción de Pb.

Tabla 17. Prueba de Duncan para la adsorción de Pb en función de las diferentes dosis suministradas.

Fibra vegetal	Dosis de Pb (mg/L)	Subconjunto para alfa = 0.05				
		1	2	3	4	5
Aserrín de Fique	20	20,3471				
	40		41,2875			
	50			58,8027		
	70				81,6009	
	100					109,6208
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Capacho de Maíz	20	17,0367				
	40		22,6376			
	50			19,2661		
	70		20,0306			
	100				14,3731	
Sig.		1,000	0,082	1,000	1,000	
Aserrín de Pino	20	10,8517				
	40		12,2807			
	50	10,2073				
	70		12,5199			
	100		12,3605			
Sig.		0,264	0,923			
Bagazo de Caña	20	18,7624				
	40		22,2488			
	50		21,8501			
	70		22,4083			
	100		22,4083			
Sig.		1,000	0,055			

6.3.2.4. Isotermas de Adsorción de Pb

En la figura 22 se muestra la linealización de las isotermas de adsorción de Pb en las fibras vegetales, donde se observa que la curva de la fibra de fique se ajusta mejor al modelo de Freundlich y las curvas de las fibras de maíz, pino y caña nuevamente se ajustan al modelo de Langmuir con altos coeficientes de correlación.

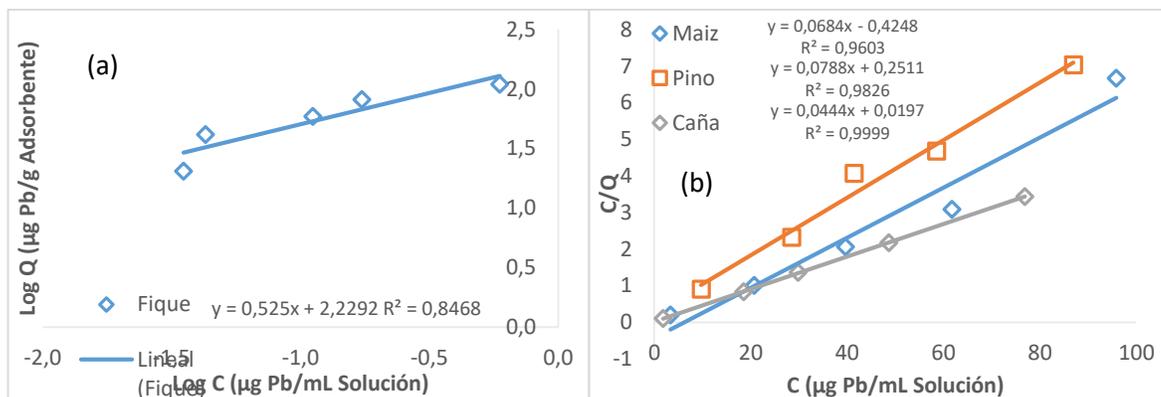


Figura 22. Isotherma de adsorción linealizada de Pb en (a) fibra de fique (Freundlich) y (b) fibras de maíz, pino y caña (Langmuir).

Los valores de la máxima capacidad de adsorción y fuerza de retención de Pb (Tabla 18) indican que la fibra de fique posee la mejor capacidad de adsorción de Pb, encontrándose una capacidad ocho veces mayor para adsorber Pb que la fibra de caña, once veces más que la fibra de maíz y catorce veces más que la fibra de pino; también presentando una mayor de fuerza de retención de Pb que las fibras de pino y maíz, pero inferior que la fibra de caña.

Tabla 18. Capacidad de adsorción y fuerza de retención de Pb en fibras vegetales.

Fibra Vegetal	Capacidad de adsorción (mg/g)	Fuerza de Retención (L/mg)
Aserrín de Fique	169,51 ± 1,37	0,52 ± 0,13
Capacho de Maíz	15,01 ± 3,47	0,16 ± 0,02
Aserrín de Pino	12,69 ± 5,67	0,31 ± 0,02
Bagazo de Caña	22,83 ± 2,24	1,59 ± 0,02

El radio iónico del Pb permite que se enlace con mayor facilidad a la superficie de las fibras y así evita la solvatación en la solución, pero se presenta la posibilidad de generar una hidrólisis parcial del Pb^{2+} en el agua que puede afectar negativamente y en gran medida la adsorción del Pb en las fibras vegetales; sin embargo de acuerdo a los resultados encontrados en el desarrollo de este trabajo se pudo observar que la cinética de adsorción es mayor que la formación del producto hidrolizado y de esta manera la adsorción del metal en las fibras es favorecida.

6.3.2.5. Evaluación del proceso de desorción de Pb

Los resultados obtenidos para la desorción del Pb en las fibras vegetales se observan en la tabla 19 y en la figura 23, donde se evidencia que las fibras vegetales presentan bajos valores de desorción de Pb, especialmente la fibra de fique donde los porcentajes de desorción del metal son menores al 1% en todos los rangos de concentraciones suministradas inicialmente, y donde los porcentajes de desorción se encuentran entre 7-14% para la fibra de maíz, entre 50-85% para la fibra de pino y entre 38-75% para la fibra de caña, teniendo en cuenta los experimentos de Joule y el aumento de la temperatura del sistema. La desorción es nuevamente significativamente superior en las fibras de pino y caña e inferior en las fibras de fique y maíz (Tabla 20).

Tabla 19. Porcentajes de desorción de Pb en las fibras vegetales.

Fibra vegetal	Pb Suministrado (mg/L)	Pb Adsorbido ($\mu\text{g/g}$)	Pb Desorbido ($\mu\text{g/mL}$)	%Pb Desorbido
Aserrín de Fique	20,38 \pm 0,13	20,35 \pm 0,01	0,00 \pm 0,00	0,05 \pm 0,00
	41,33 \pm 0,23	41,29 \pm 0,01	0,00 \pm 0,00	0,02 \pm 0,00
	58,91 \pm 0,13	58,80 \pm 0,07	0,00 \pm 0,00	0,02 \pm 0,00
	81,77 \pm 0,58	81,60 \pm 0,07	0,11 \pm 0,05	0,14 \pm 0,07
	110,21 \pm 0,35	109,62 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,11 \pm 0,01
Capacho de Maíz	20,38 \pm 0,13	17,04 \pm 0,22	1,67 \pm 0,21	9,79 \pm 1,21
	41,33 \pm 0,23	20,64 \pm 0,42	1,47 \pm 0,21	7,12 \pm 1,01
	58,91 \pm 0,13	19,27 \pm 0,58	1,77 \pm 0,08	9,20 \pm 0,44
	81,77 \pm 0,58	20,03 \pm 0,23	2,50 \pm 0,15	12,47 \pm 0,75
	110,21 \pm 0,35	14,37 \pm 0,35	2,03 \pm 0,15	14,10 \pm 1,07
Aserrín de Pino	20,59 \pm 0,14	10,85 \pm 0,33	5,52 \pm 1,12	50,87 \pm 10,35
	40,77 \pm 0,48	12,28 \pm 0,36	6,65 \pm 1,23	54,17 \pm 10,05
	51,69 \pm 0,14	10,21 \pm 0,24	7,90 \pm 0,05	77,44 \pm 0,47
	71,07 \pm 0,28	12,52 \pm 0,55	10,69 \pm 1,23	85,43 \pm 9,81
	99,30 \pm 0,36	12,36 \pm 0,24	9,24 \pm 1,04	74,79 \pm 8,43
Bagazo de Caña	20,59 \pm 0,14	18,76 \pm 0,10	7,29 \pm 1,53	38,86 \pm 8,14
	40,77 \pm 0,48	22,25 \pm 0,24	16,86 \pm 1,81	75,80 \pm 8,11
	51,69 \pm 0,14	21,85 \pm 0,28	10,64 \pm 1,00	48,69 \pm 4,59
	71,07 \pm 0,28	22,41 \pm 0,48	9,74 \pm 0,98	43,49 \pm 4,37
	99,30 \pm 0,36	22,41 \pm 0,24	13,79 \pm 1,17	61,54 \pm 5,23

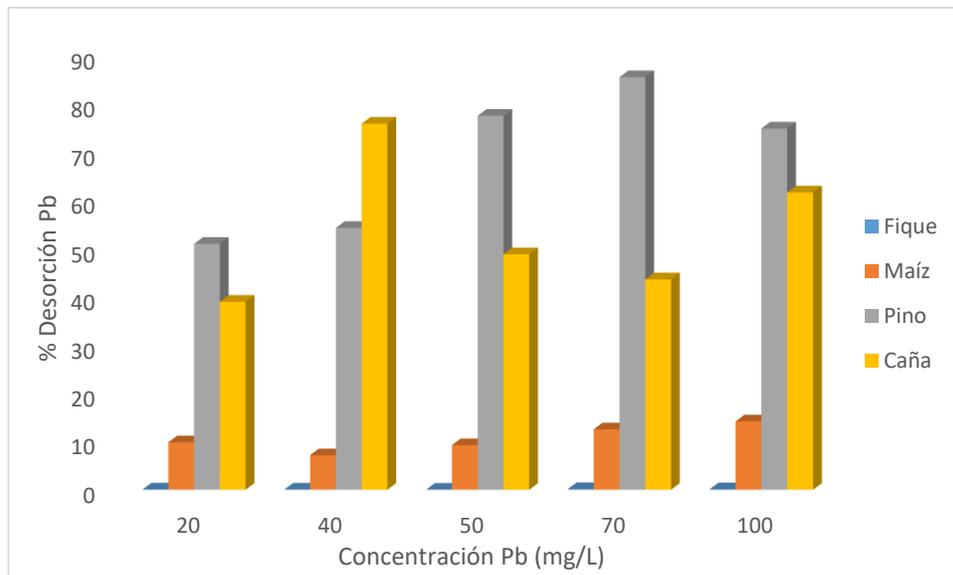


Figura 23. Desorción de Pb en las fibras vegetales en función de la concentración.

Tabla 20. Prueba de Duncan para el porcentaje de Pb desorbido en función de las fibras vegetales.

Fibras Vegetales	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
Aserrín de Fique	15	0,672			
Capacho de Maíz	15		10,5359		
Bagazo de Caña	15			53,6754	
Aserrín de Pino	15				68,5375
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

En las fibras de maíz, pino y caña el proceso de desorción de Pb en función del nivel de concentración suministrado muestra diferencias significativas, siendo superior en los niveles de concentración 4 para las fibras de maíz y pino, y en el nivel de concentración 2 para la fibra de caña, e inferiores en el nivel de concentración 2 para el maíz y en el nivel de concentración 1 para el pino y la caña; mientras que en la fibra de fique hay diferencias significativas en los niveles de desorción con base a la concentración suministrada siendo superiores en el nivel de concentración 5 y menores en el nivel de concentración 1 (Anexo F).

La adsorción de Cr y Pb en las fibras vegetales estudiadas, muestra que en la fibra de fique se presentan mejores características para la remoción de Cr y Pb en aguas contaminadas con estos metales, por la capacidad de adsorción y en especial por la afinidad que presenta cada metal con la fibra, teniendo alta resistencia a la influencia de la temperatura sobre los procesos de adsorción y desorción. Para la

adsorción de los metales en las fibras de maíz, pino y caña se encontraron valores de adsorción altos a bajas concentraciones suministradas, lo que indica la saturación de la fibra por la ocupancia de los sitios activos para la interacción de la superficie de la fibra y el metal. Sin embargo, los resultados encontrados para la adsorción de Pb son mejores que los de Cr en todas las fibras estudiadas, debido al efecto de solvatación que presenta y a la dimerización que presenta en disoluciones acuosas, mientras que en el Pb el radio iónico encontrado facilita la adsorción del metal en las fibras estudiadas, principalmente en la fibra de fique la cual podría ser implementada para la remoción de metales en efluentes.

7. CONCLUSIONES

- Se logró la separación de lignina y celulosa de las fibras vegetales, con resultados aproximados a los reportados en la literatura para cada material lignocelulosos estudiado y verificando mediante espectroscopia IR los grupos funcionales presente en cada biopolímero.
- Las fibras de caña, maíz y pino se muestran como alternativas para la remoción de metales pesados en aguas superficiales contaminadas, si las concentraciones a tratar son bajas, con base a los valores de adsorción y desorción de los metales estudiados.
- La fibra de fique tiene un alto potencial para ser utilizado en la adsorción de metales pesados como Cr y Pb, con elevados valores de adsorción de ambos metales, destacándose la capacidad de adsorción de $169,51 \pm 1,37$ mg Pb/g, lo cual puede convertirse en una contribución relevante en aspectos ambientales para el tratamiento de aguas residuales industriales.
- La fibra de fique presenta buenas características como adsorbente de metales pesados y se puede proponer como el mejor material lignoceluloso retenedor de los metales pesados estudiados en aguas, con porcentajes de adsorción mayores al 88% para Cr y del 99% para Pb, seguido por la fibra de caña con porcentajes de adsorción máximos de 77% para Cr y para 91% Pb, la fibra de maíz con 58% para Cr y 83% para Pb, y finalmente la fibra de pino con adsorción máxima del 55% para Cr y 52% para Pb; sin embargo, pese a los resultados alcanzados se deben desarrollar más estudios para determinar la selectividad de estos materiales con diferentes metales pesados y así mismo diferentes pruebas con aguas superficiales.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, *160*, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>
- Abu Qdais, H., & Moussab, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes : a comparative study. *DEsalination*, *164*, 105–110.
- Al-Enezi, G., Hamoda, M. F., & Fawzi, N. (2004). Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH*, *4529(2)*, 455–464. <https://doi.org/10.1081/ESE-120027536>
- Albadarin, A. B., Al-Muhtaseb, A. H., Al-laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. M. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: Mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, *169(1–3)*, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.044>
- Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, *5(12)*, 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- Arboleda, C. A., Martin, F. J., Bravo, I. S., & Pérez, E. H. (2016). Effects of Land Use on Adsorption and Fractionation of Copper in High Andean Andisols. *Asian Journal of Chemistry*, *28(4)*, 877–882.
- Arboleda Pardo, C. A. (2013). *VALORACIÓN DE POTENCIAL DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN SISTEMAS ALTOANDINOS DE LA SUBCUENCA RÍO LAS PIEDRAS Y CONTRIBUCIÓN DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS A SU POSIBLE MITIGACIÓN*. Universidad del Cauca.
- Atkinson, B. W., Bux, F., & Kasan, H. C. (1998). Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, *24(2)*, 129–135.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, *4(4)*, 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Barnhart, J. (1997). Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology: RTP*, *26(1 Pt 2)*, S3–S7. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1132>
- Bauer, R., Rheingans, B. F., & Mittemeijer, E. J. (2011). The Kinetics of the Precipitation of Co from Supersaturated Cu-Co Alloy. *Metallurgical and Material Transactions A*, *42A*, 1752–1759.
- Betancur Alarcón, L. (2015). Uno de cada 3 colombianos, afectado por estado de ríos. *El Tiempo*. Retrieved from <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-16215855>
- Bjerregaard, P., Johansen, P., Mulvad, G., Pedersen, H. S., & Hansen, J. C. (2004). Lead sources in human diet in Greenland. *Environmental Health Perspectives*, *112(15)*, 1496–1498. <https://doi.org/10.1289/ehp.7083>

- Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., & Calero, M. (2011). Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(5–6), 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.08.003>
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>
- Černá, M. (1995). Use of solvent extraction for the removal of heavy metals from liquid wastes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 34(2), 151–162. <https://doi.org/10.1007/BF00546029>
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances En Ciencias E Ingeniería*, 4(4), 15–46. https://doi.org/http://www.exeeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf
- Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (2005). *Química Inorgánica Avanzada*. (G. N. Editores, Ed.) (Primera ed). Mexico: Limusa.
- Covarrubias, S. A., & Peña Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 33, 7–21. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56, 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>
- Dávila Guzmán, N. E. (2012). *CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)
- Dionisio Ruiz, E. (2012). *Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción*. Universidad de Granada. Retrieved from <http://digibug.ugr.es/handle/10481/23727>
- Garay Salamanca, L. J., Cabrera Leal, M., Espitia Zamora, J. E., Fierro Morales, J., Negrete Montes, R. E., Pardo Becerra, L. Á., ... Vargas Valencia, F. (2013). *Minería en Colombia. Fundamentos para superar el modelo extractivista*. (J. Saldarriaga Viana, O. Alarcón Nuñez, & R. Medina Bedoya, Eds.), *Contraloría General de la República*. Bogotá D.C.: Contraloría General de la República.
- Garcés Jaraba, L. E., & Coavas Romero, S. C. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus Sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr(VI) en aguas residuales*. Universidad de Cartagena Facultad de Ingenierías. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000400017>

- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239–259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>
- Ghazali, M., Nawawi, M., Othman, N., Sadikin, A. N., & Ismail, N. C. H. E. (2008). Lignocellulosic fiber media filters as a potential technology for primary industrial wastewater treatment. *Jurnal Teknologi*, 49(F)(February 2015), 149–157.
- Gómez, E. A., Ríos, L. A., & Peña, J. D. (2013). Efecto del Pretratamiento de Biomasa Maderera en el Rendimiento a Etanol. *Informacion Tecnologica*, 24(5), 113–122. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000500013>
- Gomez Rengifo, V. E., Velásquez Jiménez, J. A., & Quintana Marín, G. C. (2013). Lignina como adsorbente de metales pesados. *Revista Investigaciones Aplicadas*, 7(2), 74–85.
- Gumpu, M. B., Sethuraman, S., Krishnan, U. M., Bosco, J., & Rayappan, B. (2015). A Review on Detection of Heavy Metal Ions In Water – An Electrochemical Approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 74. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.122>
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 134–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>
- Instituto de Hidrología, M. y E. A. (2006). *Estandarización De Métodos Analíticos. IDEAM* (Vol. 63).
- Jones, B. O., John, O. O., Luke, C., Ochieng, A., & Basse, B. J. (2016). Application of mucilage from *Dicerocaryum eriocarpum* plant as biosorption medium in the removal of selected heavy metal ions. *Journal of Environmental Management*, 177, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.011>
- Kumari, M., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2015). Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.012>
- Lakherwal, D. (2014). Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1), 2249–3131. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9401-5>
- Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica Vol. I*. (C. Fernandez Madrid, Ed.) (Quinta Edición). Madrid: McGraw-Hill.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Sznknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Mamurekli, D. (2010). Environmental impacts of coal mining and coal utilization in the UK. *Acta Montanistica Slovaca*, 15(2), 134–144.

- Martín-Lara, M. A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., & Tenorio, G. (2009). Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, *44*(2–3), 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.11.012>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, C. (2015). Resolución 631 “Por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.”
- Ministerio de Minas y Energía. (2017). *Caracterización de la Actividad Minera - Departamento del Cauca*. Popayán.
- Morales de la Rosa, S. (2015). *Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos*. Universidad Autónoma de Madrid. Retrieved from http://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales_de_la_rosa_silvia.pdf
- Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1985). *Química Organica* (Quinta). Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana.
- MUÑOZ-VELEZ, M. F., HIDALGO-SALAZAR, M. A., & MINA-HERNANDEZ, J. H. (2014). Fique Fiber an Alternative for Reinforced Plastics. Influence of Surface Modification. *Bioteconología En El Sector Agropecuario Y Agroindustrial*, *12*(2), 60–70. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-35612014000200007&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Navarro, A., Collado, D., & Font, X. (1998). Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería). *Tecnología Del Agua*, *172*, 33–45.
- Nuruddin, M., Chowdhury, a., Haque, S. a., Rahman, M., Farhad, S. F., Jahan, M. S., & Quaiyyum, a. (2011). Extraction and Characterization of Cellulose Microfibrils From Agricultural Wastes in an Integrated Biorefinery Initiative. *Cellulose Chem. Technol.*, *45*(5–6), 347–354.
- Plaza Cazón, J. (2012). *Remoción de metales pesados empleando algas marinas*. Departamento de Química.
- Prado-Martínez, M., Anzaldo-Hernández, J., Becerra-Aguilar, B., Palacios-Juárez, H., Vargas-Radillo, J. de J., & Rentería-Urquiza, M. (2012). Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Madera Bosques*, *18*(3), 37–51.
- Robledo, L. M., & Castaño, A. (2012). *Validación de la metodología para el análisis de los metales Cadmio y Plomo en agua tratada por Absorción química con Horno de Grafito*. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Rojas, I. J. S. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería Y Región*, *13*(1), 73–90.
- Rueda, G., Rodríguez, J., & Madriñán, R. (2011). Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia. *Acta Agronómica*, *60*(3), 203–218.

- Salazar Valencia, P. J., Bolívar Marinez, L. E., & Pérez Merchancano, S. T. (2015). Molecular Modeling of Ammonium, Calcium, Sulfur, and Sodium Lignosulphonates in Acid and Basic Aqueous Environments. *Brazilian Journal of Physics*, 45(6), 567–574. <https://doi.org/10.1007/s13538-015-0364-5>
- Salud, O. M. de la. (2006). *Guidelines for Drinking-water Quality. Atención Primaria* (Vol. 23). Retrieved from http://201.147.150.252:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1262/Investigacion_e_evoluo.pdf?sequence=1
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta Edi). Madrid: McGraw-Hill.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies* (Third Edit). London: John Wiley & Sons, LTD. <https://doi.org/10.1002/jrs.1238>
- Tchounwou, Paul B.; Yedjou, Clement G.; Patlolla, Anita K.; Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Experientia Supplementum*, 101, 133–164. Retrieved from http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-7643-8340-4_6
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123.
- Tran, H. T., Vu, N. D., Matsukawa, M., Okajima, M., Kaneko, T., Ohki, K., & Yoshikawa, S. (2016). Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vietnam. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2529–2535. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.038>
- Unidad de Planeación Minero Energética UPME. (2010). *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia*. Bogotá D.C.
- Unidad de Planeación Minero Energética UPME. (2015). *Incidencia Real de la Minería del Carbón, del Oro y del Uso del Mercurio en la Calidad Ambiental con Énfasis Especial en el Recurso Hídrico-Diseño de Herramientas para la Planeación Sectorial*. Bogotá D.C. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- United States Environmental Protection Agency. (2006). National Primary Drinking Water Regulations: Ground Water Rule. Retrieved from <https://www.federalregister.gov/articles/2006/11/08/06-8763/national-primary-drinking-water-regulations-ground-water-rule#h-29>
- Valcárcel Cases, M., & Gómez Hens, A. (1994). *Técnicas Analíticas de Separación*. Barcelona: Editorial Reverté S.A.
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
- Yoder, C. (2017). Metallic, Covalent, and Ionic Radii. Retrieved September 19, 2017, from <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii>

ANEXOS

ANEXO A



Figura 1. Sitios de recolección de muestras de material lignocelulosos a) aserrín de fique (Empaques del Cauca); b) capacho de maíz (mercado móvil campesino); c) aserrín de pino (aserradero de madera de La Venta-Cajibío) y d) bagazo de caña (ingenio Carmelita en Riofrio-Valle del Cauca).

ANEXO B

Tabla 1. Valores de las 6 curvas de Calibración de Cr durante 3 días.

Concentración (mg/L)	1	2	3	4	5	6	1*	2*	3*	4*	5*	6*	1**	2**	3**	4**	5**	6**
0,0	-0,002	-0,003	-0,004	-0,005	-0,005	-0,006	0,000	-0,003	-0,003	-0,004	-0,004	-0,004	0,001	-0,002	-0,001	-0,002	-0,002	-0,002
0,2	0,016	0,014	0,014	0,011	0,011	0,010	0,017	0,013	0,013	0,011	0,013	0,012	0,017	0,013	0,013	0,015	0,014	0,014
0,5	0,042	0,037	0,039	0,039	0,035	0,037	0,042	0,035	0,039	0,038	0,035	0,037	0,042	0,039	0,039	0,039	0,037	0,038
1,0	0,086	0,077	0,081	0,078	0,080	0,082	0,082	0,072	0,077	0,076	0,079	0,081	0,083	0,081	0,079	0,081	0,082	0,082
2,0	0,173	0,159	0,166	0,169	0,161	0,167	0,162	0,148	0,158	0,161	0,162	0,164	0,163	0,168	0,165	0,165	0,163	0,154
5,0	0,428	0,395	0,430	0,421	0,412	0,423	0,405	0,377	0,414	0,408	0,412	0,419	0,400	0,385	0,389	0,370	0,383	0,388
7,0	0,595	0,554	0,606	0,587	0,575	0,581	0,558	0,538	0,583	0,570	0,575	0,578	0,554	0,545	0,569	0,536	0,551	0,534
10,0	0,816	0,796	0,838	0,844	0,819	0,843	0,773	0,780	0,811	0,821	0,810	0,827	0,766	0,785	0,775	0,766	0,782	0,792
Pendiente (m)	0,083	0,080	0,085	0,085	0,083	0,085	0,078	0,078	0,082	0,082	0,082	0,083	0,077	0,078	0,078	0,076	0,078	0,078
Intercepto (b)	0,003	-0,002	-0,002	-0,004	-0,004	-0,005	0,004	-0,005	-0,003	-0,005	-0,003	-0,003	0,005	0,001	0,001	0,002	0,000	-0,002
Coefficiente de Correlación(R²)	0,999	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	0,999	0,999	1,000	0,999

Tabla 2. Valores de las 6 curvas de Calibración de Pb durante 3 días.

Concentración (mg/L)	1	2	3	4	5	6	1*	2*	3*	4*	5*	6*	1**	2**	3**	4**	5**	6**
0,0	-0,002	-0,003	0,000	-0,001	0,002	-0,003	-0,001	-0,001	0,002	0,003	0,002	0,004	0,000	-0,003	-0,001	-0,001	-0,001	-0,002
0,2	0,008	0,009	0,008	0,007	0,007	0,014	0,010	0,009	0,008	0,013	0,014	0,014	0,009	0,006	0,006	0,007	0,006	0,008
0,5	0,024	0,030	0,028	0,024	0,025	0,031	0,025	0,023	0,024	0,024	0,030	0,031	0,023	0,022	0,022	0,021	0,023	0,021
1,0	0,049	0,057	0,059	0,052	0,051	0,061	0,050	0,049	0,050	0,051	0,050	0,058	0,048	0,046	0,047	0,046	0,048	0,047
2,0	0,101	0,113	0,112	0,114	0,103	0,117	0,101	0,101	0,112	0,101	0,101	0,114	0,098	0,098	0,098	0,095	0,096	0,096
5,0	0,250	0,269	0,272	0,271	0,251	0,275	0,246	0,243	0,268	0,242	0,245	0,244	0,239	0,242	0,242	0,236	0,237	0,239
7,0	0,337	0,341	0,367	0,372	0,341	0,373	0,332	0,364	0,364	0,365	0,332	0,336	0,327	0,334	0,328	0,328	0,328	0,329
10,0	0,465	0,469	0,503	0,515	0,479	0,515	0,461	0,503	0,503	0,504	0,464	0,463	0,447	0,460	0,460	0,459	0,459	0,457
Pendiente (m)	0,047	0,047	0,051	0,052	0,048	0,052	0,046	0,051	0,051	0,050	0,046	0,046	0,045	0,047	0,046	0,046	0,046	0,046
Intercepto (b)	0,002	0,008	0,005	0,001	0,003	0,007	0,004	-0,002	0,003	0,001	0,006	0,010	0,003	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001
Coefficiente de Correlación (R ²)	0,999	0,995	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000	1,000	0,999

ANEXO C

Tabla 1. Análisis de homogeneidad de Varianzas para las curvas de adsorción de Cr y Pb.

Prueba de homogeneidad de varianzas

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Absorbancia Cr	32,246	7	136	,000
Absorbancia Pb	31,954	7	136	,000

Tabla 2. Análisis de Anova de las curvas de Cr y Pb

ANOVA

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Absorbancia Cr	Entre grupos	11,329	7	1,618	8520,872	,000
	Dentro de grupos	,026	136	,000		
	Total	11,354	143			
Absorbancia Pb	Entre grupos	4,038	7	,577	4115,833	,000
	Dentro de grupos	,019	136	,000		
	Total	4,057	143			

Tabla 3. Análisis de la prueba de comparaciones múltiples (Duncan) para las curvas de Cr.

Absorbancia Cr

	Concentración Metal (mg/L)	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Duncan ^a	0,0	18	-,00283							
	0,2	18		,01339						
	0,5	18			,03828					
	1,0	18				,07994				
	2,0	18					,16267			
	5,0	18						,40328		
	7,0	18							,56606	
	10,0	18								,80244
	Sig.			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se visualizan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

a. Utiliza el tamaño de la muestra de la media armónica = 18,000.

Tabla 4. Análisis de la prueba de comparaciones múltiples (Duncan) para las curvas de Pb.

		Absorbancia Pb								
	Concentración Metal (mg/L)	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Duncan	0,0	18	-,00033							
	0,2	18		,00906						
	0,5	18			,02506					
	1,0	18				,05106				
	2,0	18					,10394			
	5,0	18						,25061		
	7,0	18							,34433	
	10,0	18								,47700
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se visualizan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

ANEXO D

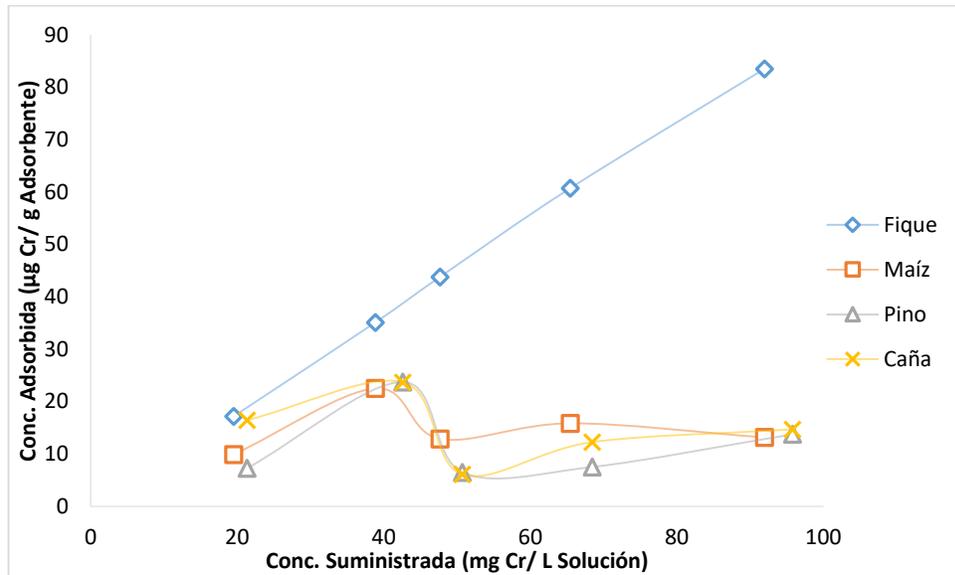


Figura 1. Tendencia de la Adsorción de Cr en las fibras vegetales en función de la concentración suministrada.

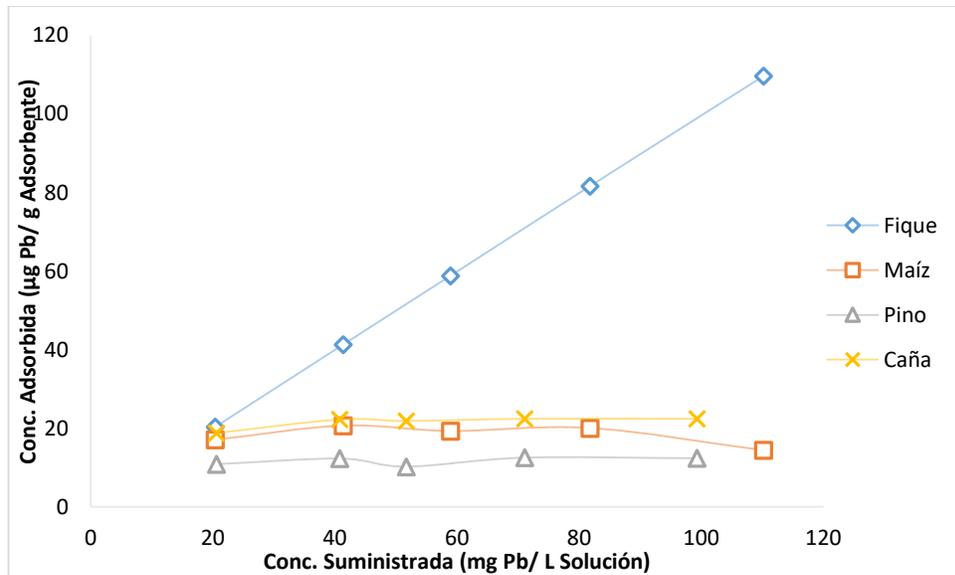


Figura 2. Tendencia de la Adsorción de Cr en las fibras vegetales en función de la concentración suministrada.

ANEXO E

Tabla 1. Prueba de Duncan para la desorción de Cr en las fibras vegetales en función de la concentración adsorbida.

Fibra vegetal	Cr Adsorbido ($\mu\text{g/g}$)	Subconjunto para alfa = 0.05				
		1	2	3	4	5
Aserrín de Fique	17,20	3,8239				
	35,11		4,6451			
	43,80		4,8691			
	60,74			12,5986		
	83,49				11,0000	
Sig.		1,000	0,493	1,000	1,000	
Capacho de Maíz	9,88	1,7334				
	22,53		2,6601			
	12,87			3,6307		
	15,85				4,2367	
	13,15					4,6671
Sig.		1,000	0,471	1,000	1,000	1,000
Aserrín de Pino	7,24	4,5198				
	23,75		5,4787			
	6,51		5,5662			
	7,50			6,9399		
	13,74				11,8828	
Sig.		1,000	0,774	1,000	1,000	
Bagazo de Caña	16,44	6,2626				
	23,69		8,5723			
	6,09			4,9307		
	12,25				11,0456	
	14,69					13,7968
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

ANEXO F

Tabla 1. Prueba de Duncan para la desorción de Pb en las fibras vegetales en función de la concentración adsorbida.

Fibra vegetal	Pb Adsorbido ($\mu\text{g/g}$)	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
Aserrín de Fique	20,35	0,0000			
	41,29	0,0000			
	58,80	0,0000			
	81,60		0,1212		
	109,62		0,1132		
Sig.		1,000	0,707		
Capacho de Maíz	17,04	1,6683			
	20,64	1,4689			
	19,27	1,7719	1,7719		
	20,03			2,4976	
	14,37		2,0271		
Sig.		0,059	0,090	1,000	
Aserrín de Pino	10,85	5,5199			
	12,28	6,6523	6,6523		
	10,21		7,9043	7,9043	
	12,52				10,6954
	12,36			9,2440	9,2440
Sig.		0,211	0,170	0,145	0,117
Bagazo de Caña	18,76	7,2903			
	22,25		16,8636		
	21,85			9,7464	
	22,41			10,6396	
	22,41				13,7895
Sig.		1,000	1,000	0,432	1,000