

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CADMIO Y PLOMO A PARTIR DE LA
CÁSCARA DE PLÁTANO (*Musa x paradisiaca* L.) EN FUENTES HÍDRICAS
CONTAMINADAS EN EL DEPARTAMENTO DEL CAUCA**

**DIANA TATIANA CONCHA CHEVLIAKOVA
JEYSON CAMILO OIMÉ MONTENEGRO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS ELECTROQUÍMICOS (GIPEL)
POPAYÁN
2023**

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CADMIO Y PLOMO A PARTIR DE LA
CÁSCARA DE PLÁTANO (*Musa x paradisiaca* L.) EN FUENTES HÍDRICAS
CONTAMINADAS EN EL DEPARTAMENTO DEL CAUCA**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

**DIANA TATIANA CONCHA CHEVLIAKOVA
JEYSON CAMILO OIMÉ MONTENEGRO**

Director:

Dra. TANIA MILENA GUTIERREZ VALENCIA

Asesor:

Dr. GERMÁN CUERVO OCHOA



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS ELECTROQUÍMICOS (GIPEL)
POPAYÁN
2023**

Nota de aceptación:

Director(a)
Dra. Tania Milena Gutiérrez Valencia

Jurado 1: Dr. Edier Humberto Pérez

Jurado 2: M.Sc. Claudia Ximena Martínez

AGRADECIMIENTOS

A Dios, primeramente, por el conocimiento, entendimiento y sabiduría en esta bella ciencia como la Química, vasto e “invisible” universo que trasciende nuestra vida.

A nuestra directora de tesis, Dra. Tania Milena Gutiérrez por su paciencia, dedicación y apoyo incondicional durante todo nuestro desarrollo profesional y personal.

A nuestro asesor de tesis, Dr. German Cuervo por su aporte en los conocimientos electroquímicos y manejo de equipo potenciométrico.

Al Dr. Johnny Vilard por su tiempo y acompañamiento en la etapa de recolección de especie de plátano.

A la Unidad de Análisis Industriales, a su jefe el Dr. Edier Humberto Pérez y a sus monitores, que gracias a su colaboración fue posible realizar esta investigación.

Al Grupo de Investigación de Agroquímica por el préstamo de sus equipos e instrumentos.

A la asesoría por parte de la Dra. Bibiana Duarte, subdirectora de Gestión Ambiental, CRC.

A la Unidad de Análisis Industriales de la Universidad del Valle, por su aporte en el prestamos de equipos.

Al laboratorio de Reología, adscrito a la Facultad de Ciencias Agrarias, en cabeza del vicerrector Héctor Samuel Villada, por el préstamo de equipos y análisis de muestras.

A todos los profesores que de algún modo fueron partícipes de nuestro desarrollo profesional, e incluso personal.

A los compañeros que nos estuvieron acompañando durante toda la carrera universitaria, brindándonos buenos momentos e inolvidables recuerdos.

A nuestros familiares por ser nuestro pilar fundamental y su apoyo incondicional, quienes son nuestro motor y mayor inspiración para ser cada día mejores personas, que a través de su amor, paciencia y buenos valores ayudan a trazar nuestro camino.

DEDICATORIA

A mis Padres, por ser los autores principales de mi vida. Siempre han sido mi inspiración, mi apoyo y mi fortaleza para seguir adelante y luchar por mis sueños.

A mi Esposo e Hija, por ser el motor de mi vida y mi motivación por ser cada día mejor y poderles brindarles un próspero futuro.

Diana Tatiana Concha Chevliakova

“Porque las cosas invisibles de él, su eterno poder y deidad, se hacen claramente visibles desde la creación del mundo, siendo entendidas por medio de las cosas hechas, de modo que no tienen excusa” Rom 1:20

A mis padres Herald y Edelmira, por el incansable esfuerzo y apoyo en cada una de mis etapas para culminar este proyecto en mi vida y culminar mi carrera universitaria. A cada uno de mis hermanos, Alejandro, Wilson y Andrea, por estar en todo momento, en aquellos momentos buenos y malos donde siempre nos apoyamos. Gracias por todo.

A mi segunda familia, de la cual hace parte un gran amigo y hermano, Juan David, que siempre me apoyo y animó hasta el último. Infinitas gracias.

A la memoria de mi abuelo y también padre, Emiro, que desde siempre estuvo para mí y mis hermanos, por darnos visión para cumplir nuestros sueños y metas, por compartimos su conocimiento, por su influencia en el arte, por su gran amor y cariño que marco mi vida para siempre.

A cada uno de mis compañeros y amigos de carrera, Zharick, Tatiana, Camila y José, que de alguna manera aportaron para avanzar en este sueño, por su amistad a lo largo de esta carrera.

“...no mirando nosotros las cosas que se ven, sino las que no se ven; pues las cosas que se ven son temporales, pero las que no se ven son eternas” 2 Corintios 4:18.

Jeyson Camilo Oime Montenegro

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
1. Introducción	2
2. Planteamiento del problema.....	3
3. Justificación	4
4. Marco teórico y estado del arte	5
4.1. Adsorción	5
4.1.1. Bioadsorbentes	6
4.1.2. Mecanismos de adsorción.....	7
4.1.3. Factores que influyen en la adsorción	8
4.1.4. Isoterma de adsorción.....	9
4.2. Plátano (<i>Musa x paradisiaca</i> L.)	11
4.2.1. Cáscara de plátano	11
4.2.2. Naturaleza química de la cáscara de plátano.....	12
4.3. Metales pesados.....	13
4.3.1. Toxicidad de metales pesados	14
4.3.2. Fuentes de contaminación por metales pesados en los recursos hídricos	14
4.4. Técnicas voltamperométricas para el análisis de metales	15
4.4.1. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV).....	15
4.4.2. Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)	16
4.4.3. Polarografía	17
4.4.4. Métodos analíticos para la determinación de Cd y Pb en muestras acuosas	18
5. Objetivos.....	20
5.1. Objetivo general.....	20
5.2. Objetivos específicos	20
6. Metodología	20
6.1. Materiales, equipos y reactivos	20
6.2. Recolección del material vegetal e identificación de la especie.....	21
6.3. Pretratamiento de la cáscara de plátano	22
6.4. Condiciones experimentales para el análisis de Cd y Pb mediante técnica electroquímica	24
6.4.1. Condiciones de la celda electroquímica e instrumentales	24
6.4.2. Parámetros de software de la técnica electroquímica	24
6.5. Determinación de los parámetros analíticos para la metodología de polarografía de redisolución anódica por onda cuadrada.....	24
6.5.1. Linealidad instrumental y rango dinámico	24
6.5.2. La sensibilidad	25
6.5.3. Precisión	25
6.5.4. Límites de detección experimental (LDDE) para Cd y Pb.....	26
6.6. Diseño experimental para la optimización de variables en el proceso de adsorción de los metales Cd y Pb en el material vegetal de <i>Musa x Paradisiaca</i> L.....	26
6.7. Isotermas	27
6.8. Caracterización	28

6.8.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR - TF)	28
6.8.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	28
6.8.3.	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) para análisis elemental	28
6.8.4.	Análisis termogravimétrico (ATG).....	28
6.8.5.	Determinación del pH del material bioadsorbente (MST)	29
6.8.6.	Solubilidad del material bioadsorbente (MST)	29
6.9.	Aplicación a muestras reales	29
6.9.1.	Preparación de muestras de río para la determinación de metales cadmio y plomo	30
6.9.1.1.	Metales disponibles en muestras de río	30
6.9.1.2.	Metales totales en muestras de río	30
7.	Análisis de resultados	30
7.1.	Identificación de la especie de la planta de plátano verde.....	30
7.2.	Pretratamiento de la cáscara de plátano	31
7.3.	Condición de la celda electroquímica para cuantificación de Cd y Pb	31
7.4.	Determinación de los parámetros de calidad.....	31
7.4.1.	Linealidad instrumental y rango dinámico	31
7.4.2.	Sensibilidad del método voltamperométrico para la medición de Cd y Pb	39
7.4.2.1.	Sensibilidad con respecto a Cd.....	39
7.4.2.2.	Sensibilidad con respecto a Pb	40
7.4.3.	Precisión	42
7.4.4.	Límite de detección experimental LDDE para cadmio y plomo.....	43
7.5.	Diseño experimental para la optimización de variables en el proceso de adsorción de Cd y Pb en el material vegetal <i>Musa x paradisiaca</i> L.....	44
7.5.1.	Análisis estadístico del diseño experimental del MTA	44
7.5.2.	Análisis estadístico del diseño experimental del MTB	46
7.5.3.	Análisis estadístico del diseño experimental del MST	48
7.6.	Isotermas de adsorción	52
7.7.	Caracterización	53
7.7.1.	Análisis termogravimétrico (ATG).....	53
7.7.2.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR - TF)	55
7.7.3.	Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) del MST	59
7.7.4.	Análisis elemental del MST a partir de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX).....	61
7.7.5.	Análisis de pH	62
7.7.6.	Análisis solubilidad.....	63
7.8.	Determinación de la presencia de cadmio y plomo en muestras de río aplicando técnica polarográfica.....	63
7.8.1.	Metales disponibles en muestras de río Molino (MR1) y río Ejido (MR2).	64
7.8.2.	Metales totales en muestras de río	64
8.	Conclusiones.....	66
	RECOMENDACIONES	67
9.	Bibliografía	68
	ANEXOS.....	74

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.** Capacidad máxima de adsorción para distintos subproductos agroindustriales
- Tabla 2:** Comportamiento de diferentes modelos de mecanismos de adsorción
- Tabla 3.** Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados
- Tabla 4.** Técnicas analíticas para la cuantificación de metales
- Tabla 5.** Revisión de métodos electroquímicos para determinación de metales trazas
- Tabla 6.** Reactivos y solventes empleados en la experimentación
- Tabla 7.** Equipos y materiales de laboratorio empleados en la experimentación
- Tabla 8.** Proceso de recolección e identificación del material vegetal
- Tabla 9.** Separación de la cáscara de plátano y su posterior secado al sol
- Tabla 10.** Obtención de la harina de cáscara de plátano
- Tabla 11:** Variables estudiadas para un diseño factorial 2^k con $k=3$ y seis puntos estrellas con dos puntos centrales, en el proceso de adsorción de los metales Cd y Pb en material vegetal.
- Tabla 12.** Etapas de recolección de muestras de río
- Tabla 13.** Curvas de calibración por adición estándar para Cd^{2+}
- Tabla 14.** Curvas de calibración por adición estándar para Pb^{2+}
- Tabla 15.** ANOVA para corriente vs Niveles de concentración (Cd^{2+})
- Tabla 16.** ANOVA para corriente vs Niveles de concentración (Pb^{2+})
- Tabla 17.** Coeficientes de correlación para evaluación de linealidad instrumental (Cd)
- Tabla 18.** Coeficientes de correlación para evaluación de linealidad instrumental (Pb)
- Tabla 19.** ANOVA para la evaluación de la regresión lineal (Cd)
- Tabla 20.** ANOVA para la evaluación de la regresión lineal (Pb)
- Tabla 21.** Prueba de normalidad *Shapiro-Wilk* para los datos obtenidos para Cd en 3 días de medición
- Tabla 22.** Prueba de homogeneidad de varianza de *Levene* para los datos obtenidos para Cd en 3 días de medición
- Tabla 23.** Prueba de normalidad *Shapiro-Wilk* para los datos obtenidos para Pb en 3 días de medición
- Tabla 24.** Prueba de homogeneidad de varianza de *Levene* para los datos obtenidos para Pb en 3 días de medición
- Tabla 25.** Tabla ANOVA para la relación de corriente vs días diferentes (Cd)
- Tabla 26.** Tabla ANOVA para la relación de corriente vs días diferentes (Pb)
- Tabla 27.** Curvas de calibración por adición estándar para Cd
- Tabla 28.** Curvas de calibración de adición estándar para Pb
- Tabla 29.** Prueba Tukey Cd
- Tabla 30.** Prueba Tukey Pb
- Tabla 31.** Pendientes de las curvas de calibración por adición estándar en tres días diferentes para Cd
- Tabla 32.** Prueba de homogeneidad de varianza para pendientes (Cd)
- Tabla 33.** Tabla ANOVA para valores de pendientes vs días (Cd)
- Tabla 34.** Prueba post hoc de Tukey (Cd) $\alpha= 0,05$
- Tabla 35:** Desviación estándar y % C.V de las pendientes de las curvas con respecto a Cd
- Tabla 36.** Pendientes de las curvas de calibración por adición estándar en tres días diferentes para Pb
- Tabla 37.** Prueba de homogeneidad de varianza para pendientes (Pb)
- Tabla 38.** Tabla ANOVA para valores de pendientes vs días (Pb)
- Tabla 39.** Prueba post hoc de Tukey (Cd) $\alpha= 0,05$

- Tabla 40:** Desviación estándar y % C.V de las pendientes de las curvas con respecto a Cd
- Tabla 41.** Precisión en términos de repetibilidad para Cd y Pb
- Tabla 42.** Precisión en términos de reproducibilidad para Cd y Pb
- Tabla 43.** Variables estudiadas para el diseño experimental y su etiqueta en las gráficas
- Tabla 44.** Valores de la optimización de respuesta del diseño factorial para Cd y Pb, mediante MSR
- Tabla 45.** Matriz de diseño experimental 2^k , con $k=3$ en la adsorción de Cd y Pb con el MST
- Tabla 46.** Revisión de concentración en residuos hídrico domésticos e industriales
- Tabla 47.** Frecuencias comunes para grupos funcionales presentes en los espectros IR (KBr y ATR) para la cáscara de plátano (MST, MTA, MTB)
- Tabla 48.** Porcentaje en peso y atómico de la composición elemental del MST
- Tabla 49.** pH de la muestra de cáscara de plátano (MST) con varias relaciones de agua
- Tabla 50.** Solubilidad del MST en solventes polares a apolares
- Tabla 51.** Datos recolectados de las muestras de río Molino y río Ejido

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de adsorción

Figura 2. Mecanismos involucrados en la adsorción del ion metálico utilizando subproductos agroindustriales.

Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción consideradas por la IUPAC

Figura 4. Isotermas de adsorción de (A) Zn(II) y (B) Hg(II) a diferentes temperaturas, utilizando cascarilla de arroz como bioadsorbente.

Figura 5. Zona de producción de plátano en Colombia (2019)

Figura 6. Partes de la platanera.

Figura 7. Estructura de la lignocelulosa.

Figura 8. A) Señal aplicada en la técnica de onda cuadrada en análisis electroquímico.

B) Comparación de voltamperogramas a partir de los diferentes modos de aplicación de potencial.

Figura 9. Cuantificación simultánea por adición estándar de iones metálicos (Zn, Cd, Pb y Cu) por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto (BiFE) (tampón acético/acetato pH 5).

Figura 10. Celda polarográfica. A) electrodo de referencia Ag/AgCl, B) electrodo de trabajo, gota de mercurio, C) electrodo auxiliar de Pt, D) potenciostato.

Figura 11. Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos de la preparación de curvas de calibración por adición estándar de Cd y Pb a partir de técnica polarográfica.

Figura 12. Gráfica respuesta lineal de corriente vs concentración ($\mu\text{g/L}$) para Cd.

Figura 13. Gráfica respuesta lineal de corriente vs concentración ($\mu\text{g/L}$) para Pb.

Figura 14. Voltamperogramas de onda cuadrada de curvas de calibración por adición estándar (*Figuras 12 y 13*) obtenidos a partir de técnica polarográfica (redisolución anódica)

Figura 15. Diseño experimental de remoción de Cd utilizando el MTA.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (cantidad de adsorbente = 1,0 g)

Figura 16. Diseño experimental de remoción de Pb utilizando el MTA.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (pH = 5,0)

Figura 17. Diseño experimental de remoción de Cd utilizando el MTB.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (Cantidad de adsorbente = 0,5 g)

Figura 18. Diseño experimental de remoción de Pb utilizando el MTB.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (Tiempo de contacto = 45,0 min)

Figura 19. Comparación de la señal de corriente obtenida después de la adsorción de Cd (0,35 mg/L) y Pb (9,0 mg/L) sometido al MST frente a la señal de corriente inicial del estándar.

Figura 20. Graficas de las variables principales para el porcentaje de remoción de

A) Cd y B) Pb utilizando el MST

Figura 21. Diagrama de Pareto para la MST en la remoción de A) Cd y B) Pb

Figura 22. Diagrama de Interacción para la MST en la remoción de A) Cd y B) Pb

Figura 23: Diagrama de la Superficie de Respuesta Estimada para A) Cd y B) Pb

Figura 24. Isotermas de adsorción a 22 °C de Cd y Pb en MST (condiciones: pH: 5,0, cantidad de adsorbente: 1,2 g, tiempo de contacto: 15 min, volumen de solución: 10 mL)

Figura 25. Termograma de descomposición de las muestras MTA, MTB y MTS obtenidos por ATG

Figura 26. Espectros IR (KBr) para el MST, MTA, MTB.

Figura 27. Espectros IR (KBr) superpuestas del MTB, MTA y MST

Figura 28. Comparación de espectros IR del MST antes y después del contacto con los iones de metales Cd²⁺ y Pb²⁺

Figura 29. Micrografías MEB del MST. Se destacan 4 formas de aglomerados dentro del MST. A) Interior del aglomerado. B) Aglomerado y parte externa rugosa. C) Aglomerado y parte externa lisa. D) Aglomerado y combinación parte externa y rugosa.

Figura 30. Micrografías MEB. A) Apariencia general de las micrografías con diversidad de aglomeraciones. Recuadro rojo: gránulos de mayor tamaño y apariencia lisa. B) Ampliación del recuadro azul: inclusión de gránulos lisos en una aglomeración.

Figura 31. Zonas de análisis por dispersión de energía de rayos X del MST

Figura 32. Fotografía de la solubilidad del MST en los solventes empleados.

Figura 33. Voltamperogramas para de MR1 y MR2 utilizando 5 mL de cada muestra para metales disponibles.

Figura 34. Voltamperograma para el blanco de muestra para MR1 y MR2

Figura 35. Voltamperogramas para de MR1 y MR2 utilizando 5 mL de cada muestra para metales totales.

LISTADO DE ACRÓNIMOS

ADN: ácido desoxirribonucleico
ASV: voltamperometría de redisolución anódica
Ag: plata
Ag/AgCl: plata-cloruro de plata
ANOVA: análisis de varianza
As: arsénico
ATR: reflectancia totalmente atenuada
BiFE: electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto
CAUP: herbario de la universidad del Cauca
Cd: cadmio
Co: cobalto
CO: monóxido de carbono
CO₂: dióxido de carbono
Cr: cromo
CRC: corporación autónoma regional del Cauca
Cu: cobre
CV: coeficiente de variación
DER: Desviación estándar relativa
EDX: espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
EPA: Agencia de Protección Ambiental
FAO: organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura
Flama AAS: espectrómetro de absorción atómica de llama
GF-AAS: espectroscopía de absorción atómica en horno de grafito
Hg: mercurio
HNO₃: ácido nítrico
H₃PO₄: ácido fosfórico
ICP-MS: espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ICP-OES: espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
INCAR: instituto nacional del carbón
IR-TF: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
IUPAC: unión internacional de química pura y aplicada
KBr: bromuro de potasio
LDDE: límites de detección experimental
MEB: microscopía electrónica de barrido
MR1: río Molino
MR2: río Ejido
MST: material sin tratamiento
MTA: material con tratamiento ácido
MTB: material con tratamiento básico
Ni: níquel
NaOH: hidróxido de sodio
N₂: gas de nitrógeno
OMS: organización mundial de la salud
pH: potencial de hidrógeno
Pb: plomo

SA: sitio activo

Sn: estaño

SWV: voltamperometría de onda cuadrada

TGA: análisis termogravimétrico

Zn: zinc

LISTADO DE SÍMBOLOS

b : Intercepto de la curva en el eje y

m : Pendiente de la curva

r : Coeficiente de correlación

r^2 : Coeficiente de regresión

s : Desviación estándar

\bar{X} : Valor promedio

μ : Incertidumbre

α : Nivel de significancia (0,05)

K_p : Coeficiente de sorción

gl : Grados de libertad

H_0 : Hipótesis nula

H_a : Hipótesis alterna

p : Valor de probabilidad estadístico

RESUMEN

La contaminación por metales pesados es un problema que afecta a los ambientes acuáticos y terrestres, por lo que la comunidad científica propone un método de bajo costo, altamente eficiente y sin formación de contaminantes secundarios, denominado bioadsorción. Se estudió la eficiencia de remoción de Cd y Pb utilizando la cáscara de plátano *Musa x paradisiaca* L. como material bioadsorbente. Se realizó una hidrólisis ácida y básica a la harina de la cáscara de plátano, obteniendo 3 tipos de material, MST (*material sin tratamiento*), MTA (*material con tratamiento ácido*) y MTB (*material con tratamiento básico*), que fueron aplicados a las condiciones dadas por el diseño experimental factorial 2^k con $k=3$, siendo la variable respuesta el porcentaje de remoción de cadmio y plomo en muestras acuosas. Se empleó la técnica electroquímica polarográfica por onda cuadrada para evaluar los niveles de los metales contaminantes después de cada tratamiento. Se obtuvo remociones satisfactorias con los 3 materiales para los dos metales, siendo el de máxima eficiencia de remoción el MST. El MST presentó una isoterma de adsorción de carácter lineal para ambos metales en el rango de concentración 0,35 – 20,0 mg/L para Cd y 9,0 – 200,0 mg/L para Pb. Se determinaron los niveles de concentración de Cd y Pb en muestras de río (MR1 y MR2), presentando valores por debajo del límite de detección experimental (LDDE), 1,28 $\mu\text{g/L}$ y 1,86 $\mu\text{g/L}$. respectivamente.

1. Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) [1] y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) [2], reconocen la vulnerabilidad del recurso hídrico en lugares donde persiste la contaminación por metales pesados, así como el impacto negativo de las actividades antropogénicas. Los metales pesados son especies químicas no degradables, por tanto, se consideran contaminantes estables y persistentes al ser depositados al medio ambiente. Esto ocasiona alteraciones en los diferentes ecosistemas e incrementa su solubilidad llegando a reducir la calidad de vida de los seres vivos [3].

Los metales, como el plomo (Pb) y el cadmio (Cd), deben su toxicidad a la fuerte afinidad de sus cationes por el azufre, así como hacia los grupos sulfhidrilo, -SH, los cuales están presentes comúnmente en las enzimas que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas [4]. El Pb en el organismo humano puede causar lesiones al sistema urinario, nervioso, reproductor e inmunológico (EPA, 2019) [5], y el Cd puede acumularse en los riñones, donde afecta el mecanismo de filtración causando la excreción de proteínas esenciales y azúcares del cuerpo y el consecuente daño de los riñones, también altera al sistema nervioso central, inmune, y posible deterioro en el ADN o desarrollo de cáncer [6]. Frente a esta problemática se han implementado diferentes métodos para la eliminación de metales pesados del agua, como por ejemplo la precipitación, reducción electroquímica, intercambio de iones, ósmosis inversa, adsorción o extracción con solventes y filtración con membrana [7]. Sin embargo, la instalación y puesta en marcha de la mayoría de los procesos de tratamiento requiere de una elevada inversión económica. Es por ello, que en las últimas décadas se ha dado curso en la creación e implementación de nuevas tecnologías, económicamente viables y fácilmente asequibles, donde los bioadsorbentes se han visto como buenos candidatos a dicha problemática. Aun así, son materiales que hoy en día se encuentran en proceso de estudio, dado los diferentes parámetros que influyen en el proceso de adsorción de los metales [7].

El presente trabajo de investigación abordó el estudio de la adsorción de los metales cadmio y plomo empleando un residuo comúnmente desechado como la cáscara de plátano en muestras de agua. El material estudiado presentó propiedades de adsorción y alta eficiencia de remoción sobre los metales, potencializando su aprovechamiento como material bioadsorbente.

2. Planteamiento del problema

En Colombia, la producción de plátano es alta siendo uno de los cultivos más sembrados (455.290 ha) y que compiten con la del café, el cual, es mayor en el país y de aproximadamente 844.774 ha, generando así, cantidades considerables de residuos orgánicos [8]. Según el Ministerio de Desarrollo Económico, los residuos sólidos urbanos que incluyen los orgánicos alcanzan el 55% de la producción per cápita y su disposición indiscriminada en rellenos sanitarios se traduce en pérdida de nutrientes y contaminación ambiental, otros se incineran, o se arrojan a los arroyos y ríos, contribuyendo aún más al deterioro del ecosistema [9].

Por otro parte, otra causa de la contaminación del ecosistema se debe a la presencia de metales pesados, que afectan en gran manera los recursos hídricos y ambientales generando problemas graves de salud en el ser humano y los animales. Por lo cual, se opta por encontrar una manera de aprovechar residuos agroindustriales para la extracción de metales pesados mediante procesos de adsorción. Investigaciones sobre el uso de residuos de cáscaras de frutas, por ejemplo, de manzana, reportan un potencial floculante para la extracción de metales pesados, obteniéndose, para una concentración de 0,2 mg/L de plomo una eficiencia de remoción de 86,93% [10]. Otro estudio reporta que 1 g de cáscara de plátano puede alcanzar una adsorción máxima de Cd y de Pb de 5,71 mg y 2,18 mg, respectivamente [11].

A pesar que una de las tecnologías más usadas en Colombia para el aprovechamiento de residuos agrícolas ha sido el compostaje, muy poco se consideran para la descontaminación de fuentes hídricas. Aunque existen otros métodos utilizados para la eliminación o extracción de metales pesados, (precipitación química, coagulación con cal, intercambio de iones, ósmosis inversa y la extracción por solventes), estas suelen ser costosas y no amigables con el ambiente, en comparación con la adsorción. Debido a que los adsorbentes de origen agrícola contienen grupos poliméricos como celulosa, hemicelulosa, pectina, lignina y proteínas que actúan como centros activos para la captación de metales, se opta por aprovechar los residuos de las cáscaras de plátano como base y materia prima en este proyecto para evaluar la eficiencia de remoción de metales pesados como cadmio y plomo, considerando factores como el pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto con la muestra acuosa en el proceso de bioadsorción. Así mismo, concientizar a la comunidad con el reciclado de la cáscara de plátano para ser aplicada en la descontaminación de fuentes hídricas en el Departamento del Cauca.

3. Justificación

En la actualidad, se ha venido confrontando la contaminación de las diversas fuentes hídricas y a nivel departamental, la del río Cauca, teniendo en cuenta para este último, que su recorrido por las diferentes poblaciones es un factor que favorece la presencia de agentes contaminantes, debido a prácticas como el desecho de aguas residuales o presencia de metales pesados provenientes de la minería, causando su deterioro y aumentando su grado su contaminación.

La contaminación por metales pesados es un problema que afecta a los ambientes acuáticos y terrestres, y cuya principal fuente son las actividades humanas. Entre los factores contaminante de las fuentes hídricas están la minería, la erosión, los cultivos ilícitos y los lixiviados superficiales y subterráneos. Esto se ha constituido en una de las principales causas de deterioro de los ecosistemas acuáticos, incrementando los riesgos en el detrimento de la salud de los animales y los humanos que se relacionan con ellos. Diferentes estudios han reportado la presencia de metales como cobre, zinc, plomo, cadmio, hierro, manganeso y mercurio, en agua, sedimentos y especies de peces [12][13][14]. Algunos de estos metales están asociados con ciertos tipos de cáncer [15], enfermedades del sistema nervioso central, endocrino y reproductivo [16], malformaciones congénitas, enfermedades renales [17], entre otras.

En diferentes partes de Colombia es frecuente encontrar reportes de metales contaminantes asociados a la industria, actividad agrícola y la minería, entre ellos, mercurio en fuentes de agua en el departamento del Meta y Boyacá; cianuro y mercurio por explotación minera de oro en el noreste y bajo Cauca antioqueño y aguas contaminadas con plomo y mercurio en Chocó. En el norte del departamento del Cauca, el incremento de la minería ilegal ha generado bioacumulación de los metales cadmio, mercurio y plomo en peces, además, de la contaminación generada en los grandes centros urbanos [17]. Cabe destacar, que el departamento del Cauca, al poseer uno de los efluentes más importantes de Colombia, el río Cauca, puede verse afectado por la recepción de estos metales, y, asimismo, de desechos sólidos y aguas residuales.

En contraste a esta problemática, y aprovechando que en la agricultura del Cauca hay presencia de cultivos como, la caña de azúcar, maíz, fique y plátano, entre otros (Ministerio de Educación, agropecuario Cauca, s.f) [18], se visiona reutilizar, particularmente, residuos agrícolas de la cáscara de plátano que favorezcan la descontaminación de aguas mediante la extracción de metales pesados, a través de procesos de adsorción, de esta forma la investigación aquí adelantada servirá de base para proyectar el uso de estos materiales a las comunidades con problemas de calidad en el recurso hídrico.

4. Marco teórico y estado del arte

4.1. Adsorción

En el blog del Instituto Nacional del Carbón (INCAR) se define la adsorción como el proceso por el que una especie química (adsorbato) presente, inicialmente en una fase fluida, se concentra en la interfase que la separa de otra de igual o superior grado de ordenación (adsorbente) [19].

En una masa de material sólido o líquido, todos los enlaces del interior entre los átomos que lo constituyen se encuentran energéticamente estables, pero en su superficie aparece una discontinuidad en esos enlaces, provocando una mayor interacción con las especies químicas presentes en sus alrededores. Por este motivo se produce el fenómeno de la adsorción.

El enlace que une los átomos de la sustancia con menor grado de ordenación con el material de mayor grado de ordenación depende de ambos materiales. Según este enlace, pueden darse dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción (ver Figura 1). La fisisorción o adsorción física tiene lugar mediante interacciones denominadas fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión London, que dan lugar a una atracción débil entre el adsorbato y el adsorbente. Por su parte, la quimisorción tiene lugar mediante enlaces químicos, dando lugar a fuerzas de interacción mayores [19].

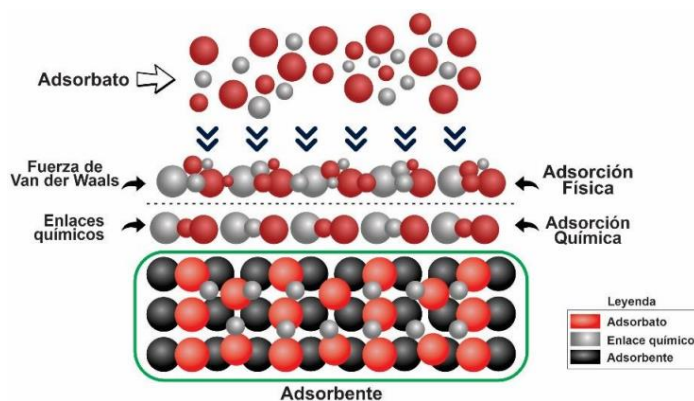


Figura 1. Tipos de adsorción.

Fuente: [20]

Existe una gran variedad de materiales adsorbentes, bien sea de origen sintético (carbón activado) o de origen natural (sílice, zeolita, perlita, asbestos, bauxita etc.) [21]. Por la alta capacidad de adsorción de materia orgánica, el carbono activado es el material adsorbente mayormente utilizado, por lo que es considerado un adsorbente convencional. Sin embargo, su alto costo de producción limita la aplicación en el tratamiento de aguas residuales, como también su dificultad de regeneración por la fuerte retención que hace, siendo estos algunos de los aspectos que impiden la aplicación de dicho material a gran escala [22]. Por consiguiente, la comunidad científica ha propuesto un material adsorbente a partir de la biomasa residual como alternativa sustentable por su bajo costo de operación, alta eficiencia, reutilización del material, tiempo de operación corto y sobre todo por la degradabilidad de los materiales naturales [23].

4.1.1. Bioadsorbentes

Se conoce como *bioadsorbente* al material proveniente de la flora microbiana, algas, plantas, productos agroindustriales o algunos biopolímeros, capaces de retener contaminantes iónicos. Entre todos los bioadsorbentes, aquellos que provienen de los subproductos agroindustriales han demostrado ser los mejores candidatos para la remoción de metales pesados. En la Tabla 1, se exponen algunos de residuos agroindustriales utilizados en los últimos años, como material bioadsorbente de diferentes metales.

Tabla 1. Capacidad máxima de adsorción para distintos subproductos agroindustriales [7].

Biomasa	Adsorbato	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)	Año
Bagazo de agave	Cd(II), Pb(II) y Zn(II)	13,27; 35,60; 7,84	2013
Cáscara de Kiwi	Cd(II), Zn(II), Cr(VI)	470; 280; 375	2016
Cáscara de mandarina	Cd(II), Zn(II), Cr(VI)	450; 260; 350	2016
	Pb(II)	112,1	2008
	Hg(II)	19,01	2013
Cáscara de plátano	Cd(II), Zn(II), Cr(VI)	195; 125; 240	2016
	Cd(II), Pb(II)	5,71; 2,18	2010
Vástago de trigo	Cd(II)	11,6	2009
Cáscara de coco	Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II)	37,78; 54,62; 17,08; 41,36; 16,34	2010
Hueso de olivo	Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II)	7,73; 9,261; 2,027; 2,13	2006
Paja de arroz	Cd(II)	13,84	2012
	Hg(II)	22,06	2009
Cáscara de arroz	Cu(II)	2,95	2008
	Cr(VI)	8,5	2009
Césped de jardín	Pb(II)	58,34	2012
Mazorca de maíz	Pb(II)	16,22	2010
Aserrín	Pb(II), Ni(II)	15,9; 3,29	2007
	Zn(II), Cu(II)	0,96; 6,88	2007
Cáscara de melón	Pb(II)	167,8	2013
Cáscara de ajo	Pb(II)	51,73	2014
Cáscara de mango	Zn(II), Cu(II), Ni(II)	28,21; 46,09; 39,75	2009
Cáscara de lenteja	Cu(II)	9,59	2008
Paja de cebada	Cu(II)	4,64	2012
Paja de avena	Cu(II)	17,42	2008
Cáscara de papa	Cu(II)	0,3877	2008
Cáscara de naranja	Cu(II)	50,94	2009
Cáscara de toronja	Ni(II)	46,13	2013
Bagazo de caña de azúcar	Ni(II)	2,0	2012
	Hg(II)	35,71	2013
Cáscara de granada	Ni(II)	52	2010

Las características o composición química y biológica de los subproductos agroindustriales dependen del proceso de transformación y de la materia prima utilizada. Sin embargo, los componentes básicos de los subproductos incluyen hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples y almidón, que contienen una variedad de grupos funcionales con capacidad de adsorción potencial para metales pesados [24].

Los subproductos se utilizan en la bioadsorción de forma natural y modificada, en la forma natural, el material se lava, se tritura y se tamiza hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado y posteriormente se utiliza en pruebas de adsorción en modo batch o continuo. En la forma modificada, el material se trata previamente mediante técnicas de modificación, generalmente se deja en reposo en soluciones ácidas o básicas, con el objetivo de mejorar y reforzar el potencial del grupo funcional presente y, en consecuencia, aumentar el número de sitios activos para adsorber metales pesados [25].

4.1.2. Mecanismos de adsorción

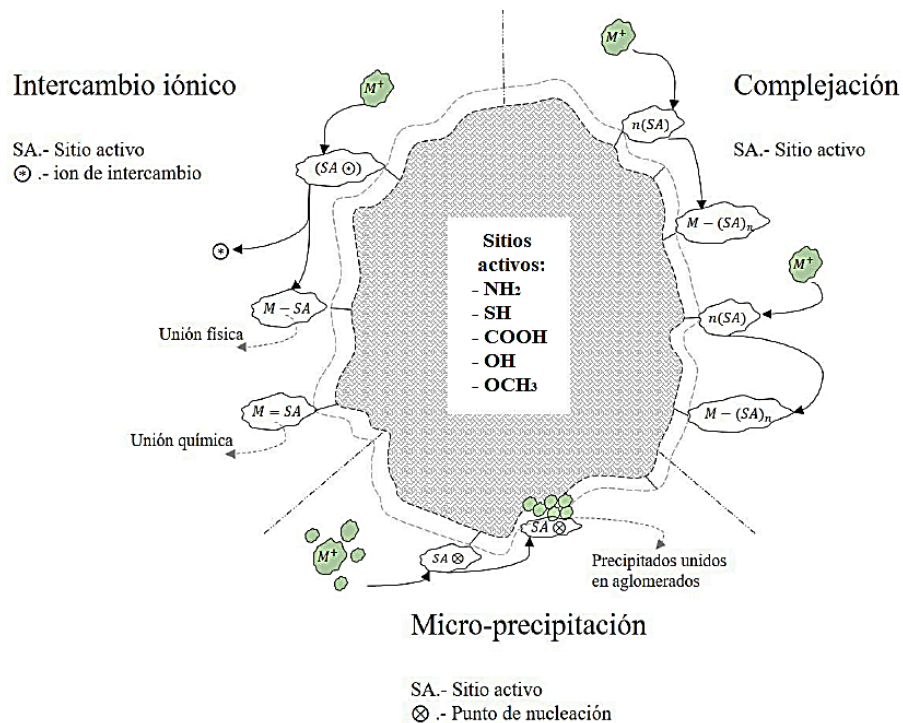


Figura 2. Mecanismos involucrados en la adsorción del ion metálico utilizando subproductos agroindustriales.

Fuente: [7].

La interacción entre el bioadsorbente con los iones de metales pesados es compleja, dado a la intervención de tres posibles mecanismos: complejación, micro-precipitación e intercambio iónico (ver Figura 2). La complejación se da por la formación de una macromolécula en la superficie del bioadsorbente mediante interacción entre el metal y grupos activos como el carboxilo, amino, tiol, hidroxilo, fosfato e hidroxicarboxilo [26]. Por otro lado, la micro-precipitación es el resultado entre la reacción de los iones metálicos y

los compuestos que se encuentran en la superficie [27], contribuyendo en la eficiencia de remoción, dado que el metal es recogido por la fase sólida y así inmovilizado y separado de la solución. Por último, el intercambio iónico se lleva a cabo bien sea por una unión física (fuerzas electrostáticas o de London-Van der Waals) o incluso química (iónica o covalente) [28].

4.1.3. Factores que influyen en la adsorción

Existen diversos factores que afectan el proceso de adsorción en los materiales bioadsorbentes, dado que este depende de la naturaleza de la sustancia a eliminar, de las características del adsorbente y de las condiciones experimentales, las cuales son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el adsorbente. A continuación, se describen los principales factores que afectan el proceso de adsorción:

Composición química del bioadsorbente: El tipo de grupos funcionales superficiales suelen ser los responsables de los sitios de adsorción en un sólido, que determinan la existencia de mayor o menor afinidad del adsorbente (biomasa) por el adsorbato (metales pesados) [29].

Efecto del pH: El control del pH en las soluciones acuosas es importante porque afecta tanto la configuración de los sitios activos de intercambio iónico como el estado iónico del sorbato en la solución. A pH bajo, la concentración de protones es alta y los sitios de intercambio iónico se protonan, impidiendo la sorción de los iones de interés. Por otro lado, a pH básico los cationes metálicos reaccionan con los iones de hidróxido y precipitan como hidróxido metálico.

Concentración de metal pesado: La eficiencia del adsorbente aumenta a medida que aumenta la concentración del metal hasta una concentración constante, hecho que se atribuye a que la superficie disponible del material se vuelve más pequeña a medida que los iones metálicos interactúan en la superficie del bioadsorbente. Cuando la concentración del metal es suficientemente grande, la superficie del adsorbente se satura generando una disminución en su eficiencia e incluso provocando la desorción de los iones metálicos [30].

Cantidad del bioadsorbente: La bioadsorción tiene lugar fundamentalmente en poros del bioadsorbente o sobre su superficie en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (metal pesado) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen del adsorbente, y por consiguiente, al área superficial debido a una partícula mucho más pequeña. Entre mayor sea el área de superficie externa se incrementará la cantidad de sitios activos para la bioadsorción [30].

Tiempo de equilibrio: El tiempo de equilibrio ocurre cuando se genera la saturación del bioadsorbente. Se ha determinado que el mecanismo de retención ocurre inicialmente con la migración del adsorbato desde la solución a la superficie del adsorbente, seguido por un proceso de difusión para finalizar con la fijación en el sitio activo [31].

4.1.4. Isotherma 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 en equilibrio [32]. Con muy pocas excepciones, las isotermas de adsorción pueden clasificarse en seis tipos, consideradas por la IUPAC [33] para el análisis de los fenómenos de adsorción (Figura 3).

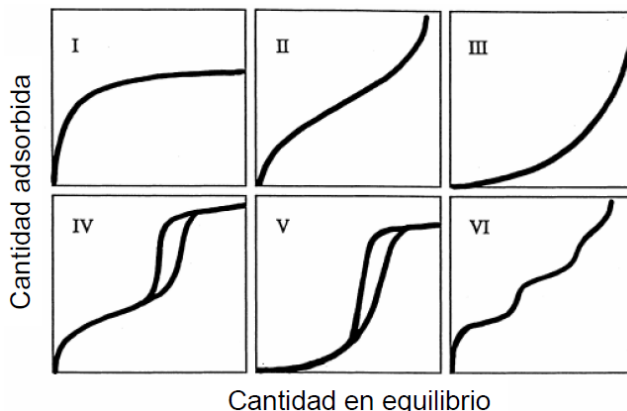


Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción consideradas por la IUPAC.
Fuente: [33].

Las isotermas de adsorción son una gran herramienta para determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen, tamaño de poro, la energía de adsorción y área superficial específica. Las isotermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas entre el adsorbato y adsorbente [34]. La capacidad de sorción estática de un sistema sólido-líquido puede estimarse experimentalmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde: q_e – capacidad de sorción estática (mg/g)
 C_0 – concentración inicial (mg/L)
 C_e – concentración de equilibrio (mg/L)
 V – volumen del sistema (L)
 m – masa del sorbente (g)

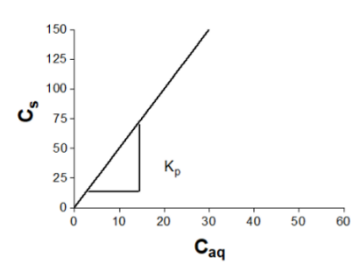
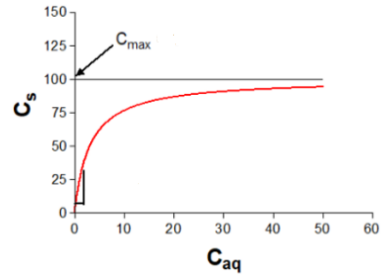
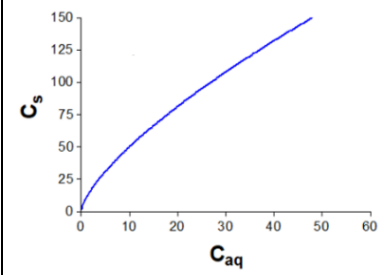
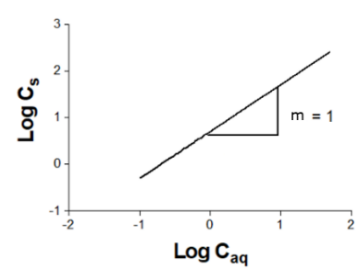
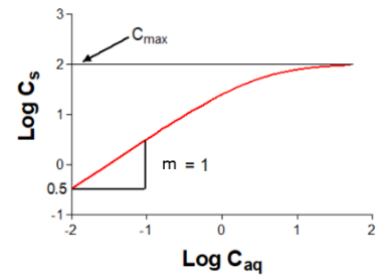
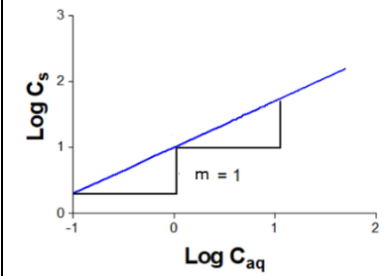
Otra forma de expresar la isoterma de adsorción es en función al porcentaje de remoción del analito de estudio, mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

Los modelos más utilizados para describir los mecanismos de adsorción son: lineal, Langmuir y Freundlich. En la Tabla 2 se expone una breve descripción de los diferentes modelos.

En la gran mayoría de estudios de bioadsorbentes se estima la elaboración de isothermas de adsorción, con el fin de evaluar la eficiencia del material por retener al analito de interés. Se tiene como ejemplo el estudio realizado por El-Shafey (2010) [35], donde se utiliza la cascarilla de arroz pretratada con ácido sulfúrico para la remoción de Zn(II) y Hg(II), y se plantea el estudio de isothermas de adsorción a diferentes temperaturas, obteniendo mejores resultados a 45°C (Figura 4).

Tabla 2: Comportamiento de diferentes modelos de mecanismos de adsorción

Lineal	Langmuir	Freundlich
<p>K_p – coeficiente de sorción</p> $C_s = K_p \cdot C_{aq}$ $\text{Log } C_s = \text{Log}(C_{aq}) + \text{Log}(K_p)$	<p>b – constante de energía de enlace</p> <p>C_{max} – Capacidad max de sorción</p> $C_s = \frac{b \cdot C_{max} \cdot C_{aq}}{1 + b \cdot C_{aq}}$	<p>K_F – coeficiente de Freundlich</p> <p>n – exponente de Freundlich</p> $C_s = K_F \cdot C_{aq}^n$ $\text{Log } C_s = n \cdot \text{Log}(C_{aq}) + \text{Log}(K_F)$
		
		

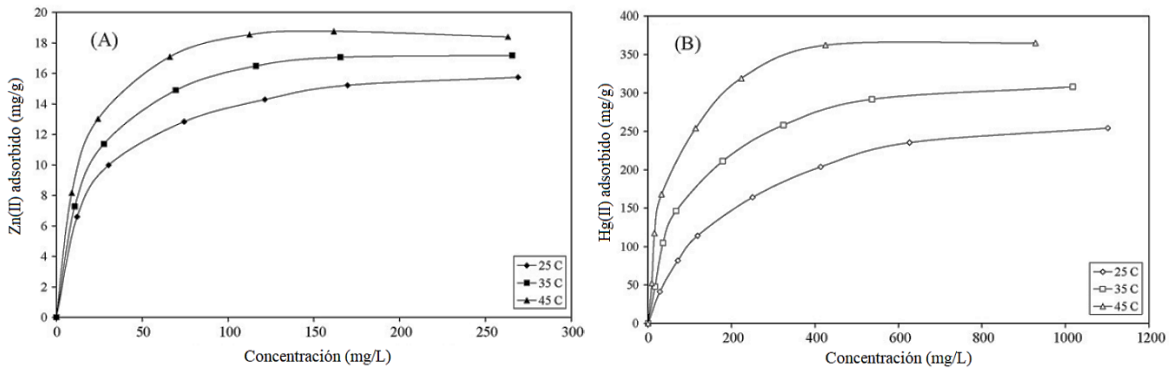


Figura 4. Isothermas de adsorción de (A) Zn(II) y (B) Hg(II) a diferentes temperaturas, utilizando cascarilla de arroz como bioadsorbente.

Fuente: [35].

4.2. Plátano (*Musa x paradisiaca* L.)

El plátano es una planta herbácea del género *Musa*, familia Musaceae. Los cruces interespecíficos entre *M. acuminata* y *M. balbisiana* se refieren a los plátanos de cocina denominados como *M. paradisiaca* [36]. Colombia se destacó en el 2019 ocupando el cuarto lugar en producción, rendimiento y área sembrada en plátano a nivel mundial, con un rendimiento promedio de 10,6 Ton/ha, y el tercero de mayor exportación en el mercado internacional, con 113.874 toneladas enviadas; por tanto, el plátano es reconocido como un producto transcendental (Figura 5) para el sector agrícola en Colombia (Ministerio de Agricultura de Colombia, 2020) [8].

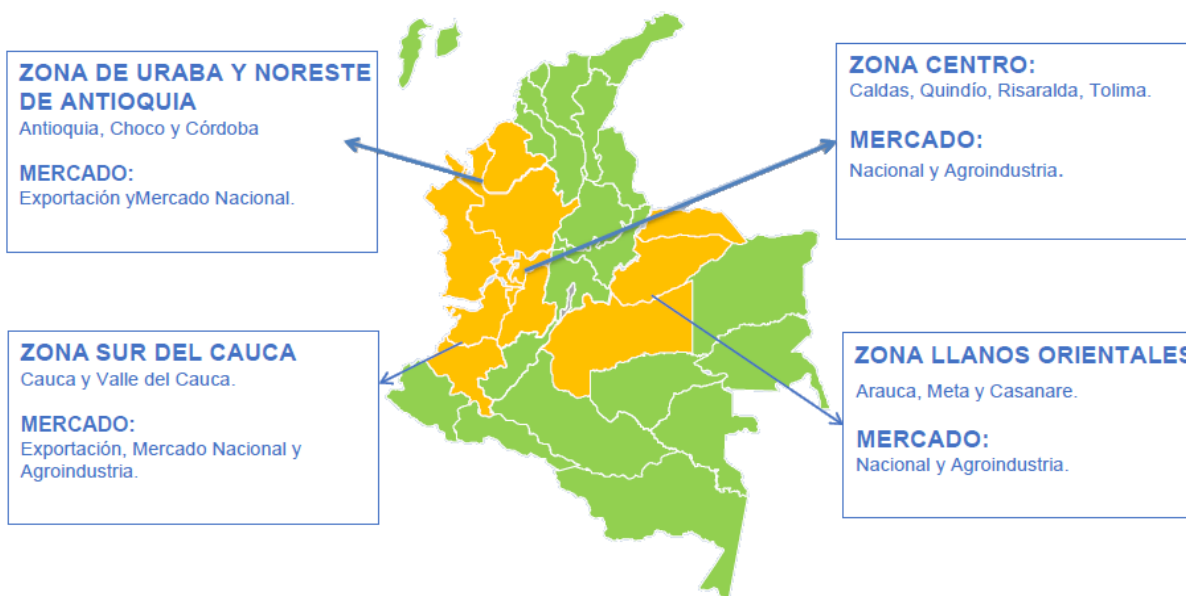


Figura 5. Zona de producción de plátano en Colombia (2020).
Fuente:[8].

4.2.1. Cáscara de plátano

La planta de plátano es un recurso natural que no es explotado eficientemente por el cultivador. En la cosecha se generan cerca del 95% de residuos vegetales, y por lo general, sólo se utiliza el fruto para la comercialización y consumo, mientras que las demás partes de la planta (ver Figura 6) como el raquis, el pseudotallo y la cáscara del plátano no son aprovechados generando así, gran cantidad de desechos [37].

La cascara del plátano representa del 35 al 40% del peso del fruto, desecho que al ser liberado al medio ambiente incluye peligros de contaminación no solo por una considerable demanda de oxígeno por descomposición biológica, sino también por riesgos adicionales causados por la presencia de altas cantidades de sustancias como lo es el potasio, provocando un desequilibrio en el ecosistema [38]. Esto suele suceder, en la cosecha del racimo, debido a que solo se está utilizando del 20 al 30% de su biomasa [39], quedando de un 70 a 80% por utilizar, lo que ha generado una de las principales problemáticas

ambientales, puesto que en la mayoría de los casos son incinerados o vertidos a los cauces receptores sin tratamiento previo, contribuyendo a la degradación del ecosistema; aunque, algunos productores y consumidores aprovechan los residuos en la plantación en forma de abono verde y alimentación animal [39].

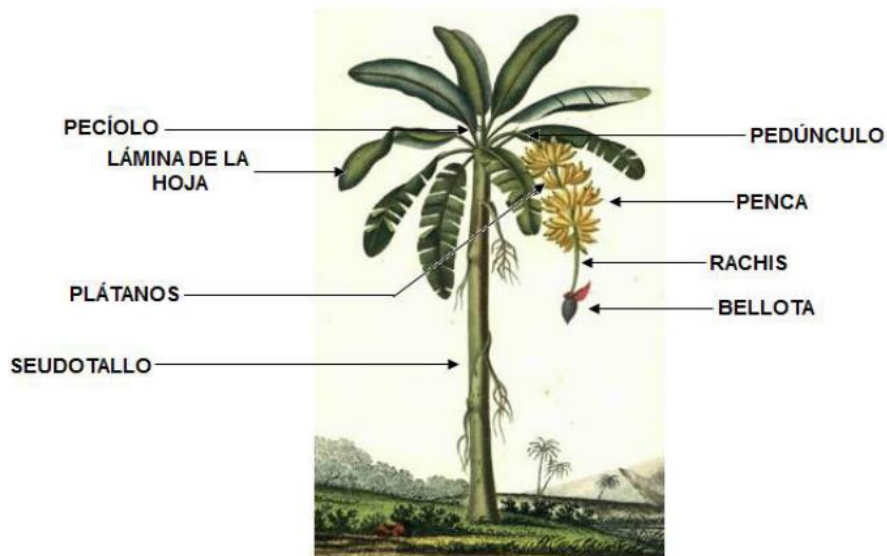


Figura 6. Partes de la platanera.
Fuente: [40].

Actualmente, la biomasa se puede utilizar directamente o mediante la conversión de un producto intermedio. Con el fin de potencializar y valorizar este residuo se han propuesto alternativas desde distintos sectores, como en la industria alimentaria para la extracción de almidón [41] o en la elaboración de materiales plásticos biodegradables como una alternativa ecológica [42]. Entre otros esfuerzos para utilizar la cáscara se han obtenido proteínas, metanol, etanol, pectinas y enzimas [40].

4.2.2. Naturaleza química de la cáscara de plátano

La cáscara de plátano es un material lignocelulósico (Ver Figura 7), con un promedio del 12% de fibra cruda, siendo la lignina su componente mayoritario (60%), seguido de la celulosa (25%) y finalmente la hemicelulosa (15%) [19]. La lignina es el componente clave en el proceso de adsorción, siendo parte integral de la matriz lignocelulósica que le confiere resistencia mecánica para su utilización como material adsorbente, además, la lignina contiene una gran variedad de grupos funcionales como: grupos hidroxilo alifáticos y fenólicos, grupos metoxilo y grupo carbonilo, que pueden tener la capacidad de unirse a iones metálicos mediante la donación del par de electrones del oxígeno y formar complejos estables [25]. La estructura química de la cáscara de plátano presenta cavidades y poros que permiten el atrapamiento de moléculas pequeñas, como los metales [43], o incluso moléculas complejas como lo son los colorantes [44].

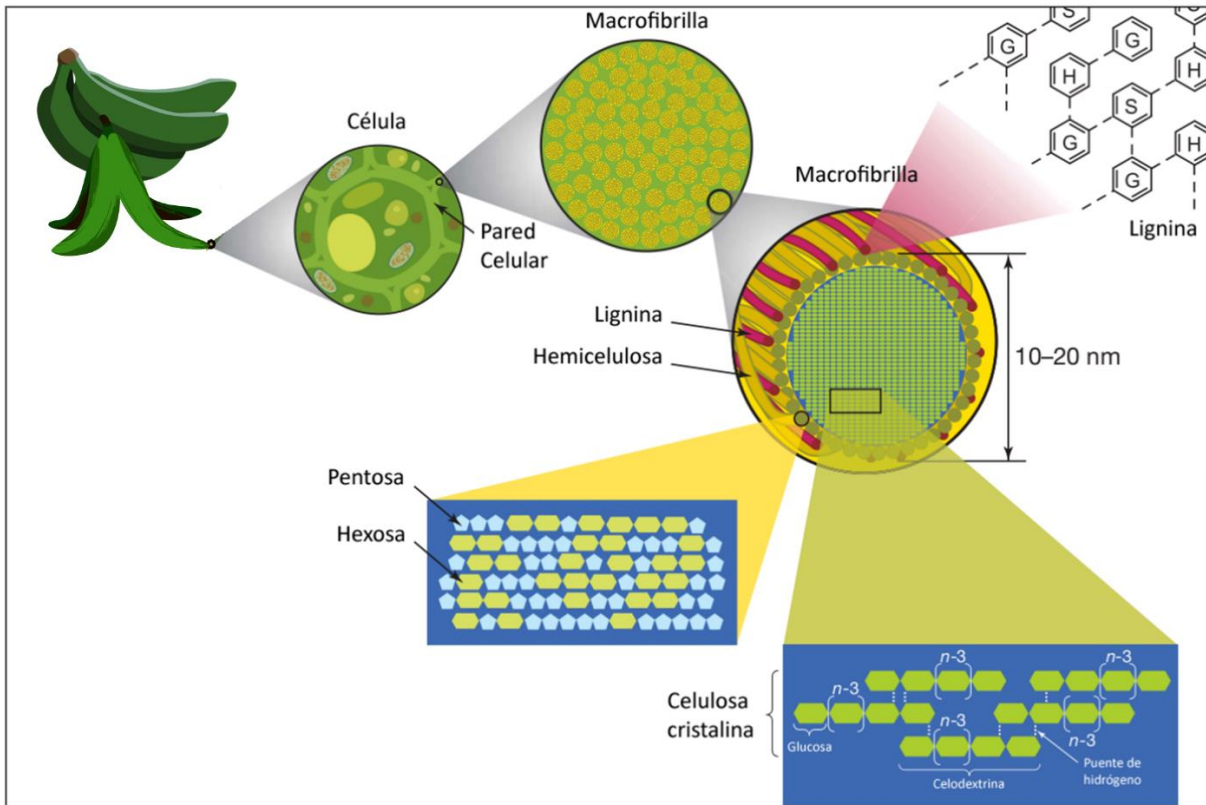


Figura 7. Estructura de la lignocelulosa. La celulosa, la hemicelulosa y la lignina conforman las microfibrillas, organizadas en macrofibras que regulan la estabilidad de la pared celular.
Fuente: [45].

4.3. Metales pesados

El término “metal pesado”, a pesar de ser ampliamente utilizado en el ámbito científico, no tiene una base científica rigurosa o una definición química. Aunque muchos de los elementos que se enlistan en el término “metal pesado” tienen una gravedad específica mayor que cinco, existen diversas excepciones a esta regla. Estrictamente, y desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio [46].

Además, este término nunca ha sido definido por ningún organismo autorizado como la IUPAC (*Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*). Según, la IUPAC [47], (J.H. Duffus, presidente de la División de química y salud humana, sección de química clínica, comisión de toxicología) en recopilación acerca de definir el significado de “metales pesados”, menciona que “no se puede encontrar ninguna relación entre la gravedad específica como se viene empleando con los diversos conceptos fisicoquímicos que se han utilizado para definir los “metales pesados” y la toxicidad o ecotoxicidad atribuida a estos metales. Por lo cual, se sugiere, como tal, una clasificación que permita la interpretación de la base bioquímica de la toxicidad. También que proporcione una base racional para determinar qué especies o compuestos iónicos metálicos probablemente sean más tóxicos”.

4.3.1. Toxicidad de metales pesados

El grado de toxicidad de los metales pesados se evalúa según su grado de disponibilidad ante los organismos, es decir, aquellos que se encuentran solubles o adsorbidos en los sitios de intercambio. Se entiende por disponibilidad a la cantidad de un elemento que puede ser adsorbido por un organismo, y ésta se relaciona con las condiciones fisicoquímicas del ambiente y, por lo tanto, la concentración disponible para un organismo [48].

Metales pesados como cadmio (Cd), mercurio (Hg), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn), zinc (Zn), plata (Ag) entre otros, son catalogados como “muy tóxicos” dado a su relativa disponibilidad frente a otros metales. Además, constituyen un grave problema ambiental debido a su alta estabilidad química ante los procesos de biodegradación, por lo que los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica. Estos metales alcanzan niveles altos de toxicidad y se absorben muy eficientemente a través de las membranas biológicas por su elevada afinidad química por el grupo sulfhidrilo de las proteínas [49].

La acumulación de cadmio en el riñón e hígado depende de la intensidad, del tiempo de exposición y del estado óptimo de la función de excreción renal [50]. Se ha descrito también que las concentraciones renales de zinc se incrementan al aumentar las de cadmio, siendo limitada la capacidad de almacenamiento hasta 300 µg/kg [51]. Ciertos metales pesados, como cadmio, plomo y cromo, se acumulan en tejidos humanos, especialmente como riñón y pulmón, alterando sus funciones básicas y provocando efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal y enfisemas [49].

4.3.2. Fuentes de contaminación por metales pesados en los recursos hídricos

El aporte de los metales pesados al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen natural, que incluye el intemperismo de rocas [52] y actividad volcánica [53]. No obstante, la fuente de mayor impacto ambiental es de origen antropogénico (Ver Tabla 3), que se puede englobar en cinco categorías: las actividades industriales, agrícolas (pesticidas y herbicidas), disposición de residuos, minería y metalurgia [48].

Ante esta situación se han desarrollado y empleado métodos como alternativas de tratamiento de aguas residuales, tales como la precipitación química [54], intercambio de iones [55], electrodeposición [54], coagulación-floculación [56], flotación [57], filtración por membranas [58] y adsorción [59].

Tabla 3. Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados. [60]

Origen	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas		x	x			x	x	
Eléctrica y electrónica		x	x	x		x	x	x
Fertilizantes	x	x	x	x	x	x	x	x
Fotografía		x	x	x			x	
Fundiciones	x	x	x	x		x	x	x
Galvanizado, electro chapados		x	x	x		x	x	x
Minería	x	x	x	x	x	x	x	x
Motores de vehículos, chapados de aviones		x	x	x				x
Municiones y explosivos			x	x			x	
Papelería y similares			x	x		x	x	x
Pesticidas	x		x	x	x		x	x
Pigmentos, tintes, pinturas, tintas		x	x	x		x	x	x
Plásticos		x		x			x	x
Químicas, petroquímicas	x	x	x	x	x	x	x	x
Vitrocerámicas		x				x	x	

4.4. Técnicas voltamperométricas para el análisis de metales

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la que se aplica un barrido de potencial a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo. La intensidad de la corriente medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente. El sistema de análisis está constituido por una celda de tres electrodos (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo), y un electrolito soporte para fijar la fuerza iónica y eliminar la migración, por lo que la difusión y la convección son los modos de transporte de masa.

4.4.1. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)

La variación del potencial requiere un control estricto del potencial del electrodo de trabajo, siendo el potencióstato quien cumple dicha función. Existen diferentes formas de aplicar el barrido de potencial, entre ellos se encuentra el barrido lineal, escalera de potencial, pulso normal, pulso diferencial y onda cuadrada. De acuerdo a los parámetros de aplicación de la señal del potencial sobre la muestra en estudio, dependerá la corriente obtenida (Figura 8B).

La voltamperometría de onda cuadrada es una técnica en la cual se aplica pulsos de única amplitud, pero con una regresión de potencial menor al de partida (ver Figura 8A). Cada escalón de potencial se mantiene durante un tiempo que normalmente varía entre 50 a 200 ms, sin embargo, la medición de la corriente se realiza solamente durante los últimos 15 a 20 ms de duración del escalón, con el fin de desprestigiar la corriente de carga, asociada al instrumento. La respuesta obtenida consiste en un pico o señal gaussiana, el cual se genera al restar el valor de la corriente medida al finalizar el pulso del valor de la corriente medida

antes de aplicar el siguiente pulso. Esta diferencia de valores de corriente se grafica en función del potencial aplicado.

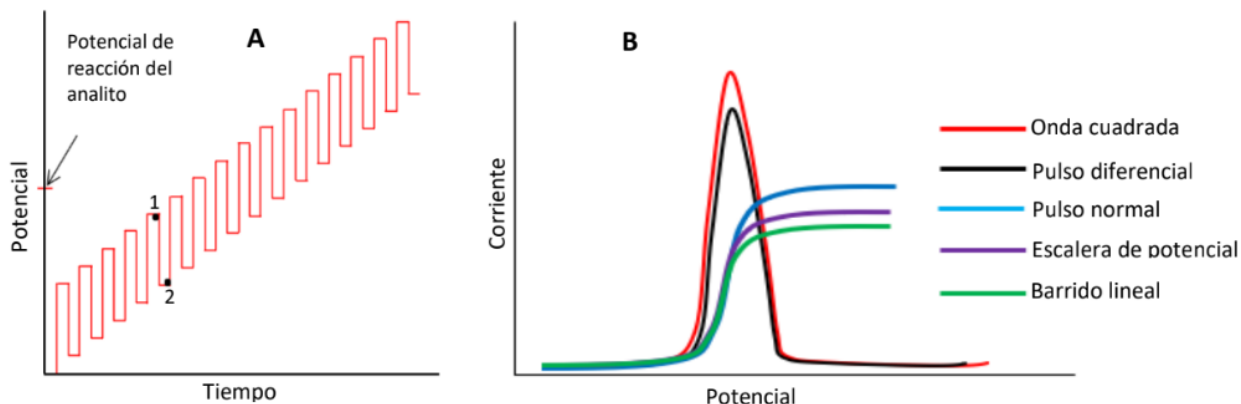


Figura 8. A) Señal aplicada en la técnica de onda cuadrada en análisis electroquímico.

B) Comparación de voltamperogramas a partir de los diferentes modos de aplicación de potencial.

Fuente: Notas de Electroquímica. Dr. Germán Cuervo, Universidad del Cauca

Teniendo en cuenta la diferencia de las respuestas de corriente entre los diferentes métodos de aplicación del potencial en análisis electroquímico, es de esperar que en la mayoría de análisis se prefieran los modos de onda cuadrada [61] y pulso diferencial [62], debido a que presentan la mayor sensibilidad y en consecuencia los menores límites de detección que se puedan alcanzar en este tipo de análisis. Esto se vio reflejado en el trabajo de Romero [61] al determinar Cd (II) mediante la técnica voltamperométrica, modificando un electrodo de carbón vítreo con película de bismuto, obteniendo un límite de detección de 116,8 $\mu\text{g/L}$ y un límite de cuantificación de 354,9 $\mu\text{g/L}$ para el método de barrido lineal, y de 1,70 y 5,17 $\mu\text{g/L}$ para el método de onda cuadrada. Aun así, también es común la cuantificación empleando los métodos de corriente muestreada como la escalera de potencial [63], pulso normal [64] y barrido lineal [61] en cuantificación.

4.4.2. Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

El nombre de la técnica de redisolución anódica se debe al proceso de concentrar los metales sobre el electrodo de trabajo mediante la reducción, actuando el electrodo como cátodo, y luego redissolverlos a la solución por una reacción de oxidación, donde el electrodo de trabajo actúa como ánodo. El mecanismo de acción se inicia cuando el ion metálico recibe una carga transferida desde el electrodo de trabajo, generando la reducción del metal a estado de oxidación cero, formando entonces una película delgada sobre el electrodo. Tras un periodo de equilibrio, se aplica un barrido de potencial, donde los metales son oxidados y expulsados a la solución a diferentes valores de potencial de reacción. La carga generada por la oxidación de las partículas de cierto metal fluye y es registrada por el potenciostato como un aumento en el valor de corriente. Así, cada oxidación produce un pico de corriente eléctrica (flujo de electrones) que permite obtener un voltamperograma (corriente eléctrica en función del potencial aplicado) donde la altura de cada pico es proporcional a la cantidad depositada de cada metal.

Dado que las medidas electroquímicas son sensibles al estado de oxidación de los analitos, dicha técnica nos permite realizar no sólo una determinación cuantitativa de los metales, sino además la especiación de éstos, aprovechando adecuadamente las diferencias entre los potenciales de reducción u oxidación de las distintas especies en la muestra. No obstante, las respuestas de cada especie pueden variar al cambiar el disolvente, el electrolito soporte, el pH de la solución de trabajo, la naturaleza del electrodo de trabajo o agregando alguna especie que afecte la forma como se encuentre el analito en la solución. Con el control y la combinación de estas variables, se puede lograr señales analíticas con mejor resolución, además, de un análisis simultáneo de varias especies electroactivas presentes en una misma solución (ver Figura 9).

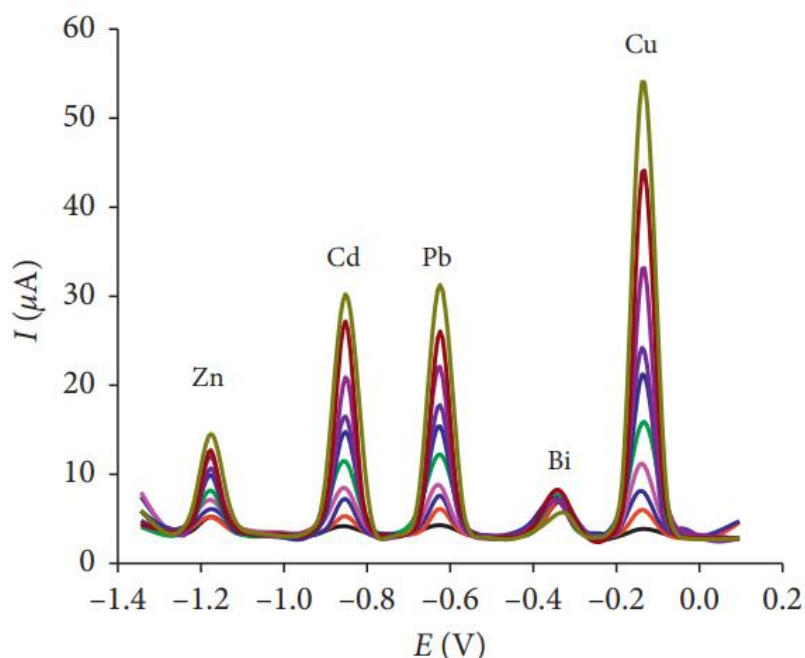


Figura 9. Cuantificación simultánea por adición estándar de iones metálicos (Zn, Cd, Pb y Cu) por voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto (BiFE) (tampón acético/acetato pH 5).

Fuente: [65]

4.4.3. Polarografía

La técnica de polarografía hace referencia al proceso electroquímico de redisolución anódica empleando un electrodo de trabajo de mercurio, el cual consiste en una gota de mercurio suspendida del extremo de un tubo capilar de vidrio, con un tamaño de gota de 0,1 mm de diámetro, aproximadamente (ver Figura 10).

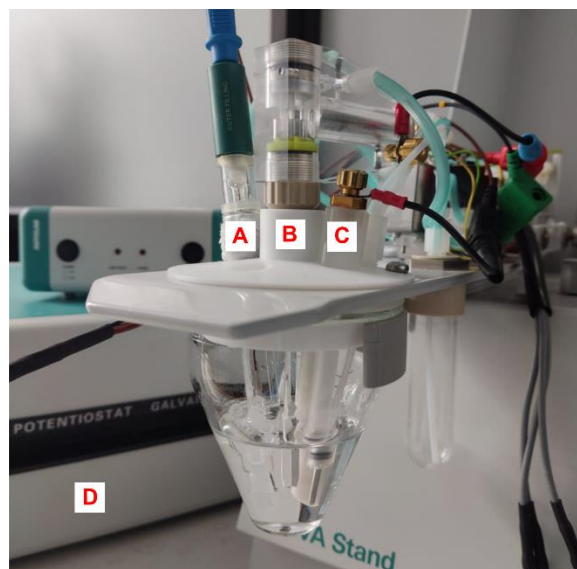
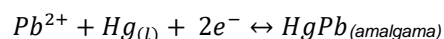
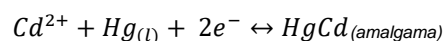


Figura 10. Celda polarográfica. A) electrodo de referencia Ag/AgCl, B) electrodo de trabajo, gota de mercurio, C) electrodo auxiliar de Pt, D) potenciostato.
Fuente: Fotografía propia

Cuando se emplea un electrodo de mercurio, el ion metálico recibe la carga transferida desde el electrodo y se reduce a metal en estado de oxidación cero. Esto ocasiona la formación de una amalgama con el mercurio, es decir el metal no permanece en la superficie del electrodo, sino es llevado al interior del mismo.



La técnica polarográfica encuentra numerosas aplicaciones en análisis orgánicos y en el estudio de ciertas reacciones, mientras la disolución contenga alguna sustancia electro reducible o electro oxidable, como es el caso en la determinación de algunas vitaminas u hormonas [66]. Sin embargo, la aplicación más importante es para el estudio y cuantificación de metales en agua, debido a la facilidad de formación de amalgama entre el mercurio y varios metales (Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb) [67]. El alto potencial de reducción para la formación de hidrógeno le proporciona a la técnica la ventaja de poder estudiar la reducción de muchas sustancias, es decir presenta un amplio rango catódico. Además, la superficie renovable del electrodo de trabajo otorga una alta reproducibilidad en la medición de la corriente.

4.4.4. Métodos analíticos para la determinación de Cd y Pb en muestras acuosas

Para la determinación de metales pesados a niveles de trazas en el medio ambiente se han desarrollado métodos altamente sensibles y selectivos. A continuación, se muestra en la Tabla 4 algunos parámetros analíticos de las técnicas comúnmente usadas.

Tabla 4. Técnicas analíticas para la cuantificación de metales [68][69].

Parámetro	ASV	FLAME AAS	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
Límites de detección	µg/L	µg/L	ng/L	ng/L	ng/L
Tiempo de medición	1 minuto	10-15 s/elemento	5-6 min/elemento	5-30 elementos/min	Todos los elementos/2-6 min
Rango lineal	10 ⁴	10 ³	10 ²	10 ⁴ -10 ⁸	10 ⁵ -10 ⁸
Precisión (reproducibilidad)	Alto	Medio	Medio	Alto	Alto
Medición simultánea	Aplicable	No aplicable	No aplicable	Aplicable	Aplicable
No. de elementos	6	>68	>50	>75	>75
Costo de operación	Medio	Bajo	Medio	Alto	Alto
Costo capital	Medio	Bajo	Medio/alto	Alto	Muy alto

Voltamperometría de redisolución anódica (ASV); Espectrómetro de absorción atómica de llama (Flama AAS) Espectroscopía de absorción atómica en horno de grafito (GF-AAS) Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES); Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

En contraste, el método electroquímico es una alternativa de amplio espectro, exhibe una mejor sensibilidad y reproducibilidad, en comparación a la espectrometría de absorción atómica, con costos de capital y operación más ajustables que otras técnicas más sofisticadas. Por ello, en los últimos años, se emplea con más frecuencia métodos electroquímicos para la determinación de trazas de metales pesados en diferentes matrices. (Ver Tabla 5)

Tabla 5. Revisión de métodos electroquímicos para determinación de metales trazas

Analito	Matriz	Método electroquímico	Año
Hg(II)	Muestras de lago de agua salada	Voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica (DPASV)	2016 [70]
Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II)	Muestras acuosas	Voltamperometría de pulso diferencial con un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto (BiFE)	2019 [65]
Hg(II)	Atún enlatado	Voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica (DPASV)	2015 [62]
Cd(II), Pb(II), Zn(II)	Sangre humana	Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada con un electrodo nanocompuesto de grafeno-polianilina (G/PANI)	2015 [71]
As (III)	Cerveza	Polarografía de pulso diferencial	2014 [72]

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Evaluar la eficiencia de adsorción de metales contaminantes (Cd y Pb) en muestras acuosas mediante residuos agrícolas de cáscaras de plátano (*Musa x paradisiaca* L.) como material bioadsorbente.

5.2. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de las variables independientes: pH, tiempo de contacto y cantidad de bioadsorbente en el proceso de adsorción de los metales: Cd y Pb.
- Determinar la eficiencia de remoción del material bioadsorbente para los metales Cd y Pb mediante el método electroquímico de polarografía en el modo de redisolución anódica.
- Establecer las condiciones óptimas de adsorción del Cd y el Pb en el material bioadsorbente, con el fin de proponer un material adecuado para la remoción de metales presentes en el agua.

6. Metodología

6.1. Materiales, equipos y reactivos

En la Tabla 6 se resumen los reactivos y solventes empleados en el desarrollo del trabajo.

Tabla 6. Reactivos y solventes empleados en la experimentación

Reactivos y solventes	Especificaciones
Ácido nítrico	Carlo Erba 65 % ISO pro analysis
Ácido acético	Pureza: 99,7 %; Sigma Aldrich; Pb ≤ 0,5 mg/L
Hidróxido de sodio	Pureza: 99,0 %; MERCK ENSURE®; Pb ≤ 0,0005 % ACS
Nitrato de potasio	Pureza: 99,0 %; MERCK ISO; Pb: 0,0001 %
Agua tipo I	Conductividad: 0,055 μS/cm; Thermo Scientific, Barnstead, Smart2Pure
Ácido fosfórico	Pureza: 86,4 %; Fisher Scientific Chem Alert; Pb: 0,0002 %
Titrisol Cd	Sigma® 1000 mg/L Cd en HNO ₃ 1% Titrisol®
Titrisol Pb	MERCK CertiPUR® 1000 mg/L Pb, Pb(NO ₃) ₂ en HNO ₃ 0,5 mol/L
EDTA	Pureza: 99,7 %; Mallinckrodt A.R

En la Tabla 7 se resumen los materiales y equipos de laboratorio empleados en el desarrollo del trabajo.

Tabla 7. Equipos y materiales de laboratorio empleados en la experimentación

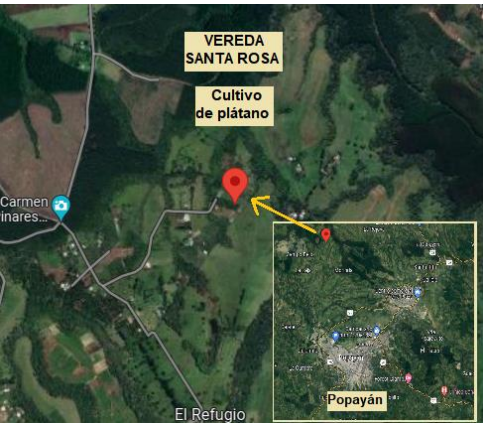
Equipos y materiales	Especificaciones
Molino industrial	SK 100 Standard Spezst.1
Mallas molino	10 mesh (1 mm); 60 mesh (0,25 mm)
Horno	WTB binder ED 53-UL#00-01478; 120 V
Espectrofotómetro IR-ATR	Thermo Scientific Nicolet iS10; Smart iTR – Smart OMNI Transmission








Continuación Tabla 7.	
Equipos y materiales	Especificaciones
Potenciostato-galvanostato (modo polarografía)	- Autolab PGSTAT204 - 663 VA Stand Metrohm (control software y celda) - Módulo IME 663 (control de agitación y purga) - Software NOVA 2.1.5 Metrohm Autolab - Gas Nitrógeno 5.0 (Purga) Cryogas
Electrodos	ET Electrodo HMDE pro 6.1246.120; Capilar vidrio silanizado para HMDE (de: 4,5 mm; di: 0,05 mm; longitud: 116 mm) ER Ag/AgCl DJ El. Metrohm SGJ WOC CE Pt Metrohm Autolab
Calorímetro para termogravimetría-TGA	Analizador termogravimétrico TGA Q50
Refrigerador	Challenger CR249
Balones aforados 10, 25, 50, 250 mL	SCHOTT DURAN ± 0,025 ISO
Micropipeta 20-200 µL	BRAND® Transferpette® S Pipette
Micropipeta 50-250 µL	BRAND® Transferpette® S Pipette
pH-metro	Fisher Scientific Accumet AB15 – Thermo Scientific Orion Star A211
Balanza Analítica	Precisa XBA 220 A ± 0,0001 g
Plancha-agitador	Heidolph MR Hei-standard
Filtro disco 0,45 µm	QLS membrana de Nylon
Papel filtro	BOECO Germany grado 3hw; Dia: 70 mm
Bomba de vacío	Vacuubrand® MZ 2C NT
Equipo de filtración (Kitasato-embudo)	Kitasato Glassco 250 mL; Embucho Büchner de porcelana
Equipo filtración (muestras de río)	Nalgene, membrana de nylon 0,2 µm
Termómetro	Tipo varilla, vidrio, -20+120 °C, (1°C), 30 cm
Conductímetro	HANNA instruments; serie HI993310

6.2. Recolección del material vegetal e identificación de la especie

El material vegetal a estudio se recolectó en una plantación ubicada en la vereda Santa Rosa, municipio Popayán – Cauca. El proceso se describe en la Tabla 8.

Tabla 8. Proceso de recolección e identificación del material vegetal

Información material vegetal		Evidencia
Ubicación	(2°31'35.0"N latitud norte y 76°38'07.0"W longitud oeste, altura 1760 msnm)	

Continuación Tabla 8.		
Información material vegetal		Evidencia
Características del material	Hojas de aprox 1,20 m, flores o bellotas de color púrpura, presenta varias capas y frutos de plátano verde, altura del pseudotallo 384 cm	 
Almacenamiento	El material vegetal recolectado se almacenó cubierto con papel periódico empapado con solución etanólica 70°G.L (alcohol comercial) durante 2 días para su posterior secado y clasificación de familia y especie	  
Recepción y análisis de muestra vegetal	La clasificación e identificación se realizó en el Herbario de la Universidad del Cauca (CAUP)	 

La materia prima para la ejecución de este trabajo correspondió a la cáscara del plátano verde que hace parte del fruto de esta especie de planta. Se recolectaron tres racimos (~32 kg) de plátano verde de la misma especie, las cuales se transportaron y almacenaron en un lugar ventilado y libre de humedad hasta su transformación.

Tabla 9. Separación de la cáscara de plátano y su posterior secado al sol

Racimos de plátano verde recolectados	Cáscara de plátano separada del fruto (~ 13 kg)	Cáscara de plátano en trozos y seca al sol (15 días)
		

6.3. Pretratamiento de la cáscara de plátano











La cascara del plátano *Musa x paradisiaca* L. fue retirada de la fruta y lavada con abundante agua. Se cortó la cascara en pequeños trozos y se secó al sol durante 15 días.

Una vez seca la cáscara se trituró y se tamizó a través de una malla de 1,0 mm (18 mesh), para después poner a secar al horno durante 3 días a 60°C. La harina resultante se trituró nuevamente hasta obtener un tamaño de partícula de 0,25 mm con un tamiz de 60 mesh y se dejó en el horno durante 4 días a 60°C.

El material bioadsorbente se sometió a dos tratamientos de hidrólisis, una ácida y una básica: muestra tratada con ácido (MTA) y muestra tratada con base (MTB). Para ello se tomó 40 g del material y se dejó en contacto con 200 mL de H₃PO₄ al 30% (relación 1:5) durante 24 horas. Al cabo de ese tiempo se realizaron 3 lavados con 200 mL de agua desionizada y el producto final se secó en el horno durante 3 días a 40°C (ver Tabla 10).

El proceso se repitió para el tratamiento básico utilizando NaOH 0,5 M. Se almacenaron los materiales con tratamiento ácido (MTA) y básico (MTB) en bolsas resellables. El material sin tratamiento (MST) y de mayor cantidad se almaceno en un recipiente de plástico limpio y seco. Todas las muestras se almacenaron en la nevera del laboratorio a una temperatura de 4 °C.

Tabla 10. Obtención de la harina de cáscara de plátano

Cáscara de plátano triturada a 1,0 mm y secado	Cáscara de plátano triturada a 0,25 mm y secado	Cáscara de plátano 0,25 mm (almacenamiento en recipiente de plástico)	
			
Material tratado con ácido fosfórico	Material tratado con hidróxido de sodio	Filtración y lavado de MTA y MTB	
			
Proceso de secado y triturado de MTA y MTB			
MTA seco	MTB seco	Tamaño de partícula final para los dos tratamientos 0,25 mm	
			

6.4. Condiciones experimentales para el análisis de Cd y Pb mediante técnica electroquímica

6.4.1. Condiciones de la celda electroquímica e instrumentales

Para la cuantificación de Cd y Pb en muestras acuosas se hizo uso del potencióstato-galvanostato PGSTAT204 junto con el módulo 663 VA Stand Metrohm, empleando la técnica de polarografía por redisolución anódica. Los electrodos empleados fueron: electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl saturado), contraelectrodo o electrodo auxiliar de platino y electrodo de trabajo, HDME o gota suspendida de mercurio.

El electrolito soporte empleado fue KNO_3 0,1 M con $\text{pH} = 4,9$ empleando una solución buffer 0,05 F de ácido acético. El volumen de la solución resultante para la celda polarográfica fue de 25 mL para todas las mediciones. El interior de la celda se burbujeó con gas nitrógeno grado 5.0 previo a cada análisis a fin de eliminar el oxígeno dentro de la solución, a una presión de 1 bar. La velocidad de agitación fue de 2000 rpm.

El método de cuantificación de Cd y Pb se realizó por medio de curvas de calibración de adición estándar. Para ello se prepararon patrones de los metales de interés a una concentración de 10 mg/L y por cada medición se realizaron adiciones en microlitros a la celda polarográfica para la construcción de la curva.

6.4.2. Parámetros de software de la técnica electroquímica

Los parámetros de medición aplicados fueron procesados mediante el software NOVA 2.1.5. empleando el modo de onda cuadrada. El método de cuantificación de los metales Cd y Pb se configuró a modo potencióstático con un rango de corriente de 1 mA; tiempo de purga con gas de N_2 de 120 s previo a la medición y una ventana de potencial de -1,0 a 0,15 V, con una resolución de 0,002 V y amplitud de 0,05 V; potencial de deposición: -1,0 V durante 30 s y frecuencia de 25 Hz.

6.5. Determinación de los parámetros analíticos para la metodología de polarografía de redisolución anódica por onda cuadrada.

Los parámetros analíticos de calidad para el seguimiento de la concentración de los metales de Cd y Pb en muestras acuosas, fueron establecidos por polarografía de redisolución anódica por onda cuadrada. Con el fin de verificar los alcances del método de cuantificación de los metales, se empleó la técnica de curva de calibración por adición estándar.

6.5.1. Linealidad instrumental y rango dinámico

Para analizar la linealidad instrumental y rango dinámico del sistema, se evaluaron 6 niveles de concentración de los metales Cd y Pb (8.0 a 422 $\mu\text{g/L}$ para Cd y de 8.0 a 700 $\mu\text{g/L}$ para Pb), medidas realizadas durante 3 días diferentes. Se preparó una curva de

calibración por día, las cuales fueron sometidas al proceso descrito anteriormente en la sección 6.4.1.

El modelo de mínimos cuadrados ($y=mx+b$) fue el criterio seleccionado para establecer la correlación de variables y/x , ($y=$ Corriente (A) vs. $x=$ concentración del metal ($\mu\text{g/L}$)). En esta oportunidad el coeficiente de correlación (r) momento-producto fue el parámetro de decisión para evaluar la linealidad del sistema.

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})\{(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad \text{Ec. (3)}$$

valores en el intervalo $-1 \leq r \leq +1$

Los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas para la evaluación de linealidad, permitieron establecer el rango dinámico de trabajo. Se evaluó mediante el programa estadístico SPSS (IBM® SPSS® Statistics versión 25.0) la normalidad (*prueba Shapiro Wilk*) y homocedasticidad (*prueba de Levene*) de los datos obtenidos, posteriormente, fue aplicada el análisis de varianza-ANOVA a un 95 % de confianza.

6.5.2. La sensibilidad

La sensibilidad del método analítico para la cuantificación de los dos metales, se evaluó en términos de los coeficientes de variación %C.V. de las pendientes (m) de las respectivas curvas de calibración.

$$\% C.V = \frac{s}{|\bar{x}|}, s = \text{desviación estandar muestral y } \bar{X} = \text{Valor promedio} \quad \text{Ec. (4)}$$

6.5.3. Precisión

Se evaluó la precisión del método bajo condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.

Para la repetibilidad se analizaron 3 niveles de concentración para los dos metales (78 a 270 $\mu\text{g/L}$ para Cd y Pb), durante 3 días consecutivos, una curva de calibración por día. Se calculó la desviación estándar y el coeficiente de variación (% C.V.) de cada una de las medidas de corriente realizadas en función de la concentración de los analitos.

Para la reproducibilidad se analizaron 3 niveles de concentración para los dos metales (78 a 270 $\mu\text{g/L}$ para Cd y Pb), durante 3 diferentes días, una curva de calibración por día. Se calculó la desviación estándar y el coeficiente de variación (% C.V.) de cada una de las medidas de corriente realizadas en función de la concentración de los analitos.

6.5.4. Límites de detección experimental (LDDE) para Cd y Pb

La determinación del límite de detección experimental (LDDE) se efectuó mediante adiciones de una solución estándar (solución estándar para los dos metales cadmio y plomo de 0,1 mg/L, volumen inicial y sucesivos de 25 µL) de cada uno de los metales. La corriente registrada diferente a la señal generada por el blanco de reactivos en el interior de la celda polarográfica, fue considerada como la concentración experimental a la cual la señal de los metales fue distinguible del ruido.

6.6. Diseño experimental para la optimización de variables en el proceso de adsorción de los metales Cd y Pb en el material vegetal de *Musa x Paradisiaca* L.

Se estudió el efecto de los materiales adsorbentes obtenidos anteriormente (sección 6.3.) sobre la extracción de los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} a partir de soluciones acuosas. Para tal fin se aplicó un diseño de experimentos factorial (2^k con $k=3$ y seis puntos estrellas con dos puntos centrales: $2^3 = 8$ para un total 16 puntos de análisis) que permitiese conocer el comportamiento de los tres adsorbentes vegetales (MST, MTA y MTB) en función de las variables independientes que presentan mayor afectación en el proceso de retención. La variable respuesta evaluada fue el porcentaje de retención de los metales en el material. En la Tabla 11 se indican las condiciones del diseño.

Tabla 11. Variables estudiadas para un diseño factorial 2^k con $k=3$ y seis puntos estrellas con dos puntos centrales, en el proceso de adsorción de los metales Cd y Pb en material vegetal.

Variables	Nivel Bajo	Nivel medio	Nivel alto
pH	2,0	4,0	6,0
Cantidad de adsorbente (g)	0,5	0,75	1,0
Tiempo de equilibrio-contacto (min)	15	30	45

La dinámica de los ensayos consistió en colocar en contacto a los adsorbentes con 10 mL de una solución de Cd y Pb a un nivel de concentración de 0,35 mg/L y 9,00 mg/L, respectivamente. Para garantizar mayor interacción entre el analito y el material se utilizó una plancha Heidolph MR Hei-standard permitiendo una agitación constante de 500 rpm durante el tiempo de contacto establecido por el diseño experimental. El pH de los patrones se ajustó utilizando soluciones de HNO_3 o $NaOH$. Se utilizó un equipo de filtración al vacío con un papel filtro BOECO (grado 3hw). Cada patrón se almacenó en un recipiente de plástico y se llevó a un pH de 2, con el fin de evitar la precipitación de los metales en forma de hidróxidos, hasta su posterior cuantificación por el método polarográfico.

La eficiencia de remoción del material bioadsorbente se evaluó determinando inicialmente la corriente generada por la solución de Cd^{2+} y Pb^{2+} antes de estar en contacto con el material en estudio y a continuación, calculando la disminución de la concentración de los dos metales en la solución, luego de su contacto con el material adsorbente. Esta disminución se supone proporcional a la disminución de la corriente medida por el potenciómetro para cada muestra acuosa respecto a la corriente generada por la muestra antes del tratamiento.

Para el cálculo de las concentraciones de los metales en estudio, se utilizaron las corrientes de pico obtenidas para la muestra y para las sucesivas adiciones de solución patrón de cada metal, las cuales fueron registradas en los voltamperogramas, como se observa en la

Figura 11. Con las corrientes medidas se construye la curva de calibración por adición estándar, de cuya ecuación se obtiene la concentración de los analitos en el volumen de muestra de la celda electroquímica empleada.

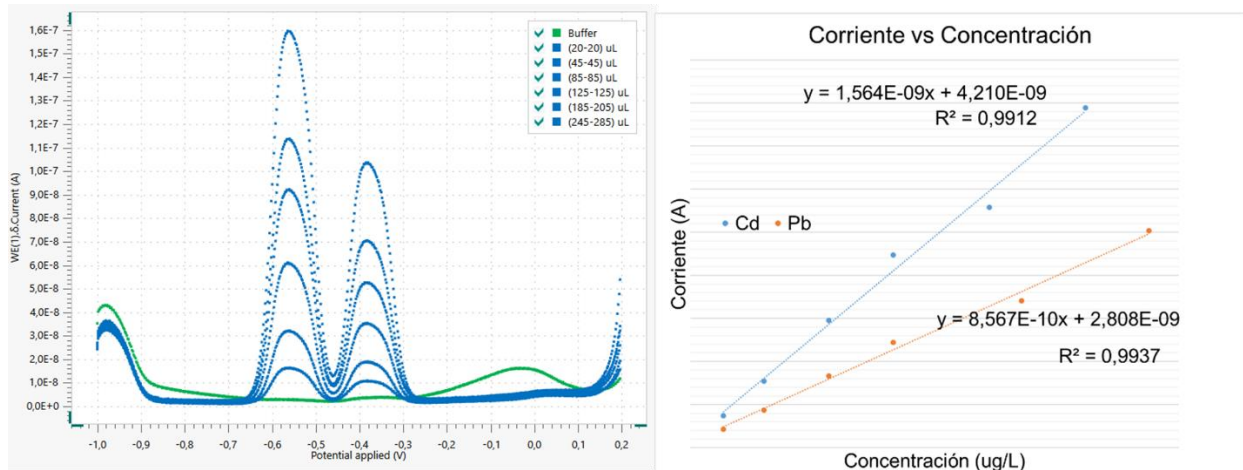


Figura 11. Voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos de la preparación de curvas de calibración por adición estándar de Cd y Pb a partir de técnica polarográfica. Condiciones de celda electroquímica e instrumentales en la sección 6.4.1.

Fuente: propia.

Para el análisis de los resultados del diseño experimental se empleó el software *Statgraphics Centurion XVII* para un nivel de significancia del 95%, se aplicó ANOVA con criterio de *p-valor* de significancia $< 0,05$, además del método de superficie de respuesta (MSR) para el análisis 3D- de la información obtenida.

6.7. Isotermas

Se evaluaron las isotermas de adsorción (a 22 °C) de los metales Cd y Pb en el material adsorbente MST. El Cd se trabajó con un rango de concentración desde 0,35 mg/L hasta 20,00 mg/L, mientras que para el Pb de 9,0 mg/L a 200,0 mg/L. Los puntos de la isotermas para Cd y Pb se realizaron según el procedimiento descrito anteriormente (sección 6.4.1). Se elaboraron las gráficas isotérmicas representando la relación cantidad adsorbida/masa bioadsorbente (mg/kg) vs concentración de metal. Se utilizaron los factores de conversión Ec. 5 y 6, para el cálculo de los valores en el eje “x” y eje “y”, respectivamente.

$$\text{Concentración}_{M^{n+}} (\text{mg/L}) = \frac{\text{Vol Titrisol } M^{n+} (\text{mL})}{10 \text{ mL sln}} \times 1000 \quad \text{Ec. (5)}$$

$$M^{n+} \text{ adsorbido } (\text{mg/kg}) = \frac{(\text{Conc. } M^{n+} (\text{mg/L}))}{1,2 \text{ g adsorbente}} \times 10 \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde, *M*: Metal y *n*: número de carga.

6.8. Caracterización

Para el estudio del material biológico tratado y sin tratar, se emplearon varias técnicas de caracterización que proporcionaron información acerca del bioadsorbente obtenido tras cada modificación, en lo que respecta a composición y morfología. Para tal fin, se emplearon análisis térmicos, técnicas de caracterización espectroscópicas y analíticas, las cuales se describen a continuación.

6.8.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR - TF)

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS10, propiedad de la unidad de Análisis Industriales del departamento de Química de la Universidad del Cauca, utilizando la pastilla de KBr, con una resolución de 4 cm^{-1} y un rango espectral de 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} . Además, se empleó el modo ATR (Reflectancia Totalmente Atenuada), con una resolución de 4 cm^{-1} y un rango espectral de 600 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} . Se aplicaron los dos modos de análisis de IR para efectos de comparación y como referencias espectrales de la muestra de cáscara de plátano. Los datos se procesaron mediante el software OMNIC versión 9.3.32. Se analizó la transformación tanto del MST como de sus precursores a través de la identificación de grupos funcionales.

6.8.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías de MEB para la identificación morfológica del MST se realizaron en el microscopio electrónico de barrido Phenom Pro X del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle (T:18 °C y humedad relativa 45 %). Las micrografías cuentan con un aumento de 500X, 2.000X, 5.000X, 10.000X.

6.8.3. Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) para análisis elemental

El análisis elemental se realizó para el MST empleando la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) a partir de las micrografías obtenidas de MEB en el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle (T:18 °C y humedad relativa 45 %). Las micrografías cuentan con un aumento de 500X, 2.000X, 5.000X, 10.000X.

6.8.4. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico se realizó sobre los tres materiales obtenidos anteriormente (sección 6.3), con el fin de establecer el perfil y las características de su pirólisis. La medición se ejecutó en un analizador termogravimétrico ATG de TA Instruments, modelo Q50, en los laboratorios de Reología de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad del Cauca y de Análisis Industriales de la Universidad del Valle, utilizando 3,7480 mg del material sin tratamiento (MST), 5,2500 mg del material con pretratamiento ácido (MTA) y 7,2340 mg con pretratamiento básico (MTB) sobre un porta muestras de platino. La rampa de calentamiento fue 20 °C/min hasta 600 °C en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de 90 mL/min . Se recopilaron los gráficos de ATG que exhibe la pérdida de masa con respecto a la temperatura.

6.8.5. Determinación del pH del material bioadsorbente (MST)

Con el fin de evaluar el grado de acidez del material vegetal estudiado, y con ello aportar a su composición química, se realizaron mediciones de pH del material a diferentes relaciones de material: agua (1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30 y 1:40). Se preparó la mezcla y se mantuvo en agitación constante a 500 rpm durante 15 minutos. La lectura del pH se realizó luego de un reposo de 15 minutos utilizando un pH-metro Thermo Scientific Orion Star A211.

6.8.6. Solubilidad del material bioadsorbente (MST)

Se eligieron solventes de diferente polaridad para estudiar la solubilidad del material sin tratamiento (MST): solventes polares (agua y etanol), medianamente polar (acetónitrilo) y apolar (hexano). Se prepararon las mezclas en tubos de ensayo manteniendo una relación material:solvente (1:5). El registro de resultados se realizó al cabo de una hora de reposo.

6.9. Aplicación a muestras reales

Se recolectaron muestras de agua de río de acuerdo con la base de datos de puntos de monitoreo continuo de efluentes en la ciudad de Popayán proporcionados por la Corporación Autónoma Regional del Cauca (CRC) (2021-2022). Estos puntos de muestreo de interés están asociados a sitios reportados con presencia de mercurio, metal que suele estar relacionado con otros metales pesados, principalmente cadmio y plomo, por su similitud en las fuentes de contaminación como talleres y lavado de vehículos, residuos de fertilizantes y pesticidas depositados cerca a estos afluentes. Se recolectaron dos muestras de agua correspondientes a los ríos Ejido y Molino en la ciudad de Popayán antes de su desembocadura al río Cauca, aplicando un muestreo simple o puntual (Ver Tabla 12). La lectura de temperatura y conductividad se realizó en el momento de recolección de la muestra. El pH se registró posterior a la recolección en el laboratorio.

Tabla 12. Etapas de recolección de muestras de río

Recolección de muestras de río		
	Río Molino (MR1)	Río Ejido (MR2)
Ubicación	2°27'19.7"N 76°37'38.7"W	2°27'19.7"N 76°37'40.1"W



Continuación Tabla 12.

Recolección de muestras de río		
	Río Molino (MR1)	Río Ejido (MR2)
Recolección y lectura de temperatura		
Lectura de conductividad		

6.9.1. Preparación de muestras de río para la determinación de metales cadmio y plomo

Una vez almacenadas y transportadas las muestras de agua de río se procedió a cuantificar los metales cadmio y plomo presentes, con el fin de reportar posible contaminación de estos metales en los dos afluentes muestreados, el río Molino (MR1) y río Ejido (MR2).

6.9.1.1. Metales disponibles en muestras de río

Se realizó la filtración de las muestras de río MR1 y MR2, en un equipo de filtración Nalgene®, con una membrana de Nylon de 0,2 μm para su posterior cuantificación de metales cadmio y plomo.

6.9.1.2. Metales totales en muestras de río

Se realizó la digestión de las muestras de río MR1 y MR2, usando una relación de muestra: HNO_3 conc: peróxido de hidrógeno (100:2:1), con agitación constante durante 2 h. Se preparó un blanco para cada muestra.

7. Análisis de resultados

7.1. Identificación de la especie de la planta de plátano verde

Para el estudio de adsorción de un residuo agroindustrial se considera pertinente realizar una identificación de la especie del fruto, aún más, si la eficiencia de remoción del analito depende de la composición química de la misma, especialmente, del componente lignocelulósico presente, según la especie de plátano [73]. La clasificación realizada en el Herbario de la Universidad del Cauca (CAUP) indica que la planta de plátano verde corresponde a la familia Musaceae y especie *Musa x paradisiaca* L.

7.2. Pretratamiento de la cáscara de plátano

La hidrólisis ácida y básica de un material lignocelulósico, como es el caso de la cáscara de plátano, genera un aumento de la carga negativa superficial, dado a una modificación estructural e incremento de los grupos funcionales de carácter ácido. Por tanto, se decide realizar una hidrólisis ácida y básica del material con fines de estudio del comportamiento del mismo. Adicionalmente, se ajusta un tamaño de partícula de 0,25 mm para los tres materiales, dado a una relación directamente proporcional entre el número de sitios activos y área superficial.

7.3. Condición de la celda electroquímica para cuantificación de Cd y Pb

Las condiciones de la celda electroquímica para la determinación de cadmio y plomo empleando electrolito soporte de KNO_3 0,1 M con $\text{pH} = 4,9$ y una solución buffer 0,05 F de ácido acético presenta una mejor señal analítica para cada metal.

7.4. Determinación de los parámetros de calidad

7.4.1. Linealidad instrumental y rango dinámico

Para determinar la linealidad instrumental se evaluaron 6 niveles de concentración ($\mu\text{g/L}$) para cadmio y plomo durante 3 días. Se preparó una curva de calibración por adición estándar para cada día y se cuantificó según la sección 6.4.1. En las tablas 13 y 14 se presentan los valores de los niveles de concentración estudiados para cada uno de los metales frente a la corriente, además de las curvas realizadas en días diferentes.

Tabla 13. Curvas de calibración por adición estándar para Cd^{2+}

Curvas de calibración para Cd^{2+}					
Día 1		Día 2		Día 3	
Niveles de concentración $\mu\text{g/L}$	Corriente (A)	Niveles de concentración $\mu\text{g/L}$	Corriente (A)	Niveles de concentración $\mu\text{g/L}$	Corriente (A)
7,99	1,4826E-08	7,99	1,9150E-08	7,99	2,4357E-08
17,97	3,0816E-08	27,92	4,9261E-08	27,92	7,8500E-08
33,88	5,9095E-08	67,54	1,2370E-07	67,54	1,7221E-07
49,75	8,9408E-08	184,53	3,1165E-07	184,53	4,1974E-07
73,46	1,1153E-07	298,80	5,2976E-07	298,80	7,5877E-07
97,05	1,5780E-07	421,46	6,5884E-07	421,46	1,1871E-06

Tabla 14. Curvas de calibración por adición estándar para Pb²⁺

Curvas de calibración para Pb ²⁺					
Día 1		Día 2		Día 3	
Niveles de concentración µg/L	Corriente (A)	Niveles de concentración µg/L	Corriente (A)	Niveles de concentración µg/L	Corriente (A)
7,99	8,4271E-09	19,96	2,1256E-08	19,96	3,4382E-08
17,97	1,7402E-08	59,64	5,7158E-08	59,64	8,9371E-08
33,88	3,3314E-08	138,07	1,3825E-07	138,07	2,0559E-07
49,75	4,8980E-08	328,82	3,0888E-07	328,82	4,1174E-07
81,33	6,8167E-08	512,33	5,1942E-07	512,33	7,2834E-07
112,72	1,0069E-07	699,40	6,1499E-07	699,40	1,1497E-06

Para cada una de las curvas de calibración de Cd y Pb, se aplican pruebas paramétricas de ANOVA con el fin de establecer si existen diferencias significativas en los valores de la corriente medida en términos de linealidad instrumental. En la Tabla 15 y 16 se presentan los datos de los análisis ANOVA para Cd y Pb, respectivamente, bajo las siguientes hipótesis:

Ho: “No hay diferencias significativas entre los niveles de concentración del analito y la corriente medida a un nivel de confianza del 95 %”

Ha: “Si hay diferencias significativas entre los niveles de concentración del analito y la corriente medida a un nivel de confianza del 95 %”

Tabla 15. ANOVA para Corriente vs Niveles de concentración (Cd²⁺)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,000	10	0,000	6,570	0,010
Dentro de grupos	0,000	7	0,000		
Total	0,000	17			

Tabla 16. ANOVA para corriente vs Niveles de concentración (Pb²⁺)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,000	11	0,000	4,832	0,033
Dentro de grupos	0,000	6	0,000		
Total	0,000	17			

El resultado de ANOVA obtenido para las corrientes difiere significativamente ($p < 0,05$) entre cada nivel de concentración, es decir, existe una relación directamente proporcional de la corriente con respecto a cada nivel de concentración, por lo anterior la hipótesis nula se rechaza “**Ho**” y se acepta la hipótesis alterna “**Ha**”, es decir, hay diferencias significativas entre los diferentes niveles de concentración para los iones Cd y Pb y las corrientes medidas para cada uno de los 3 días.

En la Figura 12 y 13 se representa la tendencia de los datos presentados en las Tabla 13 y 14 respectivamente. Los datos fueron evaluados a través de un gráfico, el cual relaciona los valores de corriente respecto a la concentración de cadmio y plomo ($\mu\text{g/L}$). En las gráficas se evidencia la tendencia lineal (6 niveles de concentración) de los resultados y la ecuación lineal de las curvas de calibración (día 2 y 3).

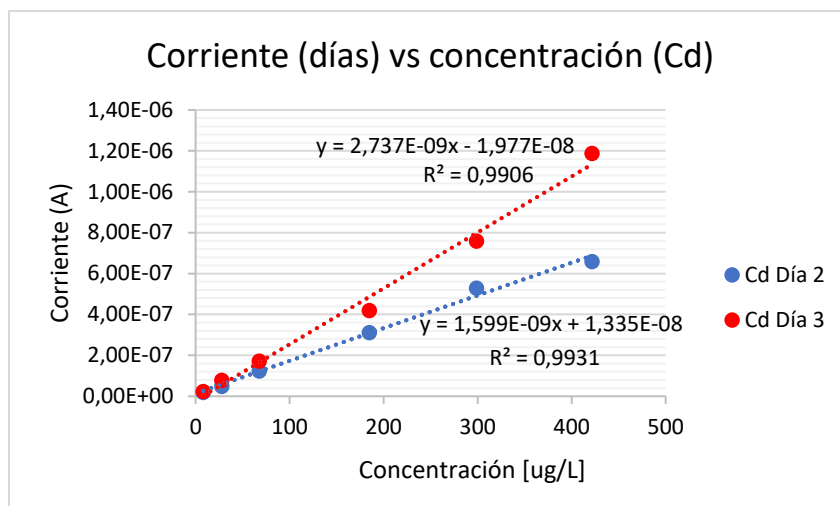


Figura 12. Gráfica de respuesta lineal de corriente vs concentración ($\mu\text{g/L}$) para Cd.

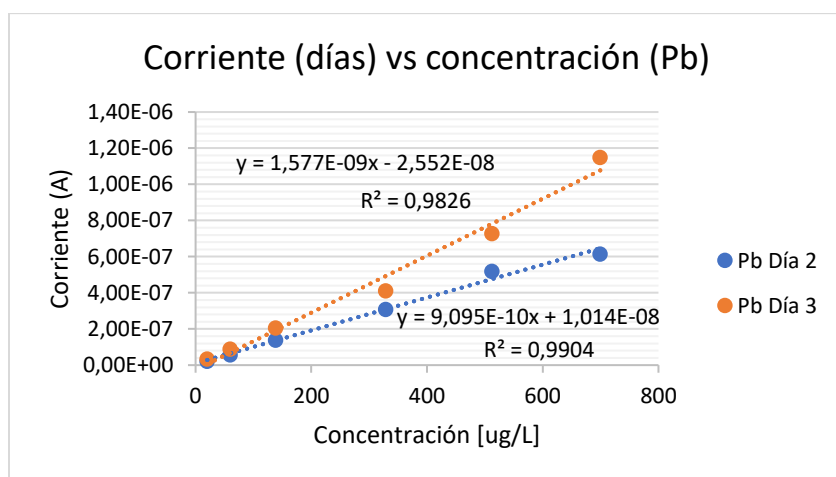


Figura 13. Gráfica de respuesta lineal de corriente vs concentración ($\mu\text{g/L}$) para Pb.

El coeficiente de correlación para cada uno de los metales se evaluó estadísticamente mediante el Coeficiente de Correlación de Pearson siendo la hipótesis nula **Ho: "No existe correlación significativa entre y e x"**. En las Tablas 17 y 18, se indica que la prueba es significativa (Sig. $0,000 < 0,01$), por lo cual, se rechaza la hipótesis nula y se acepta **Ha** en la cual si existe correlación altamente significativa entre los valores de corriente y los diferentes niveles de concentración para las adiciones estándar.

La respuesta voltamperométrica dada por el equipo es considerada como adecuada debido al valor de **r mayor a 0,85** indicando una linealidad aceptable ($r \cong 1,0$). Finalmente, el valor de r^2 proporciona que el 95 % de la variación de la corriente es sustentada por la modificación en la concentración para los dos metales, Cd y Pb.

Tabla 17. Coeficientes de correlación para evaluación de linealidad instrumental (Cd)

Cd	
Parámetro	valor
Coeficiente de correlación	0,900
Coeficiente de correlación cuadrático	0,949
Sig, cambio en F	0,000

Tabla 18. Coeficientes de correlación para evaluación de linealidad instrumental (Pb)

Pb	
Parámetro	valor
Coeficiente de correlación	0,895
Coeficiente de correlación cuadrático	0,946
Sig, cambio en F	0,000

En las Tablas 19 y 20 se presenta las pruebas paramétricas de ANOVA para la evaluación de la regresión para la determinación de linealidad de los rangos de concentración para Cd y Pb.

Tabla 19. ANOVA para la evaluación de la regresión lineal (Cd)

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Regresión	0,000	1	0,000	144,391	0,000
Residuo	0,000	16	0,000		
Total	0,000	17			

Tabla 20. ANOVA para la evaluación de la regresión lineal (Pb)

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Regresión	0,000	1	0,000	136,279	0,000
Residuo	0,000	16	0,000		
Total	0,000	17			

La evaluación de la regresión lineal se realizó para los rangos utilizados en las tres curvas con 6 niveles de concentración durante 3 días. Para este parámetro se define como:

Ho: “No hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 = 0$)”

Ha: “Hay regresión significativa en la curva de calibración ($R^2 \neq 0$)”

El valor p obtenido es $p < 0,05$ para la regresión, por tal motivo, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa, con lo cual se deduce, que si existe regresión significativa en las curvas de calibración para cada metal. Además, estos resultados permiten concluir que la técnica electroquímica empleada para la cuantificación de los metales Cd y Pb es lineal en los rangos de concentración trabajados para cada curva. Aunque, los niveles de concentración para cada metal difieren dentro de los rangos estipulados (8.0 a 422 $\mu\text{g/L}$ para Cd y de 8.0 a 700 $\mu\text{g/L}$ para Pb), se obtienen coeficientes de correlación superiores a 0,95, e incluso en valores superiores o inferiores del rango de concentración, principalmente, establecidos por la señal de la corriente generada por los analitos (Cd y Pb) al trabajar con adición estándar. (El valor del coeficiente de correlación oscila entre 0 y ± 1 ; una correlación igual a 0 significa ausencia de relación entre las variables) [71].

Para los diferentes niveles de concentración establecidos dentro del rango de concentración para Cd y Pb se realiza la prueba de Levene y Shapiro-Wilk (Ver Tablas 21 y 22), estableciendo la homogeneidad de varianzas y normalidad de los valores de corriente obtenidos para los 3 días de medición.

Tabla 21. Prueba de normalidad *Shapiro-Wilk* para los datos obtenidos para Cd en 3 días de medición

	d	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Corriente	1	0,969	6	0,884
	2	0,898	6	0,364
	3	0,891	6	0,323

Tabla 22. Prueba de homogeneidad de varianza de *Levene* para los datos obtenidos para Cd en 3 días de medición

		Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Corriente	Se basa en la media	6,343	2	15	0,010
	Se basa en la mediana	4,027	2	15	0,040
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	4,027	2	7,137	0,067
	Se basa en la media recortada	5,653	2	15	0,015

Los valores obtenidos de la prueba de *Shapiro-Wilk* indican que los valores de corriente para cada nivel de concentración de las soluciones de Cd, presentan una distribución normal en las curvas de calibración por adición estándar. Por otro lado, la prueba de homogeneidad, *Estadístico de Levene*, determina si las varianzas muestrales son similares entre sí, según la "**Ho**": No hay diferencias significativas de las varianzas y la "**Ha**": Si hay diferencias significativas entre las varianzas a un nivel del 95 % de confianza. Siendo así, la corriente medida para cada nivel de concentración de Cd, basados en la mediana y con grados de libertad ajustado ($p > 0,05$) en el modelo, presentó homogeneidad de las varianzas para los 3 días de medición realizados.

Para el caso de los resultados con la curva de calibración por adición estándar para Pb (Ver Tablas 23 y 24), los valores obtenidos de la prueba de *Shapiro-Wilk* indican que los valores de corriente para cada nivel de concentración de las soluciones de Pb, presentan una distribución normal. Por otro lado, la prueba de homogeneidad, *Estadístico de Levene*, determina si las varianzas muestrales son similares entre sí, según la “**Ho**”: No hay diferencias significativas de las varianzas y la “**Ha**”: Si hay diferencias significativas entre las varianzas a un nivel del 95 % de confianza. Siendo así, la corriente medida para cada nivel de concentración de Pb, basados en la mediana y con grados de libertad ajustado ($p > 0,05$) en el modelo, presentó homogeneidad de las varianzas para los 3 días de medición realizados.

Tabla 23. Prueba de normalidad *Shapiro-Wilk* para los datos obtenidos para Pb en 3 días de medición

	d	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Corriente	1	0,955	6	0,782
	2	0,903	6	0,393
	3	0,900	6	0,372

Tabla 24. Prueba de homogeneidad de varianza de *Levene* para los datos obtenidos para Pb en 3 días de medición

		Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Corriente	Se basa en la media	6,864	2	15	0,008
	Se basa en la mediana	4,437	2	15	0,031
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	4,437	2	6,877	0,058
	Se basa en la media recortada	6,140	2	15	0,011

Para cada una de las curvas de calibración de Cd y Pb, se aplican pruebas paramétricas de ANOVA con el fin de establecer si existen diferencias significativas en los valores de la corriente medida en términos de linealidad instrumental. En la Tabla 25 y 26 se presentan los datos de los análisis ANOVA para Cd y Pb, respectivamente.

Tabla 25. Tabla ANOVA para la relación de corriente vs días diferentes (Cd)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,000	2	0,000	2,125	0,154
Dentro de grupos	0,000	15	0,000		
Total	0,000	17			

Tabla 26. Tabla ANOVA para la relación de corriente vs días diferentes (Pb)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,000	2	0,000	2,789	0,093
Dentro de grupos	0,000	15	0,000		
Total	0,000	17			

El análisis ANOVA para cada uno de los valores de corriente de las curvas de Cd y Pb para los diferentes niveles de concentración estudiados en función de los días, establece que no existe diferencia significativa entre las corrientes de cada solución patrón en función del día, dado al valor de $p > 0,05$. Estos resultados indican que el método de medida voltamperométrico presenta suficiente robustez analítica para realizar análisis de estos metales en días diferentes, sin alterar la respuesta del método.

Con el fin de verificar diferencias significativas entre la corriente y los niveles de concentración se aplicó pruebas paramétricas **post hoc de Tukey** (o prueba de grupos) con un intervalo de confianza del 95 %. La aplicación de esta prueba se realizó en curvas de calibración por adición estándar realizadas durante 3 días diferentes (Ver Tabla 27 y 28) con 4 niveles de concentración, siendo el primer nivel correspondiente a una muestra con Cd y Pb y los demás niveles a la adición estándar.

Tabla 27. Curvas de calibración por adición estándar para Cd²⁺

Curvas de calibración para Cd ²⁺			
Niveles de concentración (µg/L)	Día 1	Día 2	Día 3
	Corriente (A)	Corriente (A)	Corriente (A)
0,00	1,7102E-07	1,4307E-07	1,3122E-07
0,00	1,6640E-07	1,2543E-07	1,2871E-07
0,00	1,7123E-07	1,2824E-07	1,3587E-07
78,68	2,8721E-07	2,8196E-07	2,3493E-07
78,68	2,8934E-07	2,7916E-07	2,3462E-07
78,68	2,8468E-07	2,7860E-07	2,3328E-07
162,41	4,4850E-07	4,4066E-07	3,8528E-07
162,41	4,6587E-07	4,5635E-07	3,9050E-07
162,41	4,5339E-07	4,4115E-07	3,9036E-07
268,53	6,0185E-07	6,7656E-07	5,2663E-07
268,53	6,2852E-07	6,7369E-07	5,3698E-07
268,53	6,0668E-07	6,9130E-07	5,4225E-07

Tabla 28. Curvas de calibración por adición estándar para Pb²⁺

Curvas de calibración para Pb ²⁺			
Niveles de concentración (µg/L)	Día 1	Día 2	Día 3
	Corriente (A)	Corriente (A)	Corriente (A)
0,00	1,2543E-07	1,0459E-07	9,3377E-08
0,00	1,2259E-07	9,1417E-08	9,0967E-08
0,00	1,2559E-07	9,3559E-08	9,5241E-08
78,68	1,8344E-07	1,7626E-07	1,4554E-07
78,68	1,8496E-07	1,7446E-07	1,4559E-07
78,68	1,8198E-07	1,7414E-07	1,4428E-07
162,41	2,7061E-07	2,6029E-07	2,2767E-07
162,41	2,7990E-07	2,6710E-07	2,3011E-07
162,41	2,7284E-07	2,6057E-07	2,2999E-07
268,53	3,4892E-07	3,8643E-07	3,0221E-07
268,53	3,6387E-07	3,8406E-07	3,0711E-07
268,53	3,5160E-07	3,9374E-07	3,1025E-07

Los resultados de la prueba de Tukey (ver Tabla 29 y 30) para el método analítico, presentan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos en donde cada valor de corriente es significativamente diferente para cada nivel de concentración.

Tabla 29. Prueba Tukey Cd

conc	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
0,000	9	1,44444E-007			
78,700	9		2,67111E-007		
162,000	9			4,30222E-007	
269,000	9				6,09556E-007
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 30. Prueba Tukey Pb

conc	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
0,000	9	1,04844E-007			
78,700	9		1,67778E-007		
162,000	9			2,55556E-007	
269,000	9				3,49778E-007
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Estos resultados revelan que la corriente obtenida para cada subconjunto de nivel de concentración tiene un valor de significancia de $p > 0,05$. Es decir, existe diferencia

significativa entre los niveles de concentración del analito y la corriente medida en las curvas de calibración por adición estándar realizadas durante 3 días diferentes. El incremento en el nivel de concentración produce incremento significativo y proporcional en el valor de la corriente para los dos metales en los niveles de concentración entre 78,0 a 269 µg/L (concentraciones dentro del rango lineal) para Cd y Pb, tal como se establece para los subconjuntos definidos por la prueba Tukey para cada metal.

7.4.2. Sensibilidad del método voltamperométrico para la medición de Cd y Pb

7.4.2.1. Sensibilidad con respecto a Cd

Se evaluó la sensibilidad del método analítico tomando los valores de las pendientes de 3 curvas realizadas en días diferentes. Para el día 1 se realizaron 3 curvas, para los días 2 y 3 se realizó una curva por día. Para efectos de comparación y aplicación de parámetros estadísticos en términos de sensibilidad se repiten los valores de las pendientes de los días 2 y 3. La Tabla 31 representa los valores de las pendientes para cada día.

Tabla 31. Pendientes de las curvas de calibración por adición estándar en tres días diferentes para Cd

	Día 1	Día 2	Día 3
Pendiente (m)	2,10E-09	1,68E-09	2,04E-09
	2,34E-09	1,68E-09	2,04E-09
	2,59E-09	1,68E-09	2,04E-09

Se aplicaron pruebas paramétricas de ANOVA y para identificar si hay diferencias entre las pendientes de las curvas realizadas en los 3 días. Además, se aplicó test de Levene (Ver Tabla 32) para identificar la homogeneidad de varianzas de los datos.

Tabla 32. Prueba de homogeneidad de varianza para pendientes (Cd)

		Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
m	Se basa en la media	4,167	2	6	0,073
	Se basa en la mediana	3,995	2	6	0,079
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	3,995	2	2,000	0,200
	Se basa en la media recortada	4,157	2	6	0,074

La prueba de homogeneidad de varianzas presenta valores por encima del $p > 0,05$, por lo cual, no se rechaza la H_0 , permitiendo establecer que hay igualdad en las varianzas de las pendientes y que presentan homogeneidad entre ellos. Se aplican pruebas paramétricas de ANOVA con el fin de establecer si existen diferencias significativas en los valores de las pendientes en términos de sensibilidad para los 3 días diferentes. En la Tabla 33 se presentan los resultados del análisis de ANOVA.

Tabla 33. Tabla ANOVA para valores de pendientes vs días (Cd)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,000	2	0,000	16,531	0,004
Dentro de grupos	0,000	6	0,000		
Total	0,000	8			

El resultado indica un valor $p < 0,05$, por lo cual, las pendientes obtenidas para cada curva presentan diferencias significativas realizadas durante los 3 días. Con el fin de identificar subgrupos asociados para un $\alpha = 0,05$, se aplicó la prueba post hoc de Tukey (o prueba de grupos). La Tabla 34 presenta los resultados obtenidos de la prueba de Tukey.

Tabla 34. Prueba *post hoc* de Tukey (Cd) $\alpha = 0,05$

Días	N	Subconjunto para alfa = 0,05	
		1	2
2,0	3	1,6800E-009	
3,0	3		2,0400E-009
1,0	3		2,3433E-009
Sig.		1,000	0,087

Los resultados obtenidos presentan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos y sugieren un valor de $p > 0,05$ para cada uno de ellos. Se establece que hay una diferencia entre el valor del subconjunto 1 y 2, pero, entre los valores del subconjunto 2, correspondiente a los días 1 y 3, se establece que no hay diferencias significativas. Por lo cual, se procede a determinar la sensibilidad para Cd en términos de % C.V a partir de las pendientes de los días 1 y 3. (Ver Tabla 35)

Tabla 35: Desviación estándar y % C.V de las pendientes de las curvas con respecto a Cd

Parámetro	Valor
Desviación estándar	2,27E-10
Promedio	2,19E-09
%C.V	10,366

La curva que presenta mayor valor en la pendiente corresponde a la curva del día 1 con valor de pendiente: $2,590 \text{ nA}/\mu\text{g.L}^{-1}$ que corresponde a la sensibilidad del método analítico para la determinación de Cd en muestras acuosas.

7.4.2.2. Sensibilidad con respecto a Pb

Se evaluó la sensibilidad del método analítico tomando los valores de las pendientes de 3 curvas realizadas en días diferentes. Para el día 1 se realizaron 3 curvas, para los días 2 y 3 se realizó una curva por día. Para efectos de comparación y aplicación de parámetros

estadísticos en términos de sensibilidad se repiten los valores de las pendientes de los días 2 y 3. La tabla 36 representa los valores de las pendientes para cada día.

Tabla 36. Pendientes de las curvas de calibración por adición estándar en tres días diferentes para Pb

Pb	Día 1	Día 2	Día 3
	1,07E-09	8,77E-10	1,09E-09
Pendientes	1,19E-09	8,77E-10	1,09E-09
	1,28E-09	8,77E-10	1,09E-09

Se aplicaron pruebas paramétricas de ANOVA y para identificar si hay diferencias entre las pendientes de las curvas realizadas en los 3 días. Además, se aplicó test de Levene (Ver Tabla 37) para identificar la homogeneidad de varianzas de los datos.

Tabla 37. Prueba de homogeneidad de varianza para pendientes (Pb)

		Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
m	Se basa en la media	5,319	2	6	0,047
	Se basa en la mediana	3,769	2	6	0,087
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	3,769	2	2,000	0,210
	Se basa en la media recortada	5,221	2	6	0,049

La prueba de homogeneidad de varianzas presenta valores por encima del $p > 0,05$, por lo cual, no se rechaza la H_0 , permitiendo establecer que hay igualdad en las varianzas de las pendientes y que presentan homogeneidad entre ellos.

Se aplican pruebas paramétricas de ANOVA con el fin de establecer si existen diferencias significativas en los valores de las pendientes en términos de sensibilidad para los 3 días diferentes. En la Tabla 38 se presentan los resultados del análisis de ANOVA.

Tabla 38. Tabla ANOVA para valores de pendientes vs días (Pb)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,000	2	0,000	19,632	0,002
Dentro de grupos	0,000	6	0,000		
Total	0,000	8			

El resultado indica un valor $p < 0,05$, por lo cual, las pendientes obtenidas para cada curva presentan diferencias significativas, realizadas durante los 3 días. Con el fin de identificar entre qué días hay diferencia significativa, se aplicó la prueba post hoc de Tukey (o prueba de grupos). La tabla 39 presenta los resultados obtenidos de la prueba de Tukey.

Tabla 39. Prueba post hoc de Tukey (Cd) $\alpha= 0,05$

Días	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
2,0	3	8,7700E-010	
3,0	3		1,0900E-009
1,0	3		1,1800E-009
Sig.		1,000	0,244

Los resultados obtenidos presentan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos y sugieren un valor de $p>0,05$ para cada uno de ellos. Se establece que hay una diferencia entre el valor del subconjunto 1 y 2, pero, entre los valores del subconjunto 2, correspondiente a los días 1 y 3, se establece que no hay diferencias significativas entre las pendientes. Por lo cual, se procede a determinar la sensibilidad para Pb en términos de % C.V a partir de las pendientes de los días 1 y 3. (Ver Tabla 40).

Tabla 40: Desviación estándar y % C.V de las pendientes de las curvas con respecto a Pb

Parámetro	Valor
Desviación estándar	8,45E-11
Promedio	1,13E-09
%C.V	7,469

La curva que presenta mayor valor en la pendiente corresponde a la curva del día 1 con valor de pendiente: $1,280 \text{ nA}/\mu\text{g.L}^{-1}$ que corresponde a la sensibilidad del método analítico para la determinación de Pb en muestras acuosas. La Figura 14 se representan las curvas de calibración por adición estándar obtenidas por polarografía.

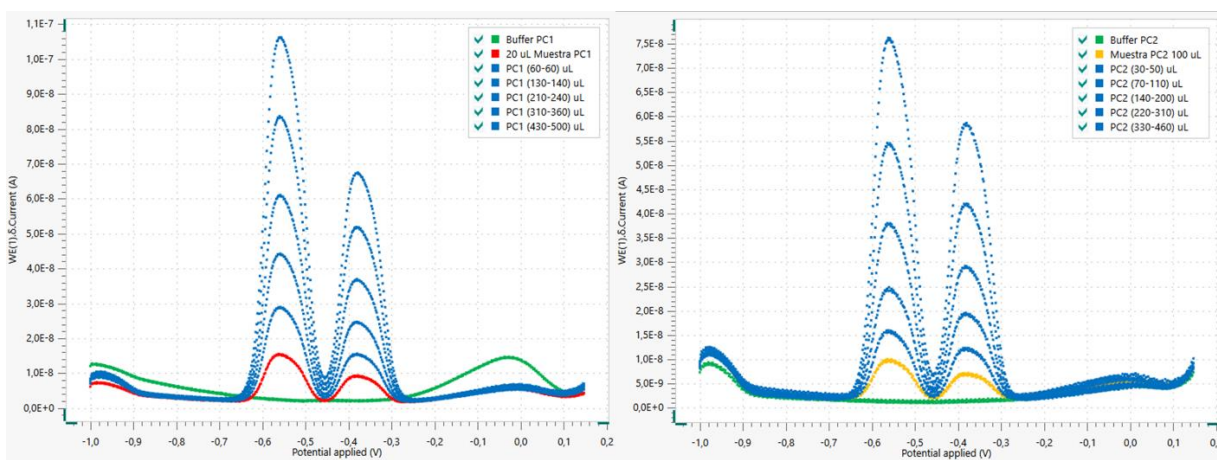


Figura 14. Voltamperogramas de onda cuadrada de curvas de calibración por adición estándar obtenidos a partir de técnica polarográfica (redisolución anódica)

7.4.3. Precisión

La precisión para el método analítico se estableció en términos de repetibilidad y reproducibilidad para los metales Cd y Pb mediante curvas de calibración por adición

estándar realizadas durante 3 días. El parámetro %C.V estima la repetibilidad (medición de corriente a tres niveles de concentración realizadas durante 3 días consecutivos) y reproducibilidad (medición de corriente a tres niveles de concentración realizadas durante 3 días diferentes) del método. Los valores de %C.V corresponden a la dispersión de 3 mediciones de corrientes obtenidos a partir de la muestra y de los niveles de concentración aplicados en cada curva. Las Tablas 41 y 42 presentan los %C.V para las 3 mediciones de corriente obtenidas de una muestra que contiene Cd y Pb en 3 curvas por adición estándar.

Tabla 41. Precisión en términos de repetibilidad para Cd y Pb

Precisión			
%C.V			
Corriente (repetibilidad) n=3			
Rango	curva	Cd	Pb
63-269 µg/L	1	1,075	2,225
	2	1,610	1,355
	3	7,167	7,323

Tabla 42. Precisión en términos de reproducibilidad para Cd y Pb

Precisión			
%C.V			
Corriente (reproducibilidad) n=3			
Rango	curva	Cd	Pb
78-458 µg/L	1	2,754	2,299
	2	0,975	1,976
	3	1,610	1,355

El %C.V o DER (Desviación estándar relativa) representa el error relativo de la cantidad medida, para este caso, la corriente en un nivel de concentración. Principalmente, son útiles para comparar las precisiones de los resultados, ya sea que tengas diferentes unidades o magnitudes. El coeficiente de variación, en la mayoría de los casos, salvo en algunas distribuciones probabilísticas, toma valores entre 0 y 1. Si el coeficiente es próximo al 0, significa que existe poca variabilidad en los datos y es una medida muy homogénea. En cambio, si tienden a 1 es una muestra muy dispersa y pierde confiabilidad. Nuevamente, se corrobora, que los valores de %C.V tan pequeños indican baja variabilidad en la corriente medida y que el método de medida voltamperométrico presenta suficiente robustez analítica para realizar análisis de cadmio y plomo en días diferentes, sin alterar la respuesta del método.

7.4.4. Límite de detección experimental LDDE para cadmio y plomo

La determinación del límite de detección experimental (LDDE) se efectuó mediante adiciones de una solución estándar, de manera creciente a la celda electroquímica que contenía el electrolito soporte, agua y buffer de pH= 4,9. La solución estándar de partida para los dos metales cadmio y plomo fue 0,1 mg/L, tomando una alícuota o volumen inicial de 25 µL y realizando adiciones sucesivas de 25 µL para cada metal. La corriente registrada

diferente a la señal generada por el blanco de reactivos en el interior de la celda polarográfica fue considerada como la concentración experimental a la cual la señal de los metales fue distinguible del ruido. El LDDE establecido para Cd fue de 1,28 µg/L y para Pb fue de 1,86 µg/L (Anexo 1 y Anexo 2). El límite de cuantificación para Cd y Pb no se determina para la adición estándar puesto que la señal inicial de corriente corresponde a la muestra y a partir de esta señal de corriente se elabora una curva exclusiva para la cuantificación de los analitos, la cual estará en el rango de concentraciones previamente analizadas.

7.5. Diseño experimental para la optimización de variables en el proceso de adsorción de Cd y Pb en el material vegetal *Musa x paradisiaca* L.

Para la elección de los factores del diseño experimental, se tuvo en cuenta estudios realizados por otros autores, siendo el pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto factores de mayor incidencia en el estudio de nuestro material [11][74]. Mediante el software *Statgraphics Centurion XVII* se elaboró un diseño experimental factorial 2^k , con $k=3$, con las variables independientes anteriormente mencionadas (Ver Tabla 43) y como variable respuesta el porcentaje de remoción de metales Cd y Pb.

Tabla 43. Variables estudiadas para el diseño experimental y su etiqueta en las graficas

Etiqueta	Variable	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
A	pH	2,00	4,50	6,00
B	Cantidad de adsorbente	0,50 g	0,75 g	1,00 g
C	Tiempo de contacto	15 min	30 min	45 min

De acuerdo al diseño experimental, se efectúan 16 experimentos por cada material (MTA, MTB y MST), incluyendo 6 puntos estrella y 2 puntos centrales. Los resultados de la optimización de respuesta del diseño factorial (ver Tabla 45) se comparan con el fin de establecer el tratamiento más apropiado sobre la cáscara de plátano, definidos por el porcentaje máximo de remoción para Cd y Pb.

7.5.1. Análisis estadístico del diseño experimental del MTA

Se realizó la exclusión de variables no incidentes (AA) para el MTA del estudio de Cd (Anexo 3A), debido a que sus valores en el diagrama de Pareto se encuentran por debajo del 4,0 %, con un nivel de significancia del 5,0 %. Este procedimiento se repitió para el estudio con Pb, siendo descartadas las variables C, B, BB, BC, AC, AB, CC (Anexo 3B).

El efecto positivo de las variables A y B sobre la remoción de Cd del MTA se logra apreciar tanto en el diagrama de Pareto (Figura 15A) como en la gráfica de efectos principales (Figura 15B), mientras la variable C presenta un efecto negativo. La gráfica de interacciones (Figura 15C) expone mejores resultados cuando las condiciones de cantidad de adsorbente son máximas (B = 1,0 g) a pH bajos y tiempo de contacto prolongados. Se ajusta la superficie de respuesta a B = 1,0 g, donde los máximos porcentajes de remoción (94-112%) se atribuye a pH bajos (0-6) y tiempos de contacto menores a 35 minutos. Cabe destacar que a medida que aumenta el pH, el sistema requiere de mayores tiempos de equilibrio para conseguir la misma eficiencia de remoción.

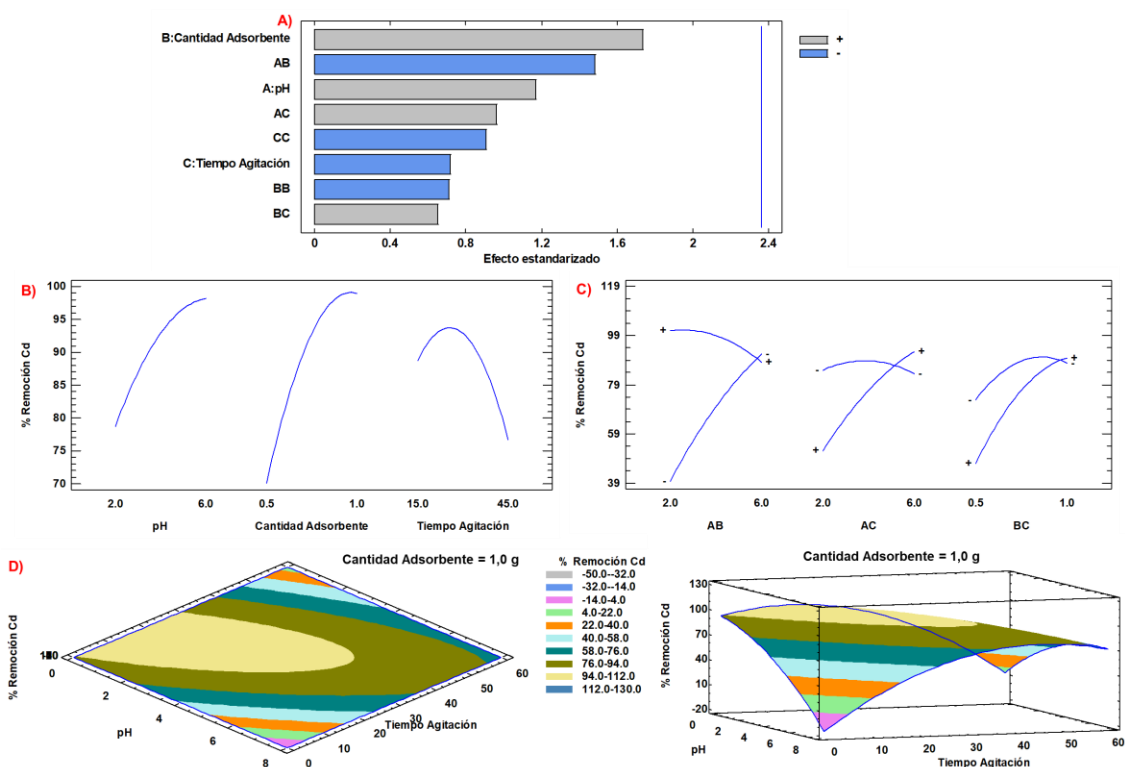


Figura 15. Diseño experimental de remoción de Cd utilizando el MTA.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (cantidad de adsorbente = 1,0 g)

En el caso del Pb, existe de igual manera un efecto positivo de la variable A sobre la remoción del metal utilizando el MTA (Figura 16 A y B). Sin embargo, las variables B y C no inciden de manera significativa en la variable respuesta (Figura 16B). Por otro lado, las interacciones AB y AC indican la poca influencia del pH sobre los niveles de cantidad de adsorbente y tiempo de contacto, donde pH = 5,0 es el de mayor porcentaje de remoción (Figura 16C). Esta tendencia se corrobora en la superficie de respuesta estimada (Figura 16D), dado que independientemente del valor de las variables B y C, se obtiene porcentajes de remoción bastante satisfactorios (98,8-106,0), a un pH determinado.

Se rescata que, para ambos diseños experimentales, los valores máximos de adsorción se obtienen a pH bajos para Cd (0-6) y pH = 5 para Pb, lo cual se debe a la disponibilidad de los metales en solución acuosa en forma catiónica, Cd^{2+} y Pb^{2+} . Una mayor cantidad de adsorbente permite el aumento de la cantidad de sitios activos que interactúan con el Cd, consiguiendo remociones máximas incluso antes de los 35 minutos. El diseño experimental del Pb, por el contrario, indica que para cualquier valor de cantidad de adsorbente (0,5-1,0 g) y tiempo de contacto (15-45 min) en los rangos establecidos se consigue un alto rendimiento de adsorción (>99%), sugiriendo cierta afinidad del material por dicho metal.

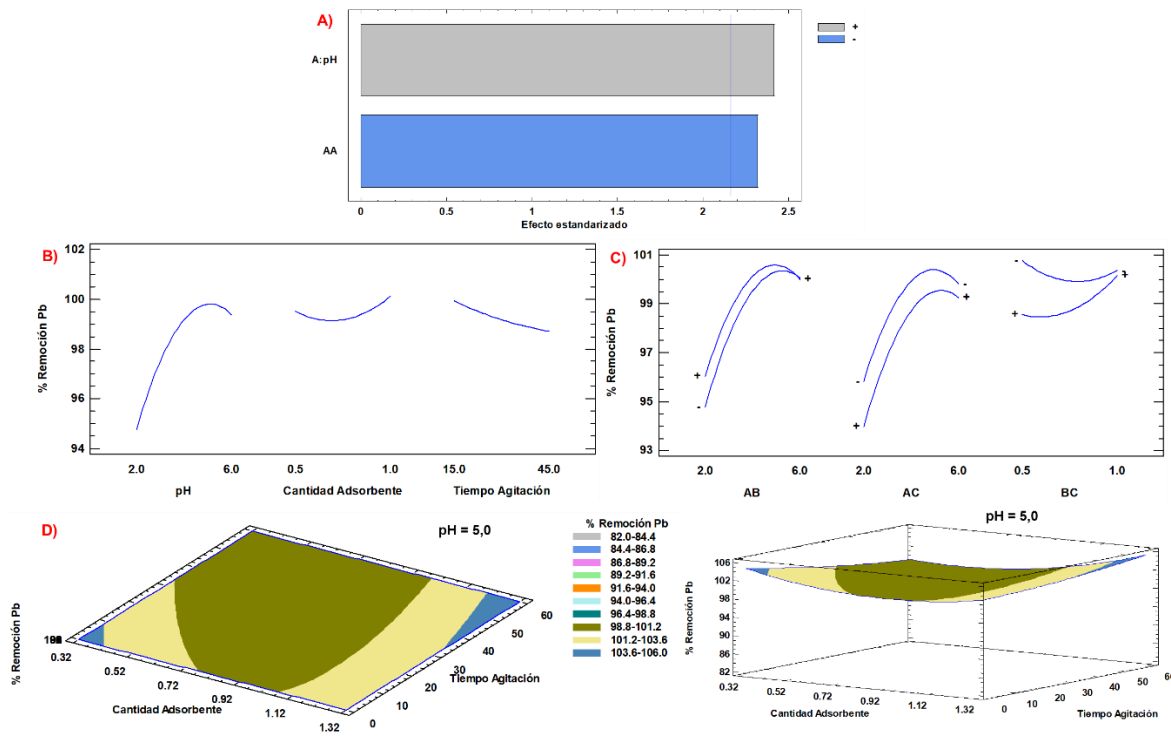


Figura 16. Diseño experimental de remoción de Pb utilizando el MTA.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (pH = 5,0)

7.5.2. Análisis estadístico del diseño experimental del MTB

Se realizó la exclusión de variables no incidentes (A, C, AA, BB, CC, AB, BC) para el MTB del estudio de Cd (Anexo 4A), debido a que sus valores en el diagrama de Pareto se encuentran por debajo del 4,0 %, con un nivel de significancia del 5,0 %. Este procedimiento se repitió para el estudio con Pb, siendo descartadas las variables A, B, CC, AB, BC (Anexo 4B).

El efecto negativo de la variable B sobre la remoción de Cd en el MTB se logra apreciar tanto en el diagrama de Pareto (Figura 17A) como en la gráfica de efectos principales (Figura 17B). La grafica de interacciones (Figura 17C) presenta mejores resultados a mínimas cantidades de adsorbente (B = 0,5 g), cuando el pH es alto (pH = 6) y los tiempos de contacto son prolongados (45 min). Se ajusta la superficie de respuesta a B = 0,5 g, donde los máximos porcentajes de remoción (99,4-103,0%) se atribuye a dos zonas: 1) pH bajos (0-5) y tiempos de contacto superiores a 40 minutos; 2) pH altos (pH = 5-8) y tiempos de contacto menores a 35 minutos (Figura 17D). Sin embargo, se sabe que la disponibilidad del metal de Cd disminuye a pH básicos (pH>6) por precipitación como carbonatos e hidróxidos [75], por lo que las condiciones expuestas en la segunda zona quedan descartadas. Los tiempos prolongados a pH bajos se asocian a la posible competencia entre los H⁺ y los cationes de interés por los sitios activos del material.

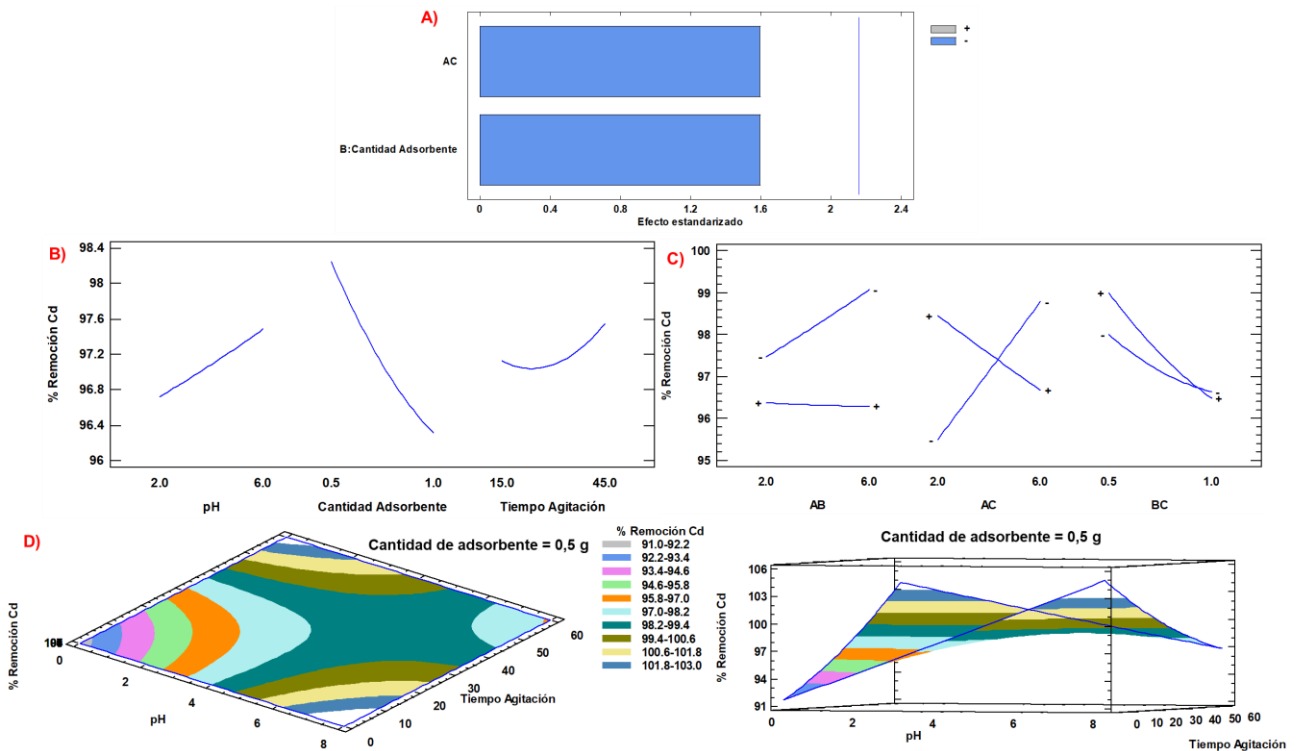


Figura 17. Diseño experimental de remoción de Cd utilizando el MTB.

- A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (Cantidad de adsorbente = 0,5 g)

En el caso del Pb, persiste un efecto positivo de la variable C sobre la remoción del metal utilizando el MTB (Figura 18 A y B). Sin embargo, las variables A y C no inciden de manera significativa en la variable respuesta (Figura 18B). La grafica de interacciones muestra mejores resultados a máximos tiempos de contacto (C = 45 min), cuando el pH es alto (pH = 6) e independientemente de la cantidad de adsorbente (Figura 18C). Se ajusta la superficie de respuesta a C = 45 min (Figura 18D), donde los máximos porcentajes de remoción (100,8-102,4 %) se atribuye a dos zonas: 1) pH bajos (0-3) y cantidades de adsorbente superiores a 1,0 g; 2) pH alto (pH = 6-8) y cualquier valor de B (0,3-1,3 g). Para la asignación de las mejores condiciones del sistema, se realiza el mismo raciocinio que en el caso del Cd para el mismo material, dado a la limitada movilidad del Pb en soluciones alcalinas.

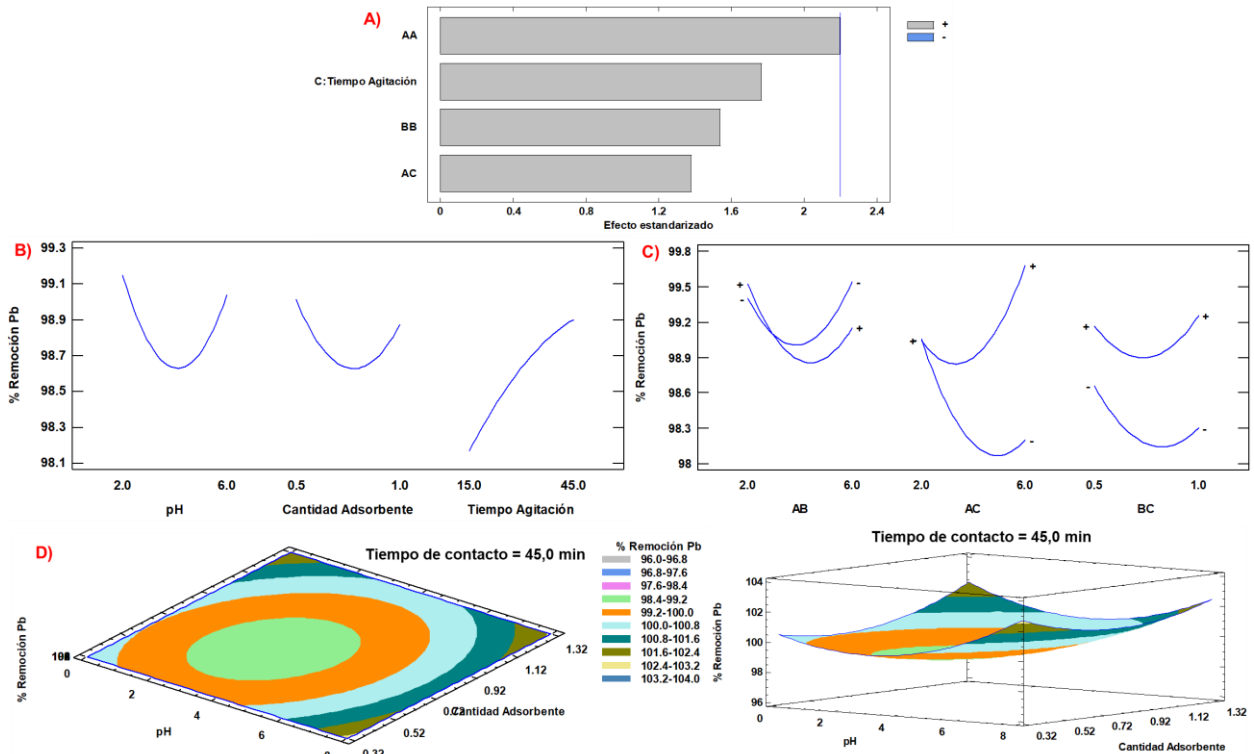


Figura 18. Diseño experimental de remoción de Pb utilizando el MTB.

A) Diagrama de Pareto, B) Gráfica de efectos principales, C) Gráfica de interacción, D) Superficie de respuesta estimada (Tiempo de contacto = 45,0 min)

7.5.3. Análisis estadístico del diseño experimental del MST

La tabla ANOVA particiona la variabilidad del % Remoción Cd (Anexo 5A) y Pb (Anexo 5B) en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, un efecto tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Se realizó la exclusión de variables no incidentes (B, C, AB, AC y BC) para el MST del estudio de Cd (Anexo 6A), debido a que sus valores en el diagrama de Pareto se encuentran por debajo del 4,0 %, con un nivel de significancia del 5,0 %. Este procedimiento se repitió para el estudio con Pb, siendo descartadas las mismas variables no incidentes como en el caso anterior (Anexo 6B).

El estadístico r^2 indica que el modelo, así ajustado, explica 60,37 % de la variabilidad en Porcentaje de remoción Cd. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 13,55. El error medio absoluto (MAE) de 8,95 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0 %, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %.

Para el metal de Pb el valor de $r^2 = 45,84 \%$, r^2 (ajustada por g.l.) = $26,15 \%$, Error estándar del estimado = $6,48$, Error absoluto medio = $4,28$, Estadístico Durbin-Watson = $1,76$ ($P = 0,3227$), autocorrelación residual de Lag 1 = $0,09$.

Las condiciones de los 16 experimentos para el MST se realizaron según indica la matriz del diseño generada por el software Statgraphic para las variables estudiadas (Tabla 44). La variable respuesta se expresa en función del porcentaje de remoción de Cd y Pb en el material. La Figura 19 representa la señal de corriente obtenida con los patrones de Cd y Pb antes y después del contacto con el material.

Tabla 44. Matriz de diseño experimental 2^k , con $k=3$ en la adsorción de Cd y Pb con el MST

N°	Variables			% Remoción	
	pH	Cantidad de adsorbente (g)	Tiempo de contacto (min)	Cd	Pb
1	4,00	0,75	55,2	100,00	100,00
2	0,64	0,75	30,0	26,09	69,21
3	4,00	0,75	30,0	100,00	94,64
4	4,00	1,17	30,0	100,00	100,00
5	4,00	0,75	30,0	100,00	97,50
6	4,00	0,75	4,8	100,00	94,85
7	6,00	0,50	45,0	100,00	96,64
8	2,00	0,50	15,0	94,95	99,95
9	4,00	0,33	30,0	100,00	99,83
10	6,00	0,50	15,0	100,00	97,34
11	6,00	1,00	15,0	100,00	92,91
12	2,00	1,00	45,0	100,00	98,84
13	2,00	1,00	15,0	100,00	99,83
14	6,00	1,00	45,0	100,00	99,36
15	7,36	0,75	30,0	100,00	100,00
16	2,00	0,50	45,0	100,00	98,78

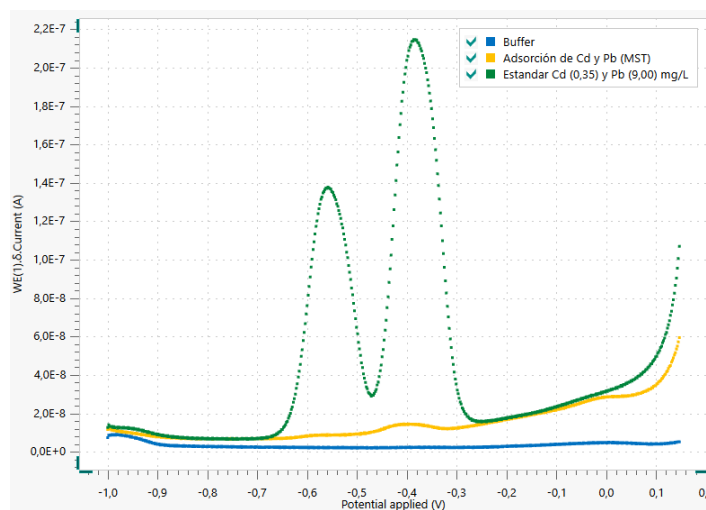


Figura 19. Comparación de la señal de corriente obtenida después de la adsorción de Cd ($0,35$ mg/L) y Pb ($9,0$ mg/L) sometido al MST frente a la señal de corriente inicial del estándar.

En la Figura 20 se indican las gráficas de efectos principales de las variables independientes (pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto) sobre la variable respuesta (% Remoción) para cada uno de los metales. Se pueden observar las similitudes en las formas de las interacciones simples entre los dos metales y el adsorbente, el efecto cuadrático es evidente.

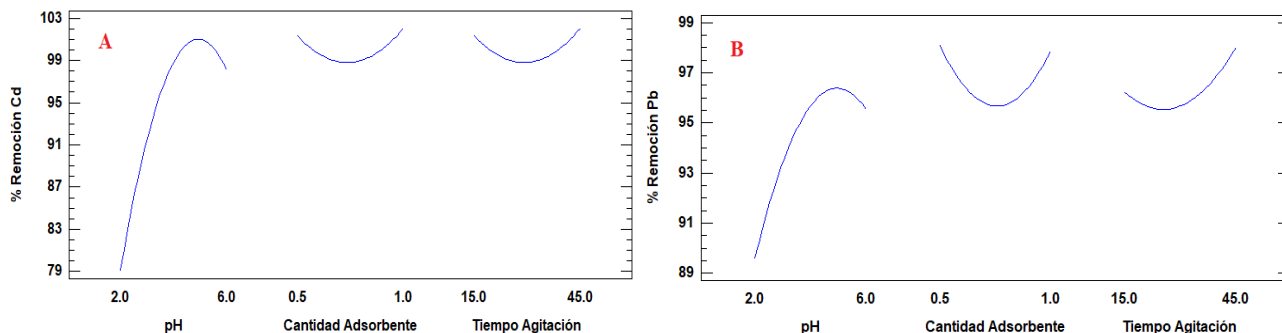


Figura 20. Gráficas de las variables principales para el porcentaje de remoción de A) Cd y B) Pb utilizando el MST

En el diagrama de Pareto (Figura 21 A), se analiza la influencia en la respuesta del sistema ante cambios en las variables, siendo evidente que el pH es la variable con mayor significancia sobre el porcentaje de remoción de Cd. En el caso del Pb, el pH también actúa como una variable positiva, sin embargo, no es considerada como una fuente de variación importante (Figura 21 B). El efecto positivo de esta variable indica que el incremento del pH en el rango estudiado para los dos metales (0,64 a 7,36) aumenta el porcentaje de remoción en el sistema.

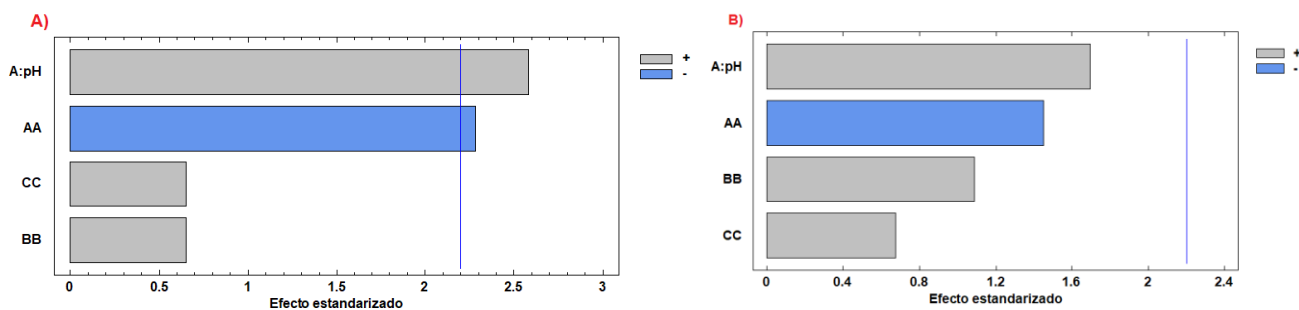


Figura 21. Diagrama de Pareto para la MST en la remoción de A) Cd y B) Pb

Por otro lado, la gráfica de interacción para Cd (Figura 22 A) señala que a medida que incrementa el valor del pH, la variable respuesta no depende de los niveles de los factores B y C, es decir que independientemente del valor de la cantidad de muestra y del tiempo de contacto, el porcentaje de remoción para los distintos valores de pH presentan la misma tendencia. De esta forma, se designa el valor de pH= 5 como valor óptimo para el proceso de adsorción. El mismo comportamiento se observa para la gráfica de interacción del metal Pb (Figura 22 B), a excepción de la interacción AC, donde la variable respuesta es ligeramente superior para tiempos de contacto más largos, siendo de igual forma el pH = 5 el más adecuado para la remoción.

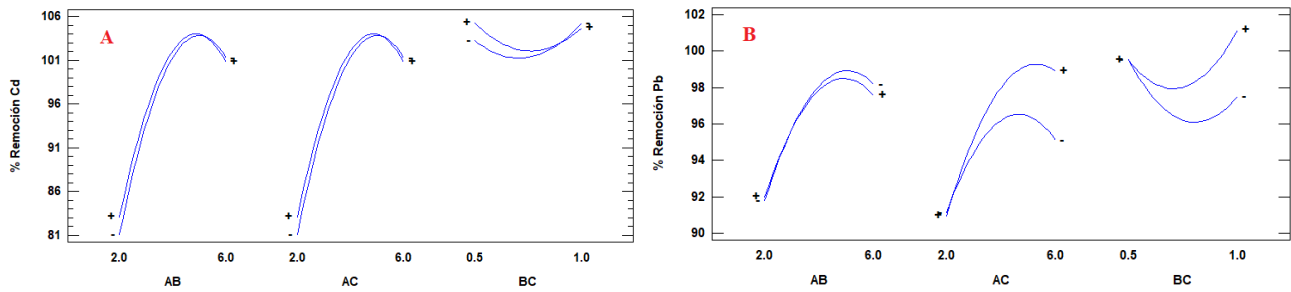


Figura 22. Diagrama de Interacción para la MST en la remoción de A) Cd y B) Pb

Teniendo entonces el valor de pH definido para ambos metales, se procede a analizar la gráfica de superficie de respuesta, para definir los valores óptimos de los factores B y C. En la Figura 23 A se aprecia que independientemente de los valores de cantidad de adsorbente y tiempo de contacto persiste altos niveles de remoción de Cd. Sin embargo, en el caso del Pb, una eficiente remoción se consigue a cantidades mínimas (0,3-0,6 g) o máximas (1,1-1,3 g) del material bioadsorbente, independientemente del tiempo de contacto (Figura 23 B). Teniendo en cuenta que la eficiencia de adsorción es directamente proporcional a la masa del adsorbente, se decide trabajar con cantidades máximas de la misma (1,2 g), y tiempos de contacto de 15 minutos para fines prácticos de experimentación.

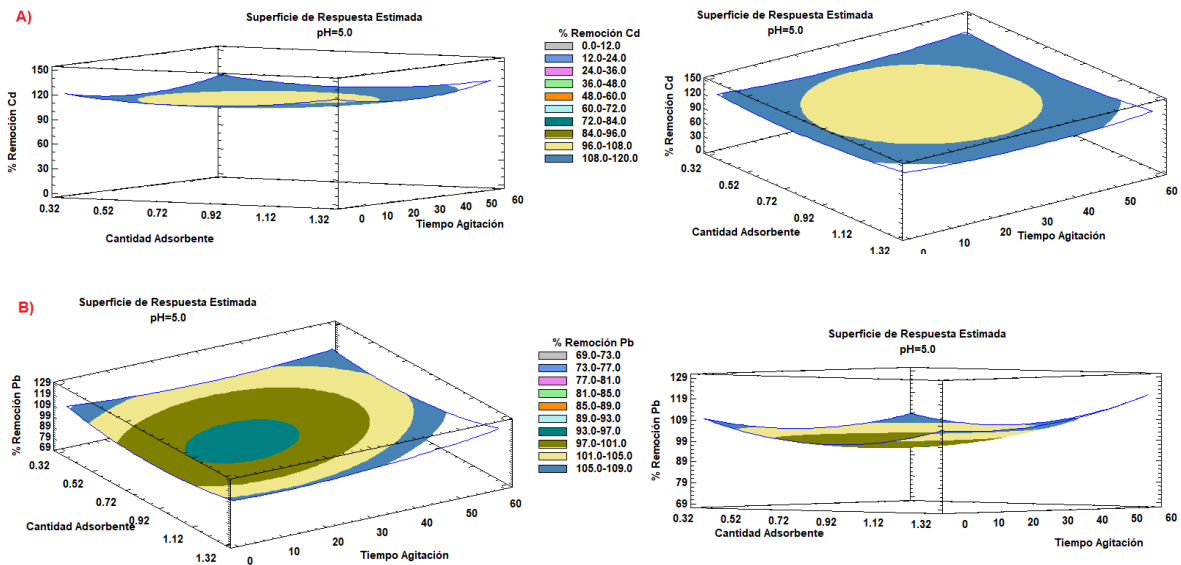


Figura 23: Diagrama de la Superficie de Respuesta Estimada para A) Cd y B) Pb

En este caso, se establece el MST como el material de mayor incidencia en la variable respuesta y apropiado en el estudio de las isothermas de adsorción para ambos metales.

En la Tabla 45, se presentan los valores óptimos de los porcentajes de remoción de los metales, en el Modelo de Superficie de Respuesta (MSR), para los tres materiales analizados.

Tabla 45. Valores de la optimización de respuesta del diseño factorial para Cd y Pb, mediante MSR

	Cd			Pb		
	MTA	MTB	MST	MTA	MTB	MST
Valor óptimo de % remoción	113,528	104,237	119,148	102,952	101,698	107,746

MST: Material sin tratamiento; MTA: Material tratamiento ácido- H_3PO_4 ; MTB: Material tratamiento básico-NaOH; MSR: Modelo de Superficie de Respuesta.

Evidentemente los tres materiales presentaron remociones satisfactorias de las concentraciones de Cd y Pb, que comúnmente se encuentran en muestras de agua contaminadas con estos metales. Teniendo en cuenta, que los tratamientos con H_3PO_4 y con NaOH no alteraron la capacidad de adsorción del material, nuestra investigación continuó realizando experimentos solo con el MST, con el fin de disminuir costos en el momento de la segunda etapa de esta investigación, puesta en marcha en zonas contaminadas.

7.6. Isotermas de adsorción

El rango de concentración de las isotermas de adsorción para los dos metales se definió de acuerdo con los estudios realizados en aguas residuales por diferentes autores. Para los valores mínimos de concentración se tomó como un promedio de los niveles Cd (0,35 mg/L) y Pb (9,0 mg/L) comúnmente reportados en residuos hídricos domésticos e industriales (ver Tabla 46). Mientras que el valor máximo de análisis se dispuso a partir de una planta de fundición de cobre, que dado a procesos industriales genera altas cantidades de metales [76].

Tabla 46. Revisión de concentración en residuos hídrico domésticos e industriales

Matriz	Concentración máx. (mg/L)		Referencia
	Cd	Pb	
Ciénaga grande de Santa Marta, Colombia	0,480	17,76	[77]
Río Magdalena-Tramo Tolima, Colombia	0,050	0,190	[78]
Agua residual de la PTAR de la Universidad Tecnológica de Pereira	0,154	0,393	[79]
Río Ranchería en la Guajira	0,750	9,470	[60]
Río Cauca (trayecto Caucasia-Achí)	0,310	20,01	[80]

De acuerdo a la Figura 24 se aprecia que la sorción de los metales Cd y Pb en los rangos de concentración trabajados para el MST es de carácter lineal, dado a los valores del coeficiente de linealidad (r^2) de ambos metales, 1,0 y 0,9992 respectivamente.

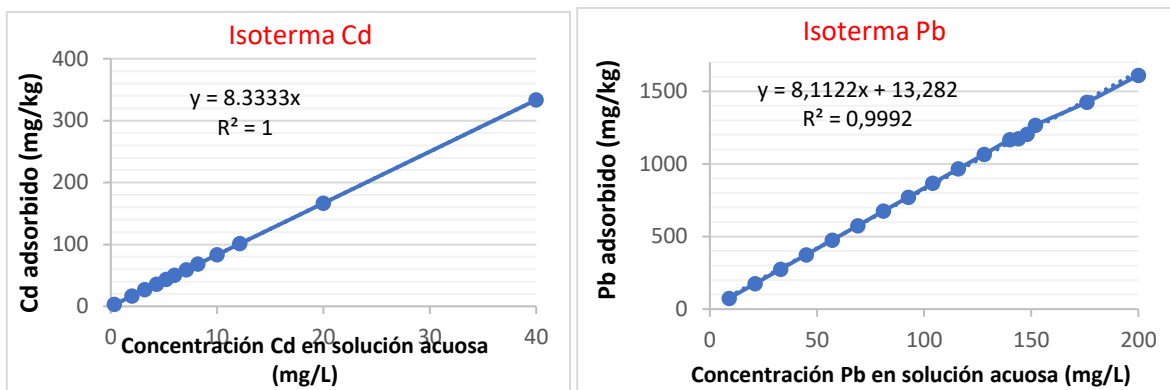


Figura 24. Isothermas de adsorción a 22 °C de Cd y Pb en MST (condiciones: pH: 5,0, cantidad de adsorbente: 1,2 g, tiempo de contacto: 15 min, volumen de solución: 10 mL)

Una isoterma de sorción lineal describe un comportamiento donde el material no alcanza una concentración máxima, dado que siguen existiendo sitios activos dispuestos a adsorber el metal de interés. Sin embargo, este modelo lineal se presenta en los rangos de concentración de 0,35 a 40,0 mg/L para Cd y entre 9,0 y 200,0 mg/L para Pb, por lo que se sugiere un estudio a mayores concentraciones, para comprobar si persiste el mismo comportamiento o se ajustan al modelo de Langmuir o Freundlich.

Como las dos isothermas son de carácter lineal, se compara los coeficientes de sorción, K_p (ver Tabla 2), el cual proporciona una medida de la relación entre la concentración del analito adsorbido y la concentración en solución, y viene dada por la pendiente de la curva. De acuerdo con lo anterior, se indica, que el grado de sorción de los metales en el MST es similar, presentando una ligera tendencia por el Cd (8,33 L/kg), respecto al Pb (8,11 L/kg). Valores altos de K_p indica una alta retención del metal en la fase sólida a través de la adsorción y la reacción química. Por el contrario, un valor bajo de K_p indica que una gran cantidad del metal se quedó en la solución [81]. De acuerdo con lo anterior, el material proveniente de la *Musa paradisiaca* L presenta afinidad similar por los dos metales en solución (Cd^{2+} y Pb^{2+}). Aunque los sitios activos en esta experimentación no se saturaron, para el rango muestreado, el material puede seguir adsorbiendo metales en muestras altamente contaminadas.

7.7. Caracterización

Con el fin de determinar las características del material bioadsorbente con respecto a su funcionalidad y composición, se realizaron análisis de caracterización para así relacionar su actividad adsorbente sobre los analitos objetivos de este proyecto, además de proveer información acerca de sus propiedades físicas o químicas mediante las siguientes técnicas.

7.7.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

La caracterización térmica de la cáscara de plátano se realizó con el fin de identificar el perfil térmico en el que ocurren los procesos de descomposición de los diferentes componentes de la cáscara. Los comportamientos en cuanto a los perfiles de temperatura obtenidos para las dos muestras de cáscara de plátano sometidas a tratamiento ácido y

básico y la muestra sin tratamiento, no presentan mayor diferencia bajo estas condiciones. Se puede distinguir en la Figura 25, un rango de temperaturas similares en los tres tipos de materiales, MTA, MTB y MST, destacando tres zonas importantes.

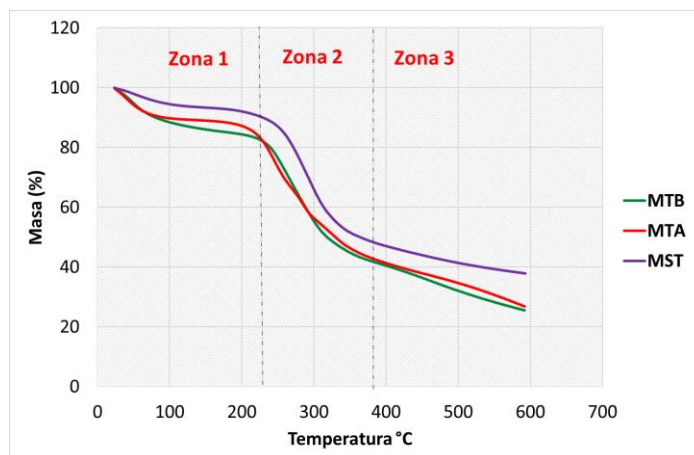


Figura 25. Termograma de descomposición de las muestras MTA, MTB y MST obtenidos por ATG. Condiciones de ATG en la sección 6.8.4.

La zona 1 correspondiente al rango entre la temperatura ambiente hasta 230°C, corresponde a la eliminación de agua, CO₂, CO y desorción de solvente, como también el inicio de la descomposición de hemicelulosa que suele estar cercana a 250 °C. Por lo cual, se establece una pérdida mayor de masa por deshidratación para el MST>MTA>MTB.

La zona 2 entre 230 °C y 380 °C abarca la descomposición de la celulosa, e incluso lignina asociada a esta celulosa en pequeñas cantidades. Además, la degradación térmica de las fibras de celulosa puede verse influenciada por la presencia de microfibrillas que contienen regiones tanto amorfas como cristalinas, donde se localiza la celulosa de una manera desordenada en la superficie [82]. Para este caso, es mayor el porcentaje de masa perdida para el MST, que MTA y MTB, estos últimos, casi similares.

La zona 3, a partir o cercana a 380 °C hasta temperaturas superiores, comprende pérdidas de mayor masa, que incluyen o se atribuyen principalmente a la lignina, compuesto mayoritario de la cáscara de plátano [83]. Para este rango, es común atribuir la pérdida de masa a la descarboxilación de los compuestos fenólicos, grupo funcional mayoritario en los polímeros que hacen parte de la estructura de la lignina.

Las etapas comunes que suelen presentarse en este análisis suelen ser atribuidas a: procesos de desorción y secado, sublimación, reacción de oxidación y descomposición de diferentes componentes de la muestra, que suelen afectarse por factores como la velocidad de calentamiento o la atmosfera en la que se realiza el análisis. Aunque, se presente un mismo comportamiento en el proceso termogravimétrico para los tres tipos de material, el MST presenta levemente una pérdida mayor de masa frente a MTA y MTB. Generalmente, la degradación térmica del 95% de la biomasa seca ocurre entre los 200 °C y 400 °C [84], tal como se observa en los resultados obtenidos para las muestras pretratadas y sin tratamiento.

7.7.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR - TF)

El análisis mediante espectroscopia infrarroja se aplicó para el MST, MTA y MTB, con el fin de observar e identificar algún cambio relevante en la composición del material. Se empleó para el análisis IR, la pastilla de KBr y el modo ATR, para efectos de comparación y poseer una referencia espectral de la cáscara de plátano.

En la Figura 26 y Anexo 7 (Espectro IR-ATR) se observa que no hay diferencias significativas con respecto a las señales más representativas en cada uno de los espectros empleando tanto la pastilla de KBr y ATR. Los espectros realizados con ATR sugieren una menor preparación de la muestra en comparación a los empleados con KBr, pero, suelen presentar señales que no difieren en gran manera. La Tabla 47 contiene las frecuencias comunes observados en los espectros IR para cada una de las muestras, MTA, MTB y MST.

Para el análisis de los espectros, tanto ATR como con pastilla de KBr, se identificaron señales comunes entre ellos, destacando una señal entre $3000 - 3650 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a señales de grupo OH de alcoholes e incluso fenoles, las cuales suelen ser anchas, variables, pero siempre amplias. Teniendo en cuenta la composición química de la cáscara, las estructuras de la celulosa, hemicelulosa y lignina son comunes por presentar el grupo -OH, por lo cual, es común ver esta banda representativa en todos los espectros. Esta similitud se presenta para los espectros obtenidos con pastilla de KBr, pero la banda de -OH suele correrse un poco hacia un número de onda mayor, pero no supera el rango perteneciente a este grupo funcional, por lo cual, siguen representando la misma señal para -OH, cabe destacar que las bandas para $-\text{CH}_2$, siguen presentando los mismos valores en el número de onda para todos los espectros, indicando que son las mismas bandas para este tipo de enlace.

Tabla 47. Frecuencias comunes para grupos funcionales presentes en los espectros IR (KBr y ATR) para la cáscara de plátano (MST, MTA, MTB)

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias cm^{-1}
O-H	Alcoholes e incluso fenoles, ácidos carboxílicos	$3000 - 3650 \text{ cm}^{-1}$
Deformación del enlace -CH de los grupos $-\text{CH}_2$	Esqueleto de celulosa, hemicelulosa y lignina	2850 cm^{-1} y 2919 cm^{-1}
C-O	Ácidos carboxílicos, esteres, alcoholes, éteres,	$1010 - 1080 \text{ cm}^{-1}$
Enlace C-O, estiramiento de C-C o flexión de C-OH	Grupo de alcoholes secundarios y éteres presentes en el esqueleto de la celulosa (otro compuesto presente xilanos)	$1034 - 1040 \text{ cm}^{-1}$
Enlace C-O, C-C o flexión de C-OH	Identificación rápida de la hemicelulosa	$1424, 1044$ y 897 cm^{-1} [85]

CH ₂ -OH	Presencia de hemicelulosa, celulosa e incluso la lignina	1420 cm ⁻¹
Deformaciones aromáticas en el plano C-H	Bandas tanto de celulosa como de lignina	1140–1130 cm ⁻¹
Flexión de O-H	Absorción de agua o asociada con lignina	absorciones débiles alrededor de 1650 cm ⁻¹
O-H	Asociada con lignina	1639 cm ⁻¹
-COOH	Rompimiento de enlace -COOR entre hemicelulosas	1735 cm ⁻¹
-OH fenólico y C-H alifático en grupos metilo	Lignina	1370–1375 cm ⁻¹

Otra banda muy representativa es la que aparece en el rango 1010 – 1080 cm⁻¹, atribuida al enlace C-O, grupo funcional de compuestos como ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes, éteres, esta banda suele presentar una intensidad muy fuerte, tal como se observa para cada uno de los espectros en los dos modos de análisis. Igualmente, es común definir esta banda para xilanos, un polisacárido de cadena lineal de residuos de xilosa, compuesto derivado de la hemicelulosa. Además, la estructura de la hemicelulosa es similar a la de la celulosa, por lo cual, algunas de estas bandas podrían representar a estos dos compuestos [86].

La razón de la aparición de bandas referentes a xilanos puede ser atribuida a la despolimerización de la hemicelulosa, mayormente, cuando es sometida a tratamientos ácidos o débilmente ácidos donde ocurre la hidrólisis ácida, influyendo en la intensidad de aquellas bandas. En la Figura 27 se aprecia un aumento en la intensidad de la banda C-O para el MTA, en contraste con el MTB y MST, donde el oxígeno al estar cargado negativamente favorece la interacción con los iones Cd²⁺ y Pb²⁺.

Hay ciertas bandas medianamente fuertes en su intensidad, que suelen ser atribuidas para la identificación rápida de la hemicelulosa y estas aparecen a 1424, 1044 y 897 cm⁻¹ [85]. Pero en cada uno de los espectros, la banda a 1420 cm⁻¹, aunque es de muy baja intensidad, es la única que puede indicar la presencia de hemicelulosa, celulosa e incluso la lignina, correspondiente a enlaces -CH₂-OH. La región espectral que incluye bandas de absorción medianamente fuertes entre 1070-1150 cm⁻¹, cercana a la banda correspondiente al C-O, suelen asignarse a las deformaciones aromáticas en el plano C-H. Comúnmente, el rango estrecho entre 1140–1130 cm⁻¹, suelen ser bandas analíticas normalizadas tanto de celulosa como de lignina, cuando estas no presentan afectación de interferencias [87].

Para el caso de los espectros obtenidos, suelen presentarse bandas entre 1070 cm⁻¹ y 1150 cm⁻¹, asociadas a enlaces C-O; estiramiento de C-C; y flexión de C-OH en polisacáridos, que incluso son representativas de aromáticos sustituidos. Los carbohidratos originan vibraciones que están asociadas con otras vibraciones en la región espectral entre 1000-1300 cm⁻¹ [88]. Otras bandas entre el rango de 1400 – 1530 cm⁻¹ suelen atribuirse a

deformaciones asimétricas de enlaces C-H del esqueleto de anillos aromáticos de la lignina, sin embargo, estas pueden diferir en su intensidad.

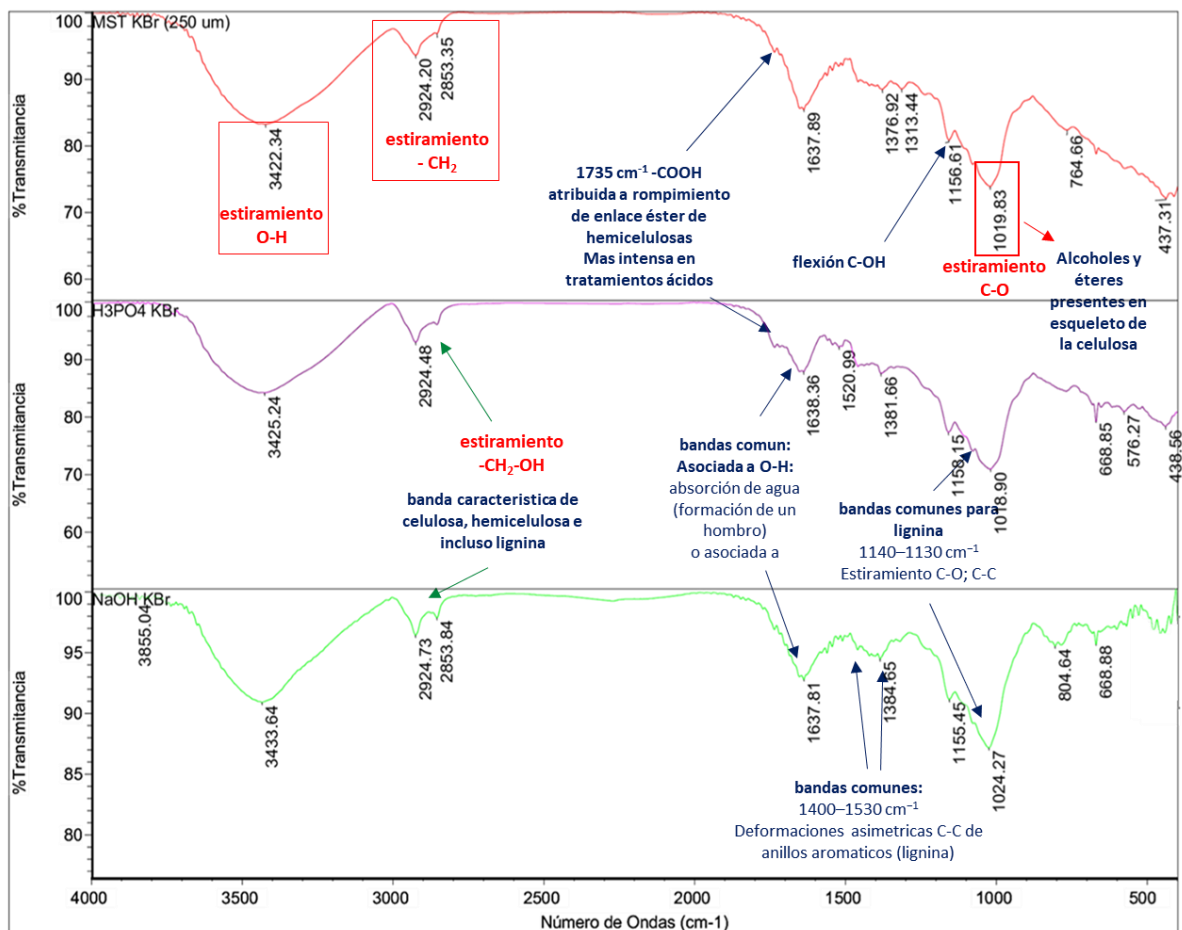


Figura 26. Espectros IR (KBr) para el MST, MTA, MTB.

Otra banda muy peculiar que se presenta en cada uno de los espectros es la banda de flexión de O-H debido, a la absorción de agua o asociada con lignina, que aparece para estos compuestos. Estas bandas suelen presentar absorciones débiles alrededor de 1650 cm^{-1} , lo que resulta en la asimetría y ensanchamiento de las bandas más intensas en 1600 cm^{-1} [89]. En todos los espectros esta banda está presente en este rango, a excepción del espectro de la muestra sin tratamiento analizada por ATR, que suele aparecer como una banda más pronunciada en 1601 cm^{-1} , que, en comparación con la banda para los demás espectros, suele aparecer a 1639 cm^{-1} .

Otra banda que suele aparecer en todos los espectros es la que se encuentra alrededor de 1735 cm^{-1} atribuida a enlace -COOH producto del rompimiento de C-O del grupo éster de las uniones de lignina con hemicelulosa, la cual es notoria en los tratamientos ácidos de las muestras, indicado que la hidrólisis ácida favorece su aparición debido a que los enlaces β -glucosídicos y cadenas laterales en hemicelulosas son escindidas [86]. El aumento de los grupos carboxílicos genera un incremento de la carga negativa superficial del material

provocando una mayor interacción con los iones de interés. Otra región espectral que sobresale se encuentra entre 1300-1380 cm^{-1} , donde destaca una banda a 1376 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} , aunque es una banda débil, esta suele ser común en los espectros de muestras de lignina, en la que se atribuye comúnmente, en 1370–1375 cm^{-1} para -OH fenólico y C-H alifático en grupos metilo.

Los grupos esteres presentes en el material pueden sufrir alteraciones por hidrólisis básica, debido a la reacción de saponificación de los mismos según la siguiente ecuación química:



En la Figura 27 se observa una disminución de la intensidad de la banda (1024 cm^{-1}) de estiramiento C-O de los grupos esteres para el MTB, indicando la saponificación del mismo e incrementando la cantidad de grupos activos como lo es el grupo carboxílico.

En términos generales, no existe variación de los espectros de forma significativa, sin embargo, si se aprecia una marcada diferencia entre la intensidad de las bandas (Figura 27), la cual está asociada a la concentración total de los grupos activos presentes en el material, siendo el de menor intensidad asociado al MTB, seguido del MTA y por último el MST. Esto sugiere mejores porcentajes de remoción para el MST, aunque el análisis del diseño experimental demuestra que los tres materiales funcionan de forma eficiente en la adsorción de ambos metales (ver Tabla 44).

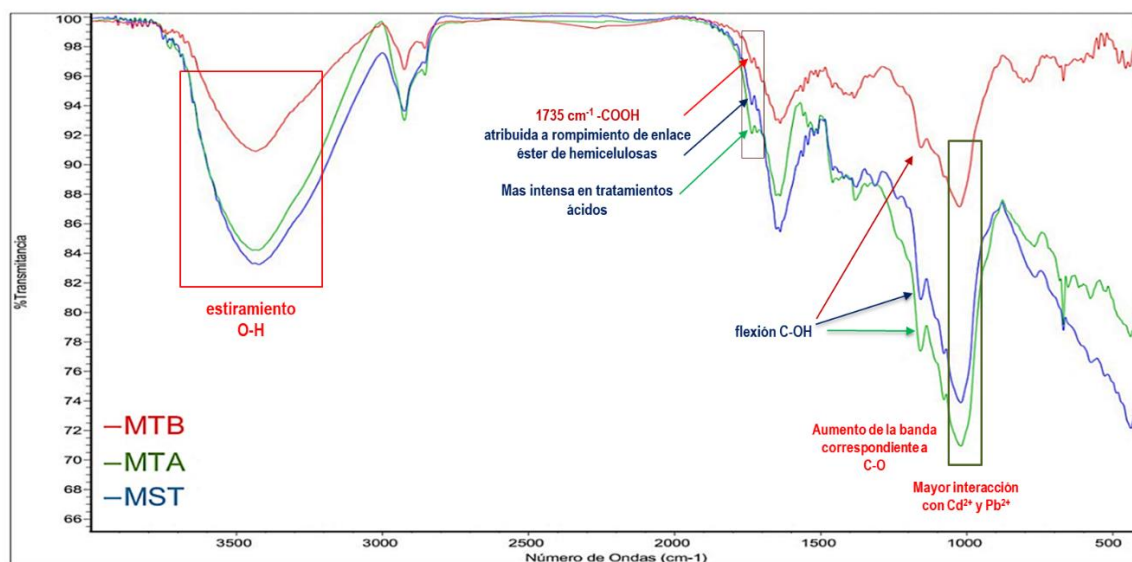


Figura 27. Espectros IR (KBr) superpuestas del MTB, MTA y MST

En la Figura 28 se presenta los espectros IR del MST antes y después del contacto con los metales Cd y Pb. La disminución de la intensidad de la banda (1024 cm^{-1}) de estiramiento C-O y la banda O-H a $3000\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ confirma la formación del enlace de coordinación del grupo carboxílico e hidroxilo con los iones de metales Cd y Pb, debido a los pares de electrones libres del oxígeno de estos grupos funcionales.

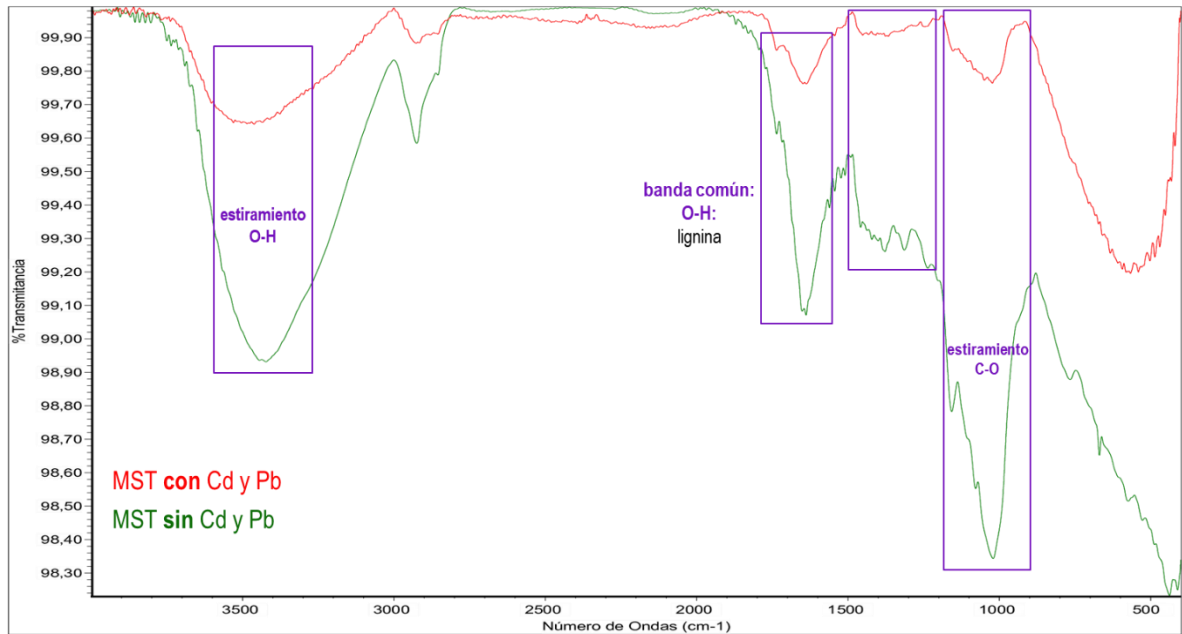
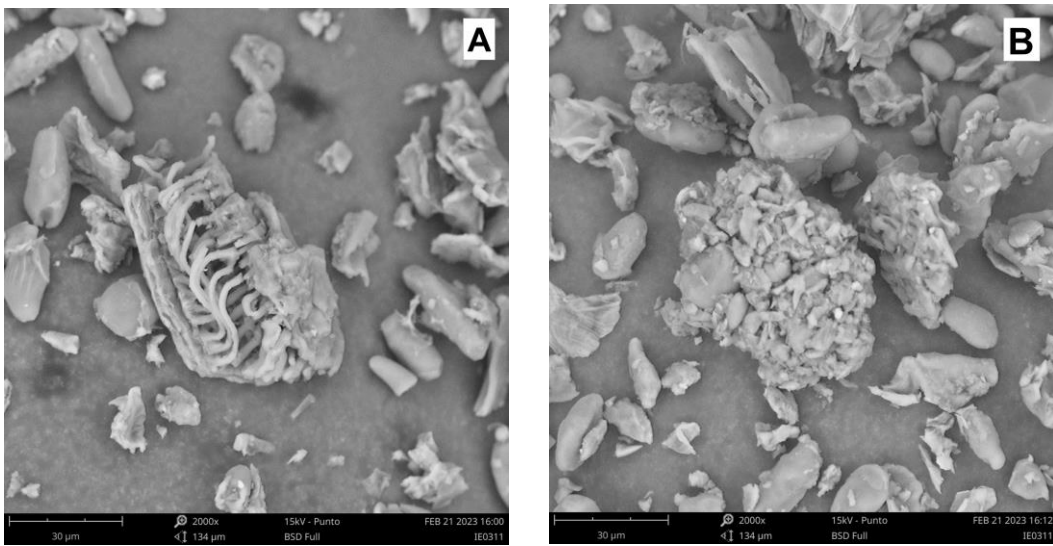


Figura 28. Comparación de espectros IR del MST antes y después del contacto con los iones de metales Cd^{2+} y Pb^{2+}

7.7.3. Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) del MST

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó para el MST, material de interés en la adsorción de Cd y Pb. La Figura 29 presenta las micrografías obtenidas correspondientes al MST sin ningún efecto de contacto con los metales, con el fin de identificar la morfología que caracteriza el material y la distribución de las estructuras que provienen de la cáscara de plátano.



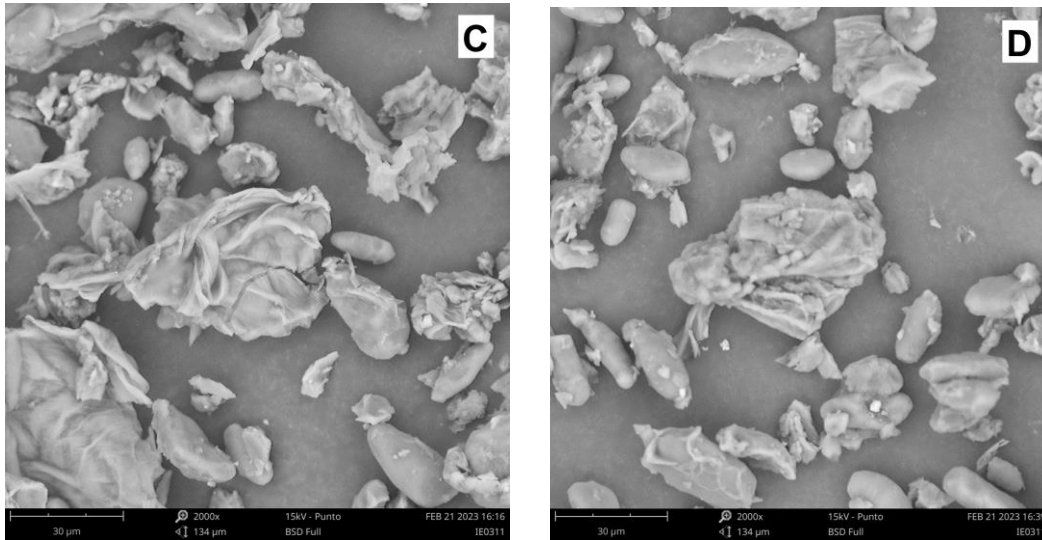


Figura 29. Micrografías MEB del MST. Se destacan 4 formas de aglomerados dentro del MST. A) Interior del aglomerado. B) Aglomerado y parte externa rugosa. C) Aglomerado y parte externa lisa. D) Aglomerado y combinación parte externa y rugosa. Condiciones de análisis del MEB en el apartado 6.8.2.

Las micrografías de la Figura 29 presentan la variedad de las aglomeraciones presentes en el MST. En la Figura 29A se observa el interior de una aglomeración, compuesta principalmente por microfibras, y pequeñas aglomeraciones en la parte derecha. En una ampliación más a detalle (Anexo 8A), se puede corroborar otras microfibrillas, que, aunque muy pocas y más pequeñas, suelen estar alrededor o en la superficie. La Figura 29B, presenta otra forma de aglomeración, esta vez un poco compacta, formada por gránulos amorfos y muy pequeños, formando una especie de capa rugosa. Cabe destacar, que, aunque tiene gránulos amorfos, hay presencia de otros gránulos con apariencia lisa y de mayor tamaño que logran compactarse en la misma aglomeración.

La Figura 29C presenta otro aglomerado con una apariencia externa lisa mucho mayor, en el cual, se resaltan unas microfibras que rodean el aglomerado encapsulando posiblemente otros gránulos. La Figura 29D, presenta variedad en su apariencia, es decir, se observa, una combinación entre la capa rugosa y lisa, que anteriormente se observa en la Figura 29B y 29C. Además, la parte interna del aglomerado presenta microfibras como en la Figura 29A.

En el trabajo realizado por Rodríguez [90] se afirma la presencia de celulosa en forma de microfibrillas en residuos de cáscara de plátano. Aunque el MST no es sometido a hidrólisis ácida o básica, la exposición de la celulosa es notoria, particularmente, atribuido al tamaño de partícula de 250 μm , que favorece la interacción con los iones de los metales Cd y Pb. Mientras, que las aglomeraciones se atribuyen a residuos de hemicelulosa y lignina, las cuales presentan una apariencia similar a las expuestas en este trabajo.

Las micrografías obtenidas generalmente presentan diversidad de partículas aglomeradas con variedad en su apariencia y tamaño, tal como se observa en la Figura 30A. Los pequeños gránulos con una apariencia lisa y de forma ovalada (recuadro rojo) hacen parte

del interior de otras aglomeraciones (recuadro azul). Esta última, es ampliada en la Figura 30B, donde se detalla con claridad la inclusión de estos gránulos en una de las aglomeraciones. Estos gránulos pueden corresponder a la presencia de almidón.

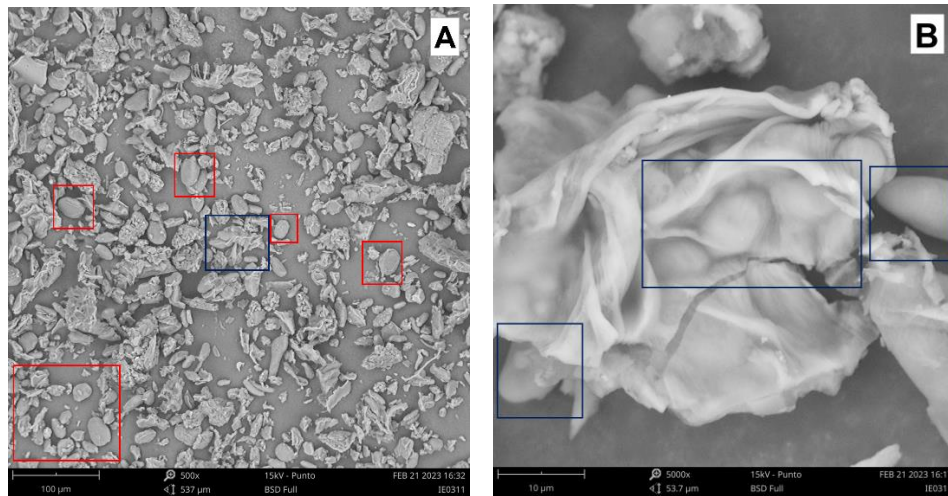


Figura 30. Micrografías MEB. A) Apariencia general de las micrografías con diversidad de aglomeraciones. Recuadro rojo: gránulos de mayor tamaño y apariencia lisa. B) Ampliación del recuadro azul: inclusión de gránulos lisos en una aglomeración.

7.7.4. Análisis elemental del MST a partir de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX)

El analizador por dispersión de energía de rayos X (EDX) permite estudiar la composición de ciertos elementos en zonas específicas en la superficie de la muestra. En la Figura 31 se enseña los puntos específicos de análisis elemental del MST, mientras que la Tabla 48 hace mención del porcentaje elemental de la zona estudiada.

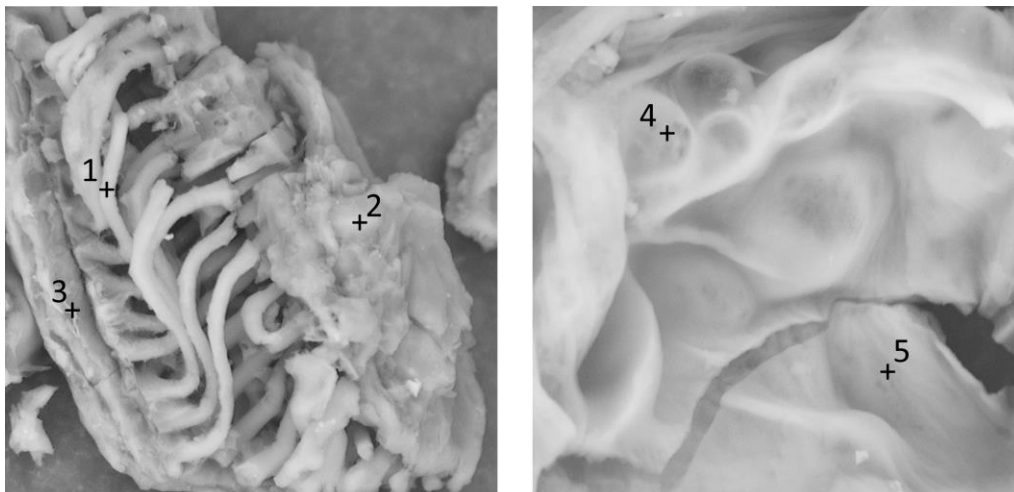


Figura 31. Zonas de análisis por dispersión de energía de rayos X del MST. Condiciones de análisis del EDX en el apartado 6.8.3.

Tabla 48. Porcentaje en peso y atómico de la composición elemental del MST

Elemento	% Peso					% Atómico				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
C	61,76	60,01	61,88	56,49	58,60	69,57	67,94	71,37	67,11	67,28
O	34,42	36,14	29,34	32,23	35,57	29,11	30,72	25,40	28,74	30,66
K	3,82	3,85	6,81	10,41	5,82	1,32	1,34	2,41	3,80	2,05

De acuerdo a la Tabla 48, sobresale los altos porcentajes de carbono y oxígeno, dado la naturaleza lignocelulósica del material, compuesto por dos polímeros de carbohidratos, que son celulosa y hemicelulosa, y un polímero aromático, que es la lignina con una gran variedad de grupos funcionales: hidroxilos alifáticos y fenólicos, grupos carboxílicos, carbonilo, metoxilo, siendo el carbono el elemento predominante. Por otro lado, el potasio está incorporado en la estructura mediante enlaces iónicos con el oxígeno de grupos carboxílicos e hidroxilos.

7.7.5. Análisis de pH

El pH determinado para las diferentes relaciones del MST con volúmenes de agua, proporcionó información acerca del grado de acidez del material. El pH es un factor importante en la adsorción, por lo cual, puede afectar las interacciones de la muestra o cáscara de plátano frente al metal a adsorber. La Tabla 49 presenta el pH de la muestra a diferentes relaciones MST:agua.

Tabla 49. pH de la muestra de cáscara de plátano (MST) con varias relaciones de agua

Relación (g MST: mL H ₂ O)	pH
1:5	7,07
1:10	6,98
1:15	6,84
1:20	6,85
1:30	7,09
1:40	7,02

Muchas de las matrices en las que se hace estudios de adsorción de metales pesados suelen ser acuosas, particularmente provenientes de fuentes hídricas contaminadas. La disposición de cada metal en la solución depende del pH, permitiendo al metal permanecer ionizado o formando sales que terminan precipitando en el sedimento de las aguas.

Los valores de pH obtenidos permiten establecer una capacidad baja de intercambio de protones de los grupos funcionales de la composición química del material (*las partículas del material presentan electroneutralidad*), con lo cual, se define una mayor interacción del analito con el material, atribuida a la estructura de las moléculas contenidas en la composición química que caracteriza al bioadsorbente. Para el estudio de adsorción de los metales cadmio y plomo se favorece adecuar un pH ácido (ver sección de isotermas) en la

matriz acuosa, para así obtener un porcentaje mayor de retención y mejor eficiencia de remoción. Por ende, es factible acondicionar también la matriz para generar así, mayor favorabilidad en la inclusión de los metales cadmio y plomo dentro de los sitios activos o poros del material obtenido a partir de la cáscara de plátano. Sin embargo, por la alta eficiencia en el proceso de adsorción del MST para los dos metales, el estudio no requiere adecuar la superficie para los rangos de concentración analizados.

7.7.6. Análisis solubilidad

Se realizó pruebas de solubilidad sobre el material óptimo correspondiente al MST, para la adsorción de Cd y Pb. Con el fin de establecer la interacción con solventes polares, medianamente polares y apolares, (agua, etanol, acetonitrilo y hexano, respectivamente). (Ver Tabla 50).

Tabla 50. Solubilidad del MST en solventes polares a apolares

Relación MST:solvente (1:5)	
Solvente	Resultado
H ₂ O	Medianamente soluble
Etanol	Insoluble
Acetonitrilo	Insoluble
Hexano	Insoluble

La mayor interacción se presenta con el agua, debido a los grupos funcionales que están presentes en la composición química del MST, como grupos hidroxilo -OH de la celulosa, hemicelulosa y lignina, por lo cual, es posible observar, un cambio en la apariencia del material formándose una pasta (ver Figura 32).

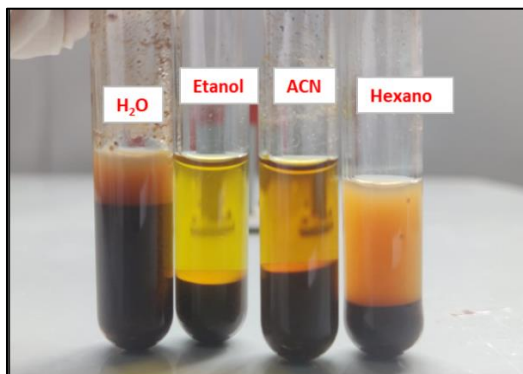


Figura 32. Fotografía de la solubilidad del MST en los solventes empleados.

7.8. Determinación de la presencia de cadmio y plomo en muestras de río aplicando técnica polarográfica.

Las muestras de río recolectadas corresponden al río Molino y río Ejido antes de la desembocadura al río Cauca en la ciudad de Popayán, Cauca. Las muestras fueron almacenadas en recipientes plásticos para posterior cuantificación de los metales cadmio y plomo, con el fin de reportar posible contaminación en los dos afluentes muestreados. La

Tabla 51 presenta los datos acerca de las características de las muestras de río recolectadas.

Tabla 51. Datos recolectados de las muestras de río Molino y río Ejido

Parámetro	Río Molino	Río Ejido
	Valor	Valor
pH	7,18	6,85
Temperatura (°C)	16,5	17,0
Conductividad (mS/cm)	0,00	0,02

Las muestras de río fueron almacenadas en la nevera a 4 °C para su posterior tratamiento y cuantificación de metales cadmio y plomo. Para ello, se realizó la medición de los metales disponibles y metales totales en cada una de las muestras de río. Se realizó un blanco para evitar señales de interferencias.

7.8.1. Metales disponibles en muestras de río Molino (MR1) y río Ejido (MR2)

Se realizó la filtración de las muestras MR1 y MR2 a través de una membrana de Nylon de 0,2 µm para su posterior cuantificación de metales cadmio y plomo. La Figura 33, muestra que los picos correspondientes a los potenciales de reducción de cadmio y plomo (-0,56 V y -0,39 V, respectivamente), no aparecen, atribuyendo que no hay presencia de metales cadmio y plomo de manera disponible en las dos muestras de río.

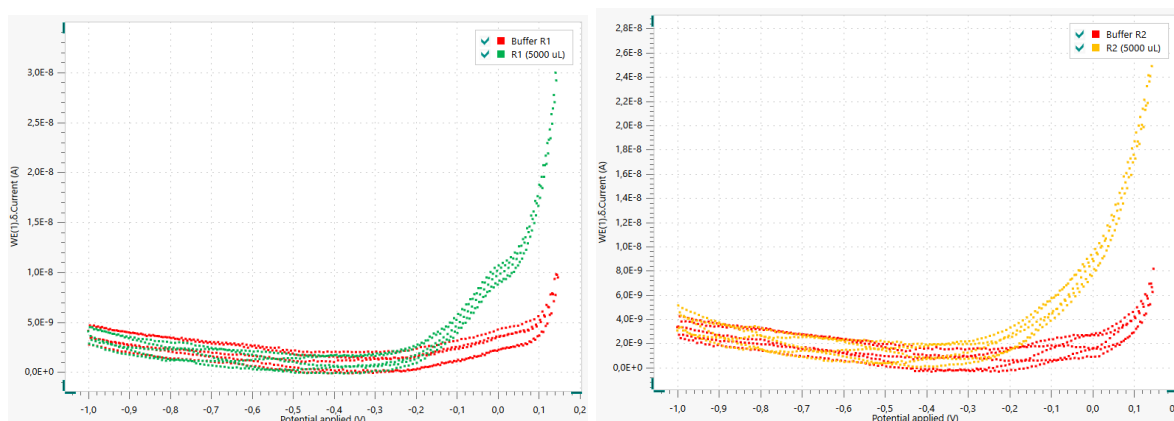


Figura 33. Voltamperogramas para de MR1 y MR2 utilizando 5 mL de cada muestra para metales disponibles.

7.8.2. Metales totales en muestras de río

Para la determinación de metales totales en las muestras de río se realizó digestión previa con HNO₃ y peróxido de hidrogeno durante 2 horas. La Figura 34 representa el voltamperograma del blanco de muestra para MR1 y MR2.

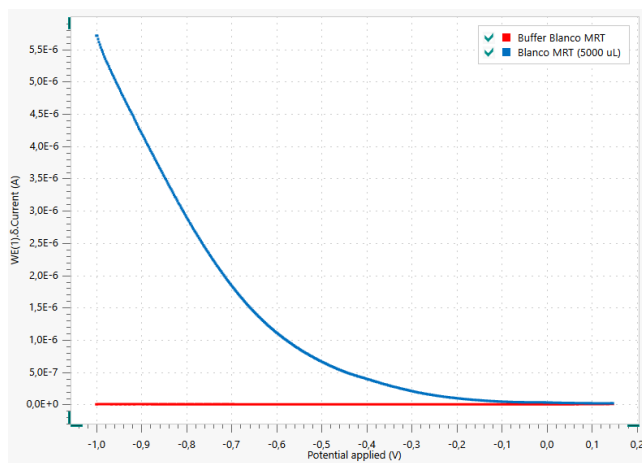


Figura 34. Voltamperograma para el blanco de muestra para MR1 y MR2

Se realizó blanco de muestra para poder registrar el valor de corriente dada por las muestras MR1 y MR2 y evitar interferencias. Los voltamperogramas obtenidos para cada una de las muestras de río muestran que no hay presencia de los metales cadmio y plomo provenientes de los sitios de muestreo. La señal generada en cada una de las muestras, tal como se observa en la Figura 33, no presentan picos correspondientes a los potenciales de reducción de cadmio y plomo (-0,56 V y -0,39 V, respectivamente). Esto se logra corroborar, con el Buffer empleado para la medición, el cual permanece limpio, sin generar alguna señal a estos potenciales. Por lo cual, la señal resultante en cada uno de los voltamperogramas (Ver Figura 35) es la misma que aparece para el blanco, estableciéndose así, que no hay presencia de metales cadmio y plomo en las dos muestras de río.

Finalmente se concluye que las dos muestras de agua de los ríos, Molino y Ejido, no presentan problemas de contaminación con estos dos metales antes de su desembocadura al río Cauca, a los niveles máximos permisibles que establece la norma (0,05 mg/L para Cd y 0,2 mg/L para Pb) [91] por lo cual, no hay contaminación de estos metales en estos puntos de muestreo que, como tal, corresponden a aguas que ya han recorrido la mayor parte de la ciudad de Popayán.

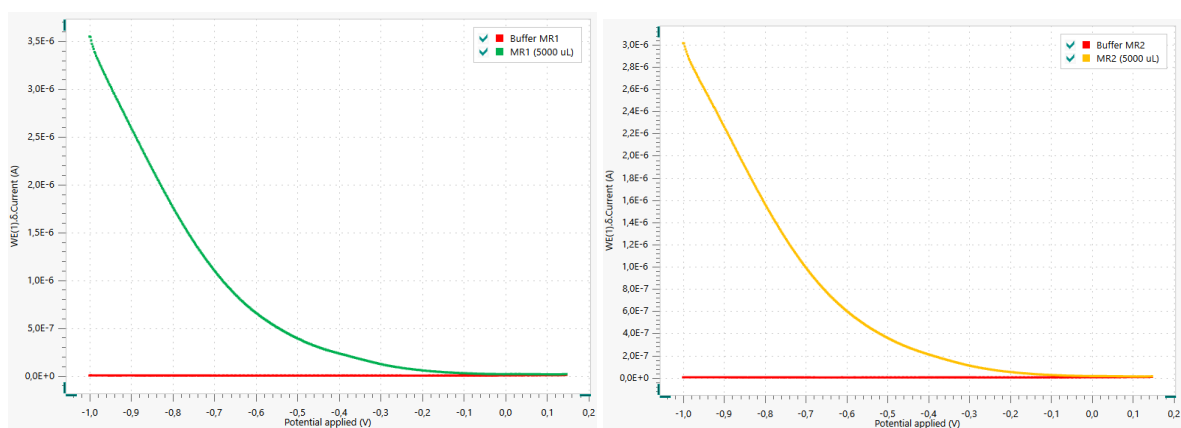


Figura 35. Voltamperogramas para de MR1 y MR2 utilizando 5 mL de cada muestra para metales totales.

8. Conclusiones

Los materiales bioadsorbentes a base de la cáscara del plátano (*Musa x paradisiaca* L.) (MTA, MTB y MST) presentaron remociones satisfactorias para los metales Cd y Pb a partir de muestras acuosas, alcanzando valores máximos de adsorción del 100 % para los dos metales con una capacidad máxima de adsorción de Cd (0,33 mg/g) y Pb (1,61 mg/g). De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, el material sin tratamiento es una excelente alternativa para la aplicación en muestras de agua contaminadas con metales pesados en comunidades afectadas por la calidad del recurso hídrico.

La variable química que más afecta el proceso de adsorción de los metales es el valor de pH, de acuerdo con el análisis del diseño experimental, las condiciones óptimas encontradas para el fenómeno de retención fueron: pH=5,0, tiempo de contacto: 15 minutos y cantidad de adsorbente: 1,20 g de MST.

Los grupos funcionales más activos en el material vegetal y a los cuales se les atribuye mayor atracción hacia los metales en estudio, son -COOH, -OH presentes en la lignina. El fenómeno de adsorción se lleva a cabo mediante una isoterma lineal en los rangos de concentración entre 0,35 mg/L hasta 20,00 mg/L para Cd, mientras que para el Pb fue de 9,0 mg/L a 200,0 mg/L, rango en el cual no se llegó hasta los niveles de saturación del sistema.

El método electroquímico por polarografía y redisolución anódica, presentó la robustez analítica (linealidad entre 8,0 a 422 $\mu\text{g/L}$ para Cd y de 8,0 a 700 $\mu\text{g/L}$ para Pb con un $r^2 > 0,98$; la sensibilidad para el ion Cd fue de 2,590 $\text{nA}/\mu\text{g L}^{-1}$ y para el ion Pb de 1,280 $\text{nA}/\mu\text{g.L}^{-1}$. Precisión medida en función de los %C.V < 7,4 %, y con LDDE para Cd y Pb de 1,28 $\mu\text{g/L}$ y 1,86 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) necesaria para llevar a cabo el seguimiento de las concentraciones de los metales durante el proceso de remoción.

En análisis termogravimétrico del MTA, MTB y MST permitió establecer un comportamiento similar en los procesos de descomposición, estableciéndose los mismos rangos de temperatura en cada uno de los materiales para procesos de pérdida de masa, por deshidratación y eliminación de CO_2 y CO, seguido por descomposición de fibras de celulosa, seguido por descomposición de lignina, siendo este último, la descarboxilación de los compuestos fenólicos que hacen parte de su composición.

Las microfibrillas y aglomeraciones observadas en las imágenes del MEB del MST son representativas a las estructuras de celulosa, hemicelulosa y lignina, que por efecto del tamaño de partícula de 250 μm permite que estos componentes, incrementen la cantidad de grupos activos en la superficie del material. La presencia de la composición del material se comprobó por análisis elemental (EDX).

Las dos muestras de agua de los ríos, Molino y Ejido, en los respectivos puntos de muestreo en la ciudad de Popayán, no presentan problemas de contaminación con los metales Cd y Pb antes de su desembocadura al río Cauca.

RECOMENDACIONES

Sin embargo, pese a los resultados alcanzados, se deben desarrollar más estudios para determinar la selectividad de estos materiales con diferentes metales tóxicos provenientes de muestras de agua contaminadas por uso doméstico, industrial y minero.

Ampliar los rangos de concentración de las isotermas de adsorción mayores a 40 mg/L para Cd y 200 mg/L para Pb, con el fin de estudiar su comportamiento, aumentar su eficiencia de adsorción y establecer la concentración de saturación de los sitios activos por unidad de masa adsorbida sobre la cantidad de adsorbente obtenido a partir de cáscara de plátano empleada para definir la isoterma de adsorción que predomina el proceso de remoción de metales en el material bioadsorbente.

9. Bibliografía

- [1] OMS, “Minimización de Riesgos para la Salud por Metales Pesados en el Agua de Consumo Humano,” *Expo agua*, 2016. <https://www.paho.org/es/file/57053/download?token=glCA92eA>.
- [2] FAO, “La contaminación del suelo: una realidad oculta,” *Alianza Mundial por el suelo*, 2019. <https://www.fao.org/3/i9183es/i9183es.pdf>.
- [3] A. Madero and J. Marrugo, “Detection of heavy metals in cattle, in the valleys of the Sinu and San Jorge rivers, department of Cordoba, Colombia,” *Rev. MVZ Córdoba*, vol. 16, no. 1, pp. 2391–2401, 2011.
- [4] J. Flores and R. Gómez, “Remoción de iones Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} mediante la filtración de una membrana de polipropileno modificada con quitosano,” *Tendencias en Docencia e Investig. en Química*, pp. 471–474, 2015.
- [5] EPA, “Contaminantes Ambientales,” *United States Environmental Protection Agency*, 2019. <http://www.ambiente.gov.ec/wp-content/uploads/downloads/2015/06/1.-Documento-Programa-del-Puyango-26-11-2013.pdf>.
- [6] M. Janicka *et al.*, “Cadmium, lead and mercury concentrations and their influence on morphological parameters in blood donors from different age groups from southern Poland,” *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 29, pp. 342–346, 2015, doi: 10.1016/j.jtemb.2014.10.002.
- [7] J. M. Sanchez-Silva, R. R. González-Estrada, F. J. Blancas-Benitez, and Á. Fonseca-Cantabrana, “Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados,” *TIP Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 23, pp. 1–18, 2020, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2020.0.261.
- [8] F. Bareño, “Cadena de plátano,” *Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural*, 2021. <https://sioc.minagricultura.gov.co/Platano/Documentos/2021-03-31> Cifras Sectoriales.pdf.
- [9] G. Jaramillo and L. Zapata, “Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos en Colombia,” Universidad de Antioquia, 2008.
- [10] E. U. D. E. Posgrado, D. En, I. Ambiental, F. Antonio, and S. Auccahuasi, “Investigación Doctor En Ingeniería Ambiental Asesor :,” 2019.
- [11] J. Anwar, U. Shafique, Waheed-uz-Zaman, M. Salman, A. Dar, and S. Anwar, “Removal of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ from water by adsorption on peels of banana,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1752–1755, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.10.021.
- [12] C. K. Kwok, Y. Liang, H. Wang, Y. H. Dong, S. Y. Leung, and M. H. Wong, “Bioaccumulation of heavy metals in fish and Ardeid at Pearl River Estuary, China,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 106, pp. 62–67, 2014, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.04.016.
- [13] K. M. El-Moselhy, A. I. Othman, H. Abd El-Azem, and M. E. A. El-Metwally, “Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt,” *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 97–105, 2014, doi: 10.1016/j.ejbas.2014.06.001.
- [14] M. Monroy, A. Maceda-Veiga, and A. de Sostoa, “Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern,” *Sci. Total Environ.*, vol. 487, no. 1, pp. 233–244, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.134.
- [15] A. Z. Pollack *et al.*, “Association of cadmium, lead and mercury with paraoxonase 1 activity in women,” *PLoS One*, vol. 9, no. 3, 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0092152.
- [16] C. de Burbure *et al.*, “Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: Evidence of early effects and multiple interactions at

- environmental exposure levels,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 4, pp. 584–590, 2006, doi: 10.1289/ehp.8202.
- [17] A. M. Zapata-Rivera, P. M. Quimbayo, F. Mendéz, J. E. Ordoñez-Betancourth, N. Abrahams-Chow, and M. I. Páez-Melo, “Health risk assessment of children by maternal milk consumption with content of heavy metals,” *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 35, no. 4, pp. 787–796, 2019, doi: 10.20937/RICA.2019.35.04.01.
- [18] Ministerio de Educación Nacional, “Agropecuario Cauca,” *Actual. 13 febrero 2017*, p. 8, 2017, [Online]. Available: https://www.mineducacion.gov.co/1759/w3-article-299234.html?_noredirect=1.
- [19] A. V. García Barrera, “Elaboración de una biorresina intercambiadora de cationes a partir de cáscara de plátano o guineo para eliminar metales pesados en agua contaminada,” Escuela especializada en ingeniería ITCA-FEPADE dirección de investigación y proyección social, 2016.
- [20] D. L. Molina Campos and Y. R. Vergaray Campos, “Revisión bibliográfica de la adsorción de cadmio y plomo en agua usando biocarbón elaborado con residuos forestales,” Universidad Cesar Vallejo, 2020.
- [21] I. G. Ramirez Pedraza and E. de J. Muñoz, “Adsorbentes y Materiales Utilizados para Filtración y Reducción de Contaminantes en Aguas Potables,” *Rev. Ciencia, Innovación y Tecnol.*, vol. 3, pp. 51–61, 2017, [Online]. Available: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUK Ewi0zIGR3OjuAhVrk-AKHRXbAfgQFjACegQIARAC&url=https%3A%2F%2Fwww.jdc.edu.co%2Frevistas%2Findex.php%2Frciyt%2Farticle%2Fdownload%2F74%2F70%2F&usg=AOvVaw2cII MYNXCI9pKHjyRWDWq8>.
- [22] G. J. McDougall, “Physical nature and manufacture of activated carbon,” *J. South African Inst. Min. Metall.*, vol. 91, no. 4, pp. 109–120, 1991.
- [23] S. Rangabhashiyam and P. Balasubramanian, “Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 5, pp. 261–279, 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2018.07.009.
- [24] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, and A. Witek-Krowiak, “Agricultural ‘waste peels’ as versatile biomass for water purification - A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 244–271, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.135.
- [25] A. Venkatalaxmi, B. S. Padmavathi, and T. Amaranath, “A general solution of unsteady Stokes equations,” *Fluid Dyn. Res.*, vol. 35, pp. 229–236, 2004, doi: 10.1016/j.
- [26] Y. Sag and T. Kutsal, “Recent trends in the biosorption of heavy metals: A review,” *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 376–385, 2001, doi: 10.1007/BF02932318.
- [27] N. Ahalya, R. D. Kanamadi, and T. V. Ramachandra, “Biosorption of iron(III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum*,” *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 122–127, 2006.
- [28] S. W. Won, M. H. Han, and Y. S. Yun, “Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity,” *Water Res.*, vol. 42, no. 19, pp. 4847–4855, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.09.003.
- [29] F. Asadi, H. Shariatmadari, and N. Mirghaffari, “Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 451–458, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.046.
- [30] I. Enniya, L. Rghioui, and A. Jourani, “Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol.

- 7, no. December 2017, pp. 9–16, 2018, doi: 10.1016/j.scp.2017.11.003.
- [31] A. R. Moreno Marengo, “Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas,” Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [32] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,” *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [33] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,” *J. Chem. Soc.*, vol. 846, pp. 3973–3993, 1960.
- [34] A. L. Nieto Moreno, “Adsorción del colorante amarillo básico 13 en una arcilla tipo montmorillonita,” Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas, 2015.
- [35] E. I. El-Shafey, “Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 319–327, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.006.
- [36] L. Marcelino, V. González, and D. Ríos, “El cultivo de plátano (*Musa paradisiaca* L.) en Panamá,” Instituto de Investigación Agropecuaria de Panamá, 2012.
- [37] J. M. Mondragón García, J. A. Serna Jiménez, L. S. García-Alzate, and L. M. Jaramillo-Echeverry, “Caracterización fisicoquímica de los subproductos cáscara y vástago del plátano *Dominico harton*,” *Rev. ION*, vol. 31, no. 1, pp. 21–24, 2018, doi: 10.18273/revion.v31n1-2018003.
- [38] L. Hernández, “Elaboración de un material biosorbente a partir de la cáscara de plátano (*Musa sp.*) para ser utilizado en la remoción de Cromo VI proveniente de las aguas residuales de la industria de curtiembre,” Universidad de el Salvador, 2019.
- [39] M. M. Meneses and et.al, “Aprovechamiento industrial de residuos de cosecha y poscosecha del plátano en el departamento de Caldas,” *Educ. en Ing.*, pp. 128–139, 2010, [Online]. Available: https://www.acofi.edu.co/revista/Revista9/2010_I_02.pdf.
- [40] G. Blasco López and F. J. Gómez Montaña, “Propiedades funcionales del plátano (*Musa sp.*),” *Rev. Médica la Univ. Veracruzana*, vol. 14, no. 2, pp. 22–26, 2014, [Online]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0253-57852016000300006.
- [41] D. V. Melo Sabogal, Y. Torres Grisales, J. A. Serna jiménez, and L. S. Torres Valenzuela, “Leveraging of pulp and peel of banana (*Musa paradisiaca* spp) for the obtention of maltodextrin,” *Biotecnología en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial*, vol. 13, no. 2, p. 76, 2015, doi: 10.18684/bsaa(13)76-85.
- [42] A. Haro, A. Borja, and S. Triviño, “Analysis on the use of banana waste as a raw material for the production of biodegradable plastic materials,” *Dominio las Ciencias*, vol. 3, no. 2, pp. 506–525, 2017.
- [43] M. Thirumavalavan, Y. L. Lai, L. C. Lin, and J. F. Lee, “Cellulose-based native and surface modified fruit peels for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution: Langmuir adsorption isotherms,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 3, pp. 1186–1192, 2010, doi: 10.1021/je900585t.
- [44] G. Annadurai, R. S. Juang, and D. J. Lee, “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, no. 3, pp. 263–274, 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00017-1.
- [45] R. J. Harris Correa, “Selección de pretratamientos en base a caracterización físico-química de residuos de *eucalyptus globulus* y *populus canadensis* para la producción de bioetanol,” Universidad de Chile, 2012.
- [46] C. Chávez, “Detección de metales pesados en agua,” Instituto nacional de astrofísica,

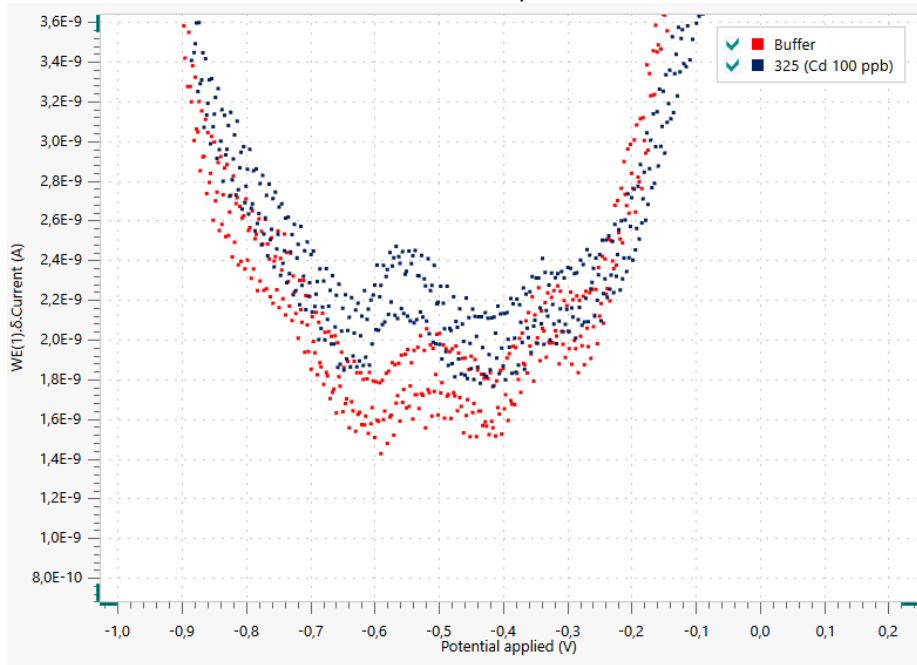
- óptica y electrónica, 2011.
- [47] J. H. Duffus, "'heavy metals' - A meaningless term? (IUPAC technical report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 793–807, 2002, doi: 10.1351/pac200274050793.
- [48] C. A. Y. Guerrero, "Remoción De Detergentes De Aguas Residuales Textiles Empleando Hongos Seleccionados Obtenidos a Partir De Efluentes De Industria Textil Y Evaluación De Su Tolerancia a Metales Pesados a Nivel De Laboratorio," Escuela politécnica del ejército, 2011.
- [49] S. L. Realpe Burbano, "Estudio de la contaminación del agua por productos fabricados a base de PVC usando espectroscopía de absorción atómica y quimiometría," Escuela superior politécnica de chimborazo, 2009.
- [50] A. Ramírez, "Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos," *An. la Fac. Med.*, vol. 63, no. 1, pp. 51–64, 2013, doi: 10.15381/anales.v63i1.1477.
- [51] U. G. Oleru, "Kidney, liver, hair and lungs as indicators of cadmium absorption," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 37, no. 11, pp. 617–621, 1976, doi: 10.1080/0002889768507533.
- [52] A. Kaizer and S. Osakwe, "Physicochemical Characteristics and Heavy Metal Levels in Water Samples from Five River Systems in Delta State, Nigeria," *J. Appl. Sci. Environ. Manag.*, vol. 14, no. 1, pp. 83–87, 2010, doi: 10.4314/jasem.v14i1.56501.
- [53] A. Amaral, J. Cruz, R. Cunha, and A. Rodrigues, "Baseline levels of metals in volcanic soils of the Azores (Portugal)," *Soil Sediment Contam.*, vol. 15, no. 2, pp. 123–130, 2006, doi: 10.1080/15320380500506255.
- [54] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo, and S. Babel, "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals," *Chem. Eng. J.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 83–98, 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.01.015.
- [55] N. Abdullah, N. Yusof, W. J. Lau, J. Jaafar, and A. F. Ismail, "Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 17–38, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.029.
- [56] D. Aderhold, C. J. Williams, and R. G. J. Edyvean, "The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives," *Bioresour. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 1–6, 1996, doi: 10.1016/S0960-8524(96)00072-7.
- [57] J. Rubio, M. L. Souza, and R. W. Smith, "Overview of flotation as a wastewater treatment technique," *Miner. Eng.*, vol. 15, pp. 139–155, 2002.
- [58] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, and T. F. O'Dwyer, "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 15, pp. 6709–6724, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2008.01.036.
- [59] G. Crini, "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.
- [60] C. D. Argumedo and J. Sierra Gómez, "Niveles de metales en el río Ranchería," Universidad de la Guajira, 2020.
- [61] H. Í. Romero Bonilla, J. C. Chiriboga Cabrera, and A. P. Siguenza Balladares, "Determinación De Ultratrazas De Cadmio (II) Por Técnicas Voltamétricas Con Electrodo De Carbón Vítreo Modificado Con Película De Bismuto," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 84, no. 1, pp. 57–67, 2018, doi: 10.37761/rsqp.v84i1.165.
- [62] J. E. Burgos Contento, "Implementación de la metodología de voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica (DPASV) para la determinación de mercurio total en atún enlatado," Universidad Santo Tomás, 2015.
- [63] Chaels K.MANN, "Stationary Electrode Polarography with a Staircase Voltage Sweep," *Anal. Chem.*, vol. 33, no. 11, pp. 1484–1491, 1961.
- [64] M. Iizuka, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, and Y. Arai, "Application of normal pulse

- voltammetry to on-line monitoring of actinide concentrations in molten salt electrolyte," *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, no. 1, pp. 43–51, 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(01)00597-9.
- [65] N. M. Thanh, N. Van Hop, N. D. Luyen, N. H. Phong, T. T. T. Toan, and H. D. Mai, "Simultaneous Determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, p. 11, 2019, doi: 10.1155/2019/1826148.
- [66] M. C. Moreno Garcí, "Validación del método de polarografía clásica para la determinación de vitamina 'C' en diferentes cítricos," Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN), 2003.
- [67] K. S. Yun, H. J. Kim, S. Joo, J. Kwak, and E. Yoon, "Analysis of heavy-metal-ions using mercury microelectrodes and a solid-state reference electrode fabricated on a Si wafer," *Dig. Pap. - 2000 Int. Microprocess. Nanotechnol. Conf. MNC 2000*, vol. 7159, pp. 72–73, 2000, doi: 10.1109/IMNC.2000.872628.
- [68] G. Tyler, J. Yvon, and Longjumeau, "ICP-OES , ICP-MS and AAS Techniques Compared," *ICP Opt. Emiss. Spectrosc.*, pp. 1–11, 2012, [Online]. Available: www.jyhoriba.com.
- [69] A. B. M. Helaluddin, R. S. Khalid, M. Alaama, and S. A. Abbas, "Main analytical techniques used for elemental analysis in various matrices," *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 427–434, 2016, doi: 10.4314/tjpr.v15i2.29.
- [70] G. Somer, A. C. Çalışkan, and O. Şendil, "A new and simple procedure for the trace determination of mercury using differential pulse polarography and application to a salt lake sample," *Turkish J. Chem.*, vol. 39, no. 3, pp. 639–647, 2015, doi: 10.3906/kim-1412-19.
- [71] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, and C. S. Henry, "Sensitive electrochemical sensor using a graphene-polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II)," *Anal. Chim. Acta*, vol. 874, pp. 40–48, 2015, doi: 10.1016/j.aca.2015.02.064.
- [72] G. Somer and Ş. Kalayci, "A new and sensitive method for the determination of trace arsenic using differential pulse polarography," *Can. J. Chem.*, vol. 92, no. 3, pp. 221–227, 2014, doi: 10.1139/cjc-2013-0350.
- [73] A. Lourenço and H. Pereira, "Compositional Variability of Lignin in Biomass," *Lignin - Trends Appl.*, pp. 65–98, 2018, doi: 10.5772/intechopen.71208.
- [74] K. M. Al-Qahtani, "Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 700–708, 2016, doi: 10.1016/j.jtusci.2015.09.001.
- [75] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, M. A. Martín-Lara, and G. Tenorio., "Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera," *Afinidad LXVII*, vol. 67, no. 548, pp. 268–278, 2010.
- [76] S. Beas Valdebenito, "Proceso Para La Eliminación De Impurezas De Efluentes Provenientes De Las Fundiciones De Cobre," Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, 2012.
- [77] S. E. Aguirre, N. V. Piraneque, and J. Linero-Cueto, "Heavy metals concentration and physical-chemical water quality of the Ciénaga Grande de Santa Marta," *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Cient.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.31910/rudca.v24.n1.2021.1313.
- [78] L. Ortiz, J. Delgado, D. Pardo, E. Murillo, and J. Guio, "Determinación de metales pesados e índices de calidad en aguas y sedimentos del río Magdalena – Tramo Tolima, Colombia," *Tumbaga*, vol. 2, no. 10, pp. 43–60, 2015, [Online]. Available: <http://revistas.ut.edu.co/index.php/tumbaga/article/view/1092/856>.

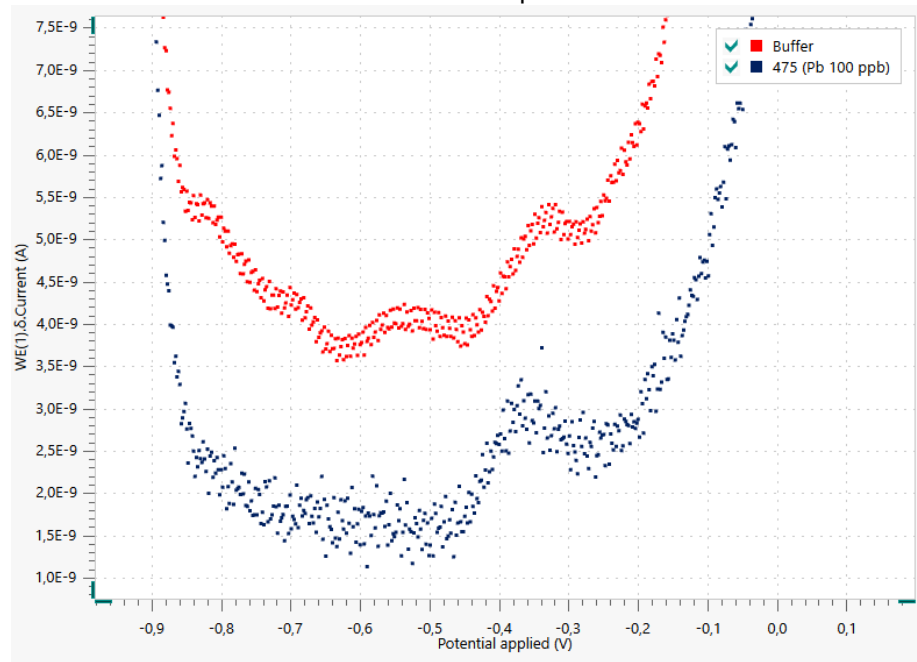
- [79] C. Vinasco, "Documentación para la determinación de Ag, As, Cd, Cr, Pb y Hg en aguas residuales, pulpas de frutas, y sulfato de aluminio por espectroscopia de absorción atómica en el laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira," Universidad Tecnológica de Pereira, 2011.
- [80] G. Enamorado, J. Tirado Montoya, and J. Marrugo Negrete, "Metales pesados (Hg, As, Cd, Zn, Pb, Cu, Mn) en un trayecto del río Cauca impactado por la minería de oro," *Rev. EIA*, vol. 19, no. 37, pp. 1–15, 2021, doi: 10.24050/reia.v19i37.1481.
- [81] M. Ahmad *et al.*, "Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 198–204, 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2011.11.013.
- [82] M. I. G. Miranda, C. I. D. Bica, S. M. B. Nachtigall, N. Rehman, and S. M. L. Rosa, "Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques," *Thermochim. Acta*, vol. 565, pp. 65–71, 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.04.012.
- [83] J. López, J. Cuarán, L. Arenas, and L. Flórez, "Usos potenciales de la cáscara de banano: elaboración de un bioplástico," *Rev. Colomb. Investig. Agroindustriales*, vol. 1, pp. 7–21, 2014, doi: doi.org/10.23850/24220582.109.
- [84] A. F. Rojas, S. Rodríguez-Barona, and J. Montoya, "Evaluation of alternatives for energy and bioactive management of plantain peel," *Inf. Tecnol.*, vol. 30, no. 5, pp. 11–24, 2019, doi: 10.4067/S0718-07642019000500011.
- [85] Z. Tian, J. Chen, X. Ji, Q. Wang, G. Yang, and P. Fatehi, "Dilute sulfuric acid hydrolysis of Pennisetum (sp.) Hemicellulose," *BioResources*, vol. 12, no. 2, pp. 2609–2617, 2017, doi: 10.15376/biores.12.2.2609-2617.
- [86] T. Liang and L. Wang, "Thermal Treatment of Poplar Hemicelluloses at 180 to 220 °C under Nitrogen Atmosphere," *BioResources*, vol. 12, no. March, pp. 1128–1135, 2016, doi: 10.15376/biores.12.1.1128-1135.
- [87] A. M. Raspolli Galletti *et al.*, "Midinfrared FT-IR as a tool for monitoring herbaceous biomass composition and its conversion to furfural," *J. Spectrosc.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/719042.
- [88] C. G. Boeriu, D. Bravo, R. J. A. Gosselink, and J. E. G. Van Dam, "Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy," *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, no. 2, pp. 205–218, 2004, doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.022.
- [89] M. El-Sakhawy, S. Kamel, A. Salama, and H. A. S. Tohamy, "Preparation and infrared study of cellulose based amphiphilic materials," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 193–200, 2018.
- [90] E. Rodríguez, G. Jiménez, M. Contreras, A. Valbuena, and M. Colina, "Obtención y caracterización de la carboximetil celulosa a partir del pseudotallo de plátano *Musa Paradisiaca* (sp)," *Iberoam. Polim.*, vol. 12, no. 6, pp. 317–323, 2011, [Online]. Available: <https://rieoei.org/historico/deloslectores/2652EspinosaV2.pdf>.
- [91] "Resolución 631," *Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible*, no. 49. 2015, [Online]. Available: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf.

ANEXOS

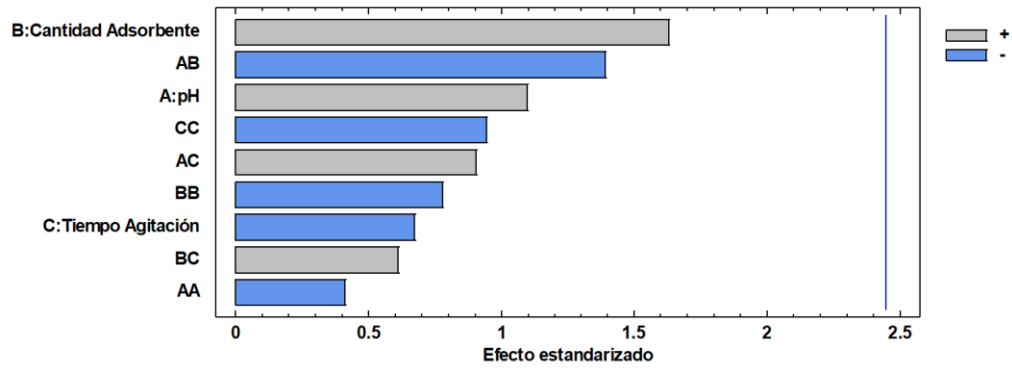
Anexo 1. LDDE para Cd



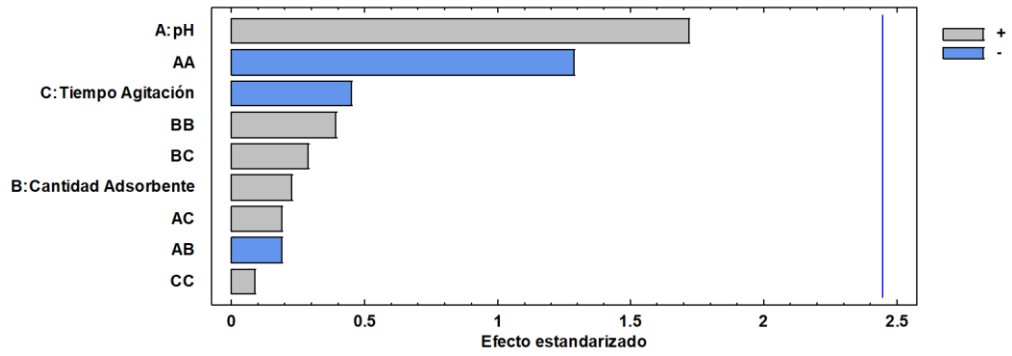
Anexo 2. LDDE para Pb



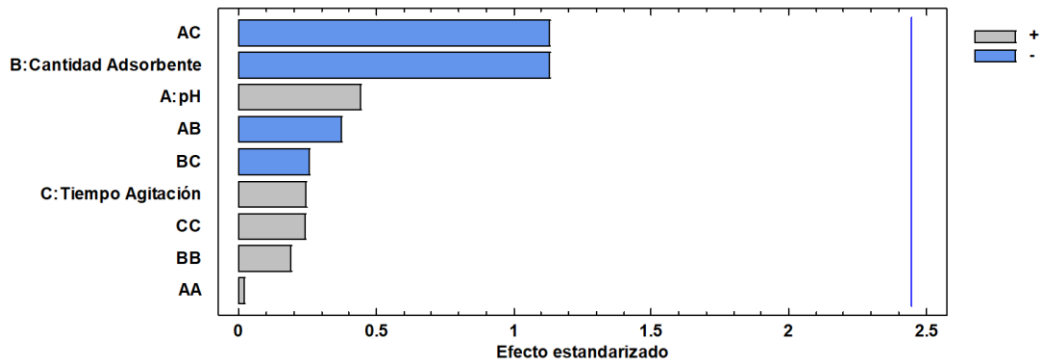
Anexo 3A. Diagrama de Pareto para % de Remoción de Cd en el MTA



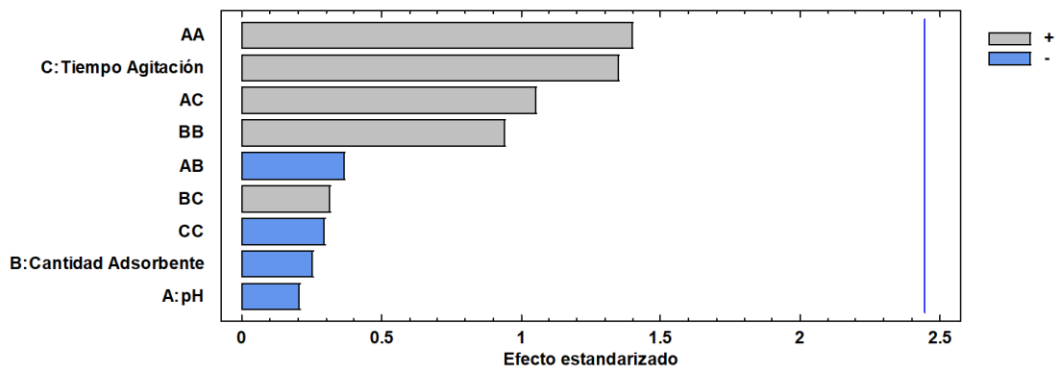
Anexo 3B. Diagrama de Pareto para % de Remoción de Pb en el MTA



Anexo 4A. Diagrama de Pareto para % de Remoción de Cd en el MTB



Anexo 4B. Diagrama de Pareto para % de Remoción de Pb en el MTB



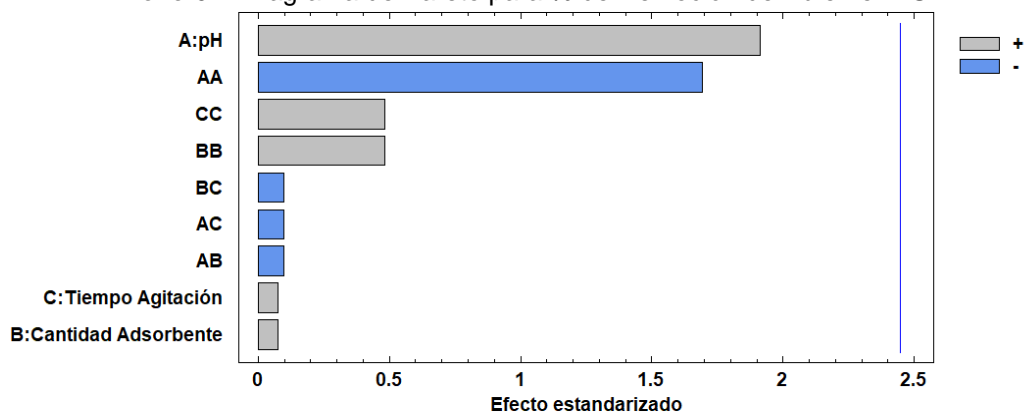
Anexo 5A. Análisis de varianza para Cd con MST

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	1225,11	1	1225,11	6,67	0,0255
AA	957,96	1	957,96	5,22	0,0432
BB	77,72	1	77,72	0,42	0,5287
CC	77,72	1	77,72	0,42	0,5287
Error total	2020,24	11	183,66		
Total (corr.)	5098,25	15			

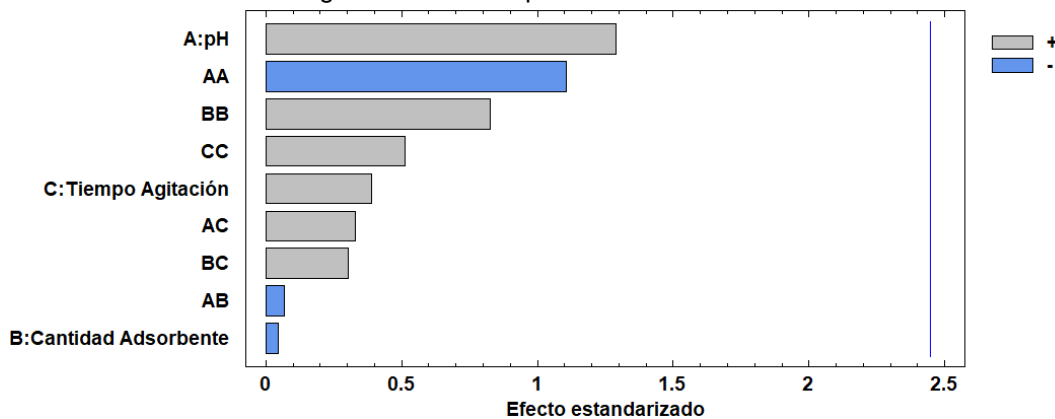
Anexo 5B. Análisis de varianza para Pb con MST

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	120,80	1	120,80	2,87	0,1181
AA	88,81	1	88,81	2,11	0,1740
BB	49,70	1	49,70	1,18	0,3002
CC	19,10	1	19,10	0,45	0,5142
Error total	462,44	11	42,04		
Total (corr.)	853,88	15			

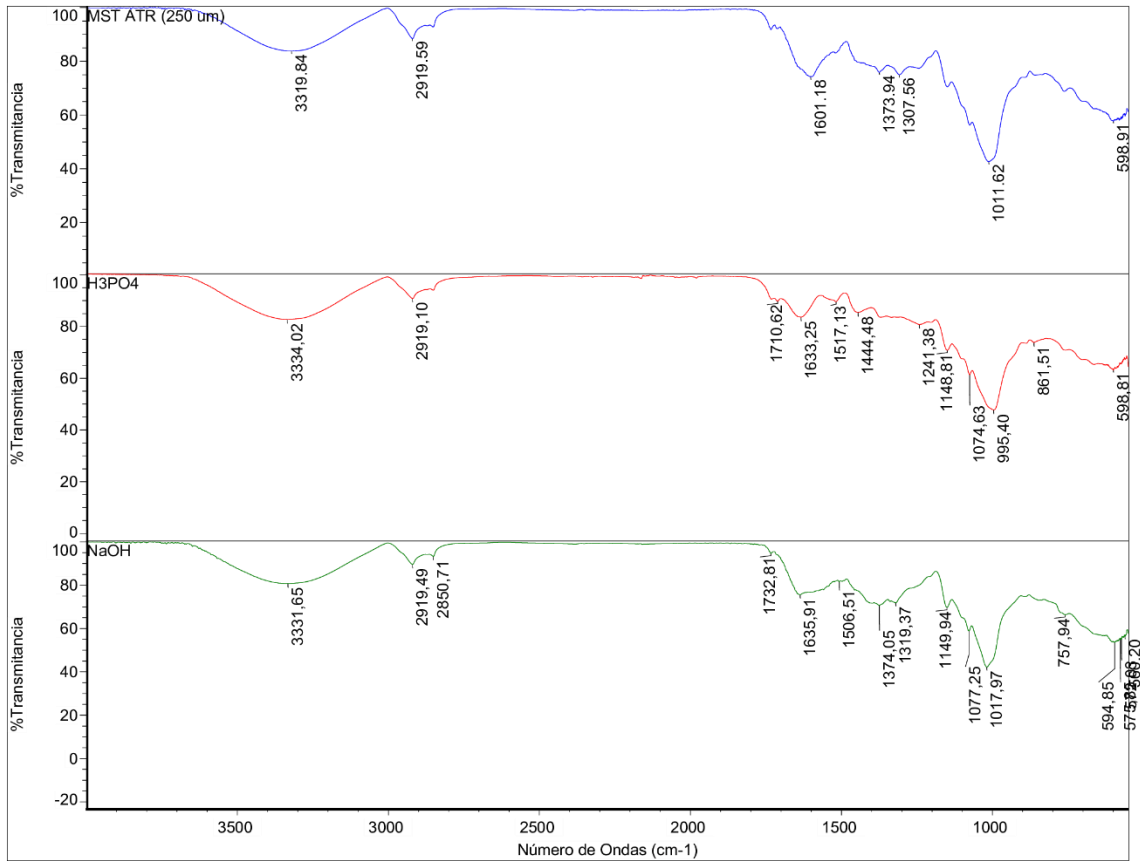
Anexo 6A. Diagrama de Pareto para % de Remoción de Pb en el MST



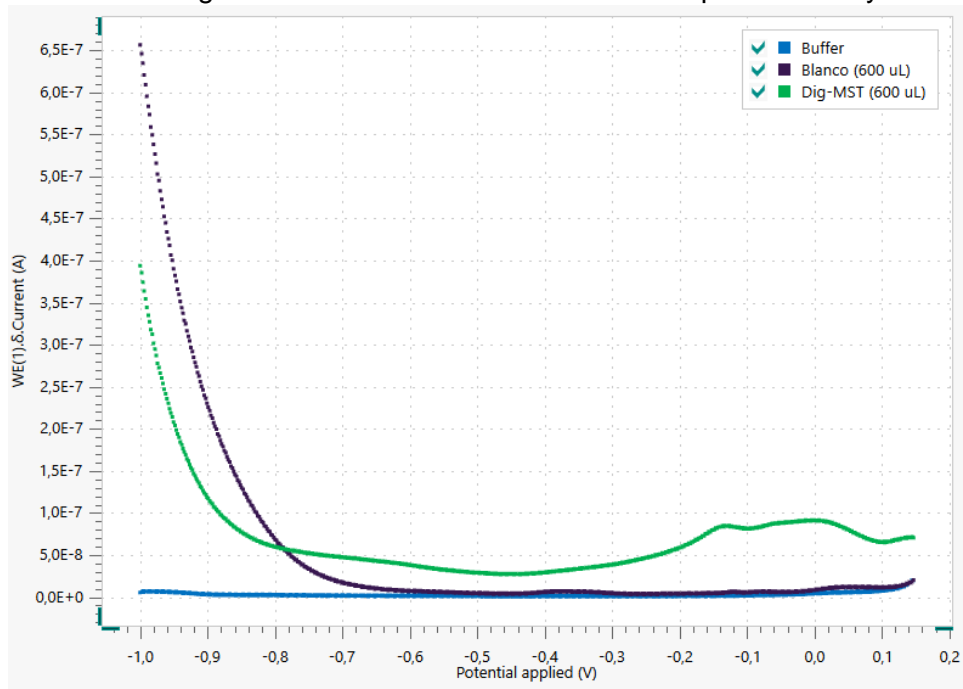
Anexo 6B. Diagrama de Pareto para % Remoción de Pb en el MST



Anexo 7. IR-ATR del MST



Anexo 9. Digestión del MST: No contiene metales pesados Cd y Pb.



ANEXO 8. Micrografías de MEB del MST ampliadas a 5000x de las aglomeraciones presentes en el material.

