

UNIVERSIDAD ALAS PERUANAS

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

TESIS

“BIOADSORCIÓN DE PLOMO (II) UTILIZANDO *Baccharis latifolia* (CHILCA)”

PRESENTADO POR EL BACHILLER

HAROLD ADRIAN BARRIENTOS ALVAREZ

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

INGENIERO AMBIENTAL

CUSCO-PERÚ

2015

Dedicatoria

Dedicado a todos aquellos que creyeron en mí, y a los que no, gracias por no
hacerlo notar.

Agradecimientos

En primer lugar a Dios quien silenciosamente está ahí apoyándome y haciendo que me cruce con buenas personas.

A mis padres quienes comprendieron mis ausencias mientras realizaba este trabajo, a mis hermanas Anais y Elena por atenderme y entenderme cuando lo necesitaba.

A la Dr. Luz Marina Palomino Cori quien me alentó mediante reflexiones a iniciar este trabajo de investigación.

A mi asesor Dr. Antonio Bueno Lazo quien generosamente me guio y ayudo proporcionándome lo que necesitaba, junto al Ing. Julio Lechuga Canal quien supo escucharme y guiarme durante el desarrollo de este trabajo; de ambos aprendí mucho de lo que es la ingeniería y por ello estoy muy agradecido.

A la Quim. Janet Gonzales Bellido por proporcionarme lo que necesitaba y hacerme las correcciones.

A mis compañeros de laboratorio quienes me enseñaron a utilizar distintos equipos mientras ellos realizaban sus tesis.

A todas las personas que supieron darme su apoyo antes, durante y después de concluir este trabajo.

INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por la contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta. Como resultado, la introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al ambiente. A pesar de esto, en la mayoría de empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes.

Dentro de los efluentes líquidos industriales, los contaminantes que afectan más al medio ambiente son los metales pesados. Éstos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su baja biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos.

Aparte de daños ambientales, si estos metales se descargan directamente al sistema de alcantarillado por encima de ciertas concentraciones, también pueden dañar seriamente la operación de tratamiento biológico (Cardona-Gutiérrez et al., 2013)

Entre los procesos comúnmente utilizados para tratar efluentes con metales pesados se encuentran: adsorción, intercambio iónico, extracción con solventes, micro, nano, ultrafiltración, osmosis inversa y flotación no convencional.

Algunos de estos procesos pueden llegar a ser costosos, implicando altos costos de operación y requerimientos energéticos, lo que ocasiona que los micro y pequeños empresarios no tengan acceso a ellos y generalmente opten por verter sus aguas a fosas sépticas comunes o incluso a pozos profundos (Villanueva, 2007).

El interés en la investigación del uso de materiales naturales o residuales como adsorbentes se ha incrementado, tanto en materiales orgánicos como en inorgánicos, que son abundantes y tienen bajo costo (Volesky *et al.*, 1995).

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones (Muñoz, 2007). La bioadsorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en los bioadsorbentes. Estos sitios sirven como centros activos para la bioadsorción, donde se encuentran ubicados los grupos carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural (Tapia, 2002).

Los bioadsorbentes son recursos naturales disponibles que se encuentran en grandes cantidades, también son ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de la captura de contaminantes, debido a su bajo costo. Algunos de los sólidos que han sido empleados son: cortezas y hojas de coníferas, cáscaras de arroz, nuez, cacahuate, cáscara de naranja (Muñoz, 2007), pinzones de plátano (Inga, 2012), cáscaras de toronja, algas, hongos, nopal, huesos de aceituna, (Tenorio, 2006), césped (Andrago, 2011).

La chilca es un recurso natural que se encuentra en abundancia en la zona andina y su crecimiento es de forma silvestre por lo que su utilización implica un bajo costo. La técnica utilizada para la determinación de la concentración de iones de plomo adsorbidos con el bioadsorbente es por espectrometría de absorción atómica.

La elección del plomo en esta investigación ha sido considerando el impacto potencial de contaminación que representa no solo al medio ambiente sino a los seres humanos.

Como objetivo principal de este trabajo es evaluar la capacidad de adsorción de plomo utilizando *Baccharis latifolia* (Chilca). Asimismo como objetivos específicos están el detallar las condiciones y parámetros bajo las cuales la adsorción con la Chilca para dicho metal son las más adecuadas.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la adsorción de plomo (II) de aguas simuladas con Pb (30ppm) utilizando *Baccharis latifolia* (Chilca) como bioadsorbente, activado por medio de una hidrólisis ácida seguida de una alcalina.

En el proceso de adsorción se estudiaron los efectos del tamaño de partícula y el pH de la solución, sobre la capacidad de adsorción (Q) y porcentaje de adsorción (%A); el tratamiento de las soluciones contaminadas con plomo (II) se realizó mediante la técnica por lotes (batch).

Se determinaron los parámetros más adecuados para la adsorción de Pb (II), siendo estos: tamaño de partícula del bioadsorbente (chilca) 0,150 mm y pH 6,00 lográndose una capacidad de adsorción de 66,75 mg/g de Pb (II) y porcentaje de adsorción (%A) de 80,76.

Se determinó la significancia de las variables mediante análisis estadístico, resultando ser el pH la variable más significativa.

La cinética de adsorción de Pb (II) fue mejor descrita por el modelo pseudo segundo orden, obteniéndose una velocidad de adsorción de 76,56 mg g⁻¹ min⁻¹.

Los datos experimentales fueron mejor descritos por la isoterma de Freundlich. El ajuste a este modelo indica que la superficie del bioadsorbente es heterogénea, esto debido a que existen múltiples sitios disponibles para la adsorción.

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I..... 1

PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO..... 1

1.1	DESCRIPCIÓN DE LA REALIDAD PROBLEMÁTICA	1
1.2	DELIMITACIÓN Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	2
1.2.1	<i>Delimitaciones</i>	2
1.2.1.1	<i>Delimitación espacial</i>	2
1.2.1.2	<i>Delimitación Temporal</i>	2
1.2.2	<i>Definición del problema</i>	3
1.3	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	4
1.3.1	<i>Problema principal</i>	4
1.3.2	<i>Problemas secundarios</i>	4
1.4	OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.4.1	<i>Objetivo principal</i>	5
1.4.2	<i>Objetivos específicos</i>	5
1.5	HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN	6
1.6	VARIABLES	7
1.6.1	<i>Variable independiente</i>	7
1.6.2	<i>Variable dependiente</i>	7
1.7	VIABILIDAD DE LA INVESTIGACIÓN	8
1.7.1	<i>Viabilidad técnica</i>	8
1.7.2	<i>Viabilidad operativa</i>	8
1.7.3	<i>Viabilidad económica</i>	8
1.8	JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN	9
1.8.1	<i>Justificación</i>	9
1.8.2	<i>Importancia</i>	11
1.9	LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN	12

CAPÍTULO II 13

MARCO TEÓRICO..... 13

2.1	ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	13
2.2	MARCO CONCEPTUAL	15
2.2.1	<i>Adsorción</i>	15
2.2.2	<i>Bioadsorción de metales pesados</i>	16
2.2.2.1	<i>Ventajas de la bioadsorción</i>	17
2.2.3	<i>Proceso de bioadsorción</i>	17
2.2.3.1	<i>Mecanismos para la captación de los metales pesados</i>	18
2.2.3.2	<i>Factores que afectan el proceso de bioadsorción</i>	19
2.2.3.3	<i>Influencia del pH en la bioadsorción</i>	19

2.2.4	<i>Cinética de bioadsorción</i>	21
2.2.4.1	<i>Modelos cinéticos de adsorción</i>	21
2.2.5	<i>Isotermas de adsorción</i>	23
2.2.5.1	<i>Modelo de adsorción de Langmuir</i>	23
2.2.5.2	<i>Modelo de adsorción de Freundlich</i>	25
2.2.6	<i>Metales pesados</i>	26
2.2.6.1	<i>Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos</i>	27
2.2.7	<i>Principales metales pesados contaminantes del agua</i>	28
2.2.8	<i>Plomo</i>	28
2.2.8.1	<i>Fuentes y vías de exposición</i>	30
2.2.8.2	<i>Efectos de la intoxicación por plomo en la salud de los niños</i>	31
2.2.9	<i>Baccharis latifolia (Chilca)</i>	32
2.2.9.1	<i>Clasificación sistemática</i>	33
2.2.9.2	<i>Características botánicas</i>	33
2.2.10	<i>Fibra</i>	34
2.2.10.1	<i>Constituyentes de la fibra</i>	34
A)	<i>Celulosa</i>	35
B)	<i>Hemicelulosa</i>	36
C)	<i>Lignina</i>	37
2.2.11	<i>Tratamientos aplicados para obtener adsorbentes a partir de materiales lignocelulósicos</i>	38
2.2.11.1	<i>Secado</i>	38
2.2.11.2	<i>Tratamiento térmico</i>	39
2.2.11.3	<i>Tratamiento alcalino</i>	40
2.2.11.4	<i>Tratamiento con ácido cítrico</i>	41
CAPÍTULO III		42
MATERIALES Y MÉTODOS		42
3.1	MUESTRA	42
3.2	MATERIALES	43
3.3	MÉTODOS	44
3.3.1	<i>Muestreo</i>	44
3.3.2	<i>Determinación de porcentaje de humedad</i>	44
3.3.3	<i>Obtención del bioadsorbente</i>	44
3.3.3.1	<i>Lavado, selección y pesado</i>	44
3.3.3.2	<i>Secado</i>	44
3.3.3.3	<i>Molienda</i>	46
3.3.3.4	<i>Activación del bioadsorbente</i>	46
3.3.3.5	<i>Secado, molienda y tamizado</i>	47
3.3.3.6	<i>Determinación del pH del bioadsorbente</i>	50

3.3.4	Proceso de adsorción	50
3.3.4.1	Preparación de agua simulada con plomo	50
3.3.4.2	Pruebas de remoción	50
3.3.4.3	Variación del pH	54
3.3.4.4	Cinética de adsorción	55
3.3.4.5	Isotermas de adsorción	56
CAPÍTULO IV		57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		57
4.1	DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD	57
4.2	PREPARACIÓN DEL BIOADSORBENTE.....	57
4.3	RENDIMIENTO DE BIOADSORBENTE	59
4.3.1	Porcentaje de rendimiento bruto del proceso de activación	59
4.3.2	Porcentaje de rendimiento de material seleccionado	59
4.4	DETERMINACIÓN DEL pH DEL BIOADSORBENTE	59
4.5	PROCESO DE ADSORCIÓN	60
4.5.1	Variación del pH	60
4.6	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	63
4.6.1	Efecto de las variables	63
4.6.2	Determinación de la significancia de las variables independientes	65
4.6.3	Modelo de regresión.....	66
4.7	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA EL PORCENTAJE DE ADSORCIÓN	67
4.7.1	Efecto de las variables	67
4.7.2	Determinación de la significancia de las variables independientes	68
4.8	TIEMPO DE ADSORCIÓN	69
4.9	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	70
4.10	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	75
PROPUESTA DE APLICACIÓN.....		81
CONCLUSIONES		83
RECOMENDACIONES.....		84
GLOSARIO DE TÉRMINOS		
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		
APÉNDICES		

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO

1.1 Descripción de la realidad problemática

En nuestro país la contaminación de aguas superficiales con plomo se originan en diversas fuentes; las aguas industriales y domésticas son las principales, sobre todo la de la industria minera, residuos sólidos y desechos líquidos como pinturas y aceites.

El río Maschon y las quebradas de Saccallani en Ayacucho, Zonas de la sierra como el lago Junín, el río Mantaro; los ríos del VRAE, el Chillón, Rímac y Lurín del departamento de Lima, el río Suches y Ramis en Puno; fueron inspeccionadas por la Digesa, las inspecciones determinaron que muchos de estos ríos contenían gran cantidad de residuos de metales entre ellos el plomo; estos ríos no cumplían con los estándares nacionales de calidad ambiental para agua. (Luque y Urquizo, 2011).

En Puno, en la desembocadura del río Ramis (lago Titicaca) se encontró que la especie *Orestias Sp* (carachi) presenta niveles de concentración de metales pesados como el plomo, por encima del límite máximo permisible para el consumo humano.

En Cusco, en la unión del río Huatanay con el río Vilcanota, se encontró concentración de 0,2 mg /L de plomo, demostrando que la concentración de plomo en agua supera los estándares de calidad de agua (ECA) nacionales categoría IV (Conservación del ambiente acuático) donde la concentración de plomo es de (0,001mg/l). (Luque y Urquizo, 2011).

1.2 Delimitación y definición del problema

1.2.1 Delimitaciones

1.2.1.1 Delimitación espacial

El trabajo de investigación se realizó en la ciudad del Cusco.

1.2.1.2 Delimitación Temporal

El trabajo de investigación se realizó entre los meses de Marzo-Octubre, 2015.

1.2.2 Definición del problema

La necesidad de reducir la concentración de los iones de los metales pesados presentes en los efluentes industriales a niveles exigidos por la legislación para la conservación del medio ambiente ha conducido al desarrollo de las diversas técnicas de separación tales como: la coagulación, intercambio iónico, extracción con solventes, flotación y bioadsorción. (Villanueva, 2007)

Entre estas técnicas disponibles hoy en día, la bioadsorción ha demostrado que es eficiente y ventajosa debido a que no se generan residuos tóxicos, el material bioadsorbente se puede regenerar varias veces, la remoción de los iones de metales pesados se realiza a bajas concentraciones y además los materiales utilizados como bioadsorbente se encuentran en abundancia en la naturaleza y no son caros, es por eso que nace la necesidad de seguir investigando nuevos materiales residuales o naturales que puedan ser utilizados como bioadsorbente.

En la presente Tesis el objetivo fundamental ha sido evaluar la capacidad de bioadsorción de plomo utilizando la chilca como material adsorbente, para este objetivo fundamental se necesitó conocer los parámetros de adsorción bajo las cuales el bioadsorbente sea más eficiente, y así mismo se puedan sentar las bases para su posterior aplicación a la depuración de efluentes industriales o domésticas que contengan este metal, además, conviene resaltar que el material seleccionado (Chilca) es una planta que generalmente crece en abundancia cerca de acequias o en quebradas, por lo que resulta de especial interés tanto desde el punto de vista económico como ambiental.

1.3 Formulación del problema

1.3.1 Problema principal

¿El bioadsorbente obtenido a partir de *Baccharis latifolia* (Chilca) tiene la capacidad para remover plomo (II) de soluciones acuosas mediante el proceso de adsorción, dependiendo significativamente del pH y tamaño de partícula?

1.3.2 Problemas secundarios

- ¿Cuáles son los parámetros adecuados (pH de la solución y tamaño de partícula del bioadsorbente) para el proceso de adsorción, que logren mayor capacidad de remoción de plomo (II)?
- ¿Cómo influenciará el pH y tamaño de partícula del bioadsorbente en la capacidad de adsorción utilizando *Baccharis latifolia* (Chilca)?

1.4 Objetivo de la investigación

1.4.1 Objetivo principal

Evaluar la capacidad de adsorción de Plomo (II) utilizando como bioadsorbente *Baccharis latifolia* (Chilca)

1.4.2 Objetivos específicos

- Obtener un bioadsorbente a partir de *Baccharis latifolia* (Chilca) mediante la hidrólisis ácida seguida de una alcalina.
- Determinar los parámetros adecuados (pH de solución y tamaño de partícula del bioadsorbente) que logren la mayor capacidad de adsorción de Plomo (II).
- Evaluar la influencia de las variables: pH de la solución y tamaño de partícula del bioadsorbente con la capacidad de adsorción.
- Determinar la cinética de adsorción
- Determinar el modelo isotérmico de adsorción

1.5 Hipótesis de la investigación

El bioadsorbente obtenido a partir de *Baccharis latifolia* (Chilca) tiene la capacidad para remover plomo (II) de soluciones acuosas mediante el proceso de adsorción, dependiendo significativamente del pH y tamaño de partícula.

1.6 Variables

1.6.1 Variable independiente

Variable Independiente	Definición	Índices
<ul style="list-style-type: none">Tamaño de partícula del bioadsorbente	Dimensiones de las partículas	0,250 mm 0,180 mm 0,150 mm
<ul style="list-style-type: none">pH	Nivel de acidez y alcalinidad de la solución acuosa	4,00 5,00 6,00

1.6.2 Variable dependiente

Variable Dependiente	Definición	Índices
Capacidad de adsorción de Plomo	Cantidad de plomo (II) adsorbido por gramo de bioadsorbente	Miligramo de plomo(II) por gramo de bioadsorbente (mg/g)

1.7 Viabilidad de la investigación

1.7.1 Viabilidad técnica

El trabajo de investigación es técnicamente viable ya que dispone de los recursos necesarios (mencionados en el capítulo III Materiales y Métodos) para el desarrollo del proyecto.

1.7.2 Viabilidad operativa

El investigador cuenta con el conocimiento necesario para el manejo de las diversas herramientas de desarrollo del trabajo de investigación.

Se dispone de información necesaria que ayude al proceso de investigación como son libros, revistas, folletos, acceso al Internet, al correo electrónico.

1.7.3 Viabilidad económica

La realización del proyecto de investigación ha sido factible debido a que los costos, han sido solventados por el tesista.

1.8 Justificación e importancia de la investigación

1.8.1 Justificación

La actividad industrial (industrias papeleras, curtiembres, pinturas y pigmentos, etc.) y minera arrojan al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, muy perjudiciales para la salud humana y para la mayoría de las formas de vida.

Las aguas residuales no tratadas provenientes de diferentes procesos industriales llegan a los ríos, mientras que los depósitos de residuos pueden contaminar el suelo, llegando incluso a las aguas subterráneas, por lo que a través de estas vías, los metales se acumulan en las plantas y tejidos orgánicos. Además, los metales originados en las fuentes de emisión generadas por el hombre, se encuentran en la atmósfera como material suspendido que respiramos.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados pueden provocar síntomas de intoxicación.

En general, los metales pesados pueden llegar al cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire e incluso a través de la piel cuando se desarrollan actividades relacionadas con la agricultura, industrias farmacéuticas, diversos procesos de fabricación, etc.

Por tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los ecosistemas y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales en sus vertidos hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad.

La bioadsorción es una de las tecnologías más prometedoras para la remoción de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, entre otras ventajas, es un proceso generalmente rápido y resulta eficaz para el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes con bajas concentraciones de metales (Tenorio, 2006).

1.8.2 Importancia

Entre los procesos comúnmente utilizados para tratar efluentes con metales pesados se encuentran: adsorción, intercambio iónico, extracción con solventes, micro, nano y ultra filtración, osmosis inversa y flotación no convencional.

Algunos de estos procesos pueden llegar a ser costosos, implicando altos costos de operación y requerimientos energéticos, lo que ocasiona que los micro y pequeños empresarios no tengan acceso a ellos y generalmente opten por verter sus aguas a fosas sépticas comunes o incluso a pozos profundos (Villanueva, 2007).

La bioadsorción de metales pesados es una buena alternativa que implica bajos costos por su abundancia y su alta efectividad a la hora de remover algunos metales pesados. Cabe resaltar que algunos bioadsorbentes como el quitosano son efectivos para la bioadsorción de metales pesados pero su obtención es costosa.

Por eso, es necesario seguir la investigación del uso de nuevos recursos naturales o residuos de procesos industriales que sirvan como bioadsorbente, para diversificar su uso y así puedan ser accesibles a todas las empresas o industrias que lo necesiten.

1.9 Limitaciones de la investigación

Metodológicamente la tesis no tiene limitaciones de tipo científico, tecnológico ni metodológico; específicamente empleando la metodología para la determinación de los diversos indicadores e índices y considerando su factibilidad, es posible el logro de los objetivos y la comprobación de la hipótesis planteada. De otro lado, se podría identificar como una limitante logística la carencia de laboratorios especializados en la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Ambiental.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes de la investigación

Para el trabajo de investigación se tomaron en cuenta los siguientes trabajos:

Tejada, C., Ruiz, E., Gallo, J., Moscote, J. (2014). Determinaron la capacidad de biosorción utilizando el bagazo de palma africana tratado químicamente con ácido cítrico. Los experimentos demostraron que el pH es el factor de mayor incidencia en el proceso, siendo 6,0 el valor óptimo. Por otra parte, se encontró que el Pb (II) es adsorbido rápidamente durante los 10 primeros minutos. Obteniendo como capacidad de adsorción máxima 451,0 mg/g.

Cardona, A., Cabañas D., Zepeda A., (2013). Investigaron la bioadsorción de Pb (II) y Zn (II) con biomasa de cáscara de naranjas secas, trituradas, con y sin tratamiento de reticulación (con CaCl₂). Evaluaron la capacidad de bioadsorción de la cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados y el porcentaje de remoción de dichos metales. Encontraron que para la remoción Pb (II) los parámetros de adsorción óptimos fueron: pH=5,0 tamaño de partícula=0,4mm, concentración del inicial del metal=80,00 ppm, masa del adsorbente=0,5g, tiempo de contacto=2h, temperatura=500,0°C, biomasa tratada. Con estos parámetros de adsorción óptimos la capacidad de remoción fue 9,39 mg de Pb (II) / g de cáscara de naranja y remoción de plomo (99,5 %).

Quiñones, E., Tejada, C., Arcia, C., Ruiz, V. (2013) Hicieron una revisión de todos los materiales lignocelulósicos que fueron utilizados como bioadsorbentes para la remoción de plomo (II), dando como resultados los parámetros de adsorción óptimos en los que el plomo generalmente es removido del agua y el modelo cinético que generalmente se ajusta a los resultados.

Tejada, C., Villabona, A., Ruiz, E. (2013). Realizaron una descripción general de la aplicación de materiales de bajo costo obtenidos de residuos vegetales y matrices orgánicas modificadas para reemplazar el uso de métodos convencionales en la remoción de metales, evitando problemas subsecuentes como la generación de lodos químicos, y proponiendo un uso alternativo a materiales considerados como desechos.

Inga, P., (2012). Estudió la capacidad de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc del raquis del plátano (*Musa paradisiaca* L.), para lo cual modificó al bioadsorbente natural con formaldehído y analizó la modificación por medio de espectrofotometría infrarroja y posteriormente estudió la capacidad de retención de los metales en función del pH y del tiempo, siendo el pH 5,0 y 4,0 para plomo empleando bioadsorbente natural y modificado respectivamente con tiempos variantes en cada caso, y por medio de un estudio isotérmico calculó la tasa máxima de retención el cual fue 370,07 mg/g para el bioadsorbente natural y 196,1 mg/g bioadsorbente modificado.

Luque, C., Urquiza, D., (2011). Determinaron la capacidad de adsorción de plomo (II) utilizando el kikuyo, obteniéndose mejores resultados a pH 6,00 y dosis del adsorbente 0,05, alcanzado una capacidad máxima de adsorción de 139,35 mg/g.

2.2 Marco conceptual

2.2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso utilizado en el tratamiento del agua, aprovechando las propiedades superficiales de algunos sólidos adsorbentes. El fenómeno de adsorción es un proceso físico-químico, mediante el cual, un cuerpo adsorbente puesto en contacto en forma conveniente con una solución, es capaz de atrapar en su superficie moléculas de ciertos compuestos de dicha solución.

El término sorción incluye absorción y adsorción conjuntamente, es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve de una fase para acumularse en otra, fundamentalmente en los casos en los que la segunda fase es sólida, donde se perturba la cinética de adsorción (Red temática de ciencias de la tierra, 2011).

La adsorción implica una acumulación de sustancias en la superficie del adsorbente o en la interface. El material que se encuentra en la superficie o que se adsorbe se denomina adsorbato y el material que adsorbe se le llama adsorbente. La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase (líquida) y se la concentra en la superficie de otra (sólida), por ello se considera a la adsorción como un fenómeno superficial.

El fenómeno ocurre como resultado de la acción de fuerzas activas que existen en los límites o contornos de las fases (Prado, 1987 citado en Inga, 2012).

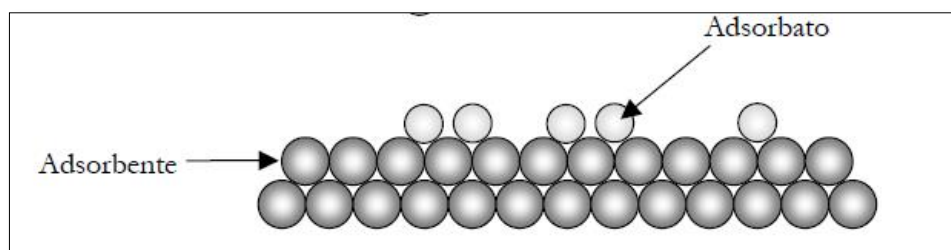


Figura N° 2.1: Adsorbato y Adsorbente

2.2.2 Bioadsorción de metales pesados

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (adsorbato, como por ejemplo iones metálicos). Debido a la gran afinidad del adsorbente por las especies del adsorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos: intercambio iónico, quelación, quimiosorción, fisiosorción.

Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbente (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del adsorbente por el adsorbato determina su distribución entre las fases líquida y sólida. La calidad del bioadsorbente está dada por la cantidad del adsorbato que pueda atraer y retener en forma inmovilizada (Cuizano y Navarro, 2008).

La bioadsorción se caracteriza por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos pertenecientes a la superficie celular (celulosa, lignina). Dicha interacción se produce con grupos funcionales pertenecientes a partes de moléculas componentes de la celulosa, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhídrico (Muñoz, 2007).

Estudios sobre bioadsorción indican que hay una considerable capacidad de retención de metales, como por ejemplo Andrago (2011) indica una tasa de máxima de retención de 1250,0mg de Cromo/g bioadsorbente y 1428,57mg de Cadmio/g de bioadsorbente, considerando que el bioadsorbente es hecho a partir de Pennisetum clandestinum (césped), mientras que Larenas y otros (2008) indican 333,0 mg Pb/g bioadsorbente de césped.

2.2.2.1 Ventajas de la bioadsorción

- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.
- Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Capacidad para tratar grandes volúmenes de agua contaminada con bajas concentraciones de metal, debido a la rapidez del proceso.
- Alta selectividad en relación a metales específicos.
- Capacidad de captar varios metales pesados

2.2.3 Proceso de bioadsorción

El término “bioadsorción”, se utiliza para referirse a la captación de iones de metales por una biomasa viva o muerta, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso de bioadsorción, pero, como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, esta puede ser limitada a pesar de que esta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales.

2.2.3.1 Mecanismos para la captación de los metales pesados

Según Reyes et al., (2006), los mecanismos para la captación de metales son los siguientes:

Bioacumulación. Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación en la parte interna de las células de biomasa vivas.

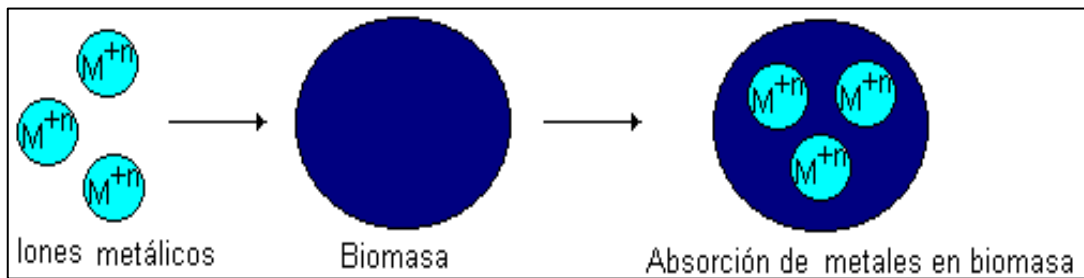


Figura N°2.2: Bioacumulación de metales pesados

Bioadsorción. Basada en la adsorción de los iones por biomasa muerta tratada con sustancias químicas y sin tratar. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación y atracción electrostática.

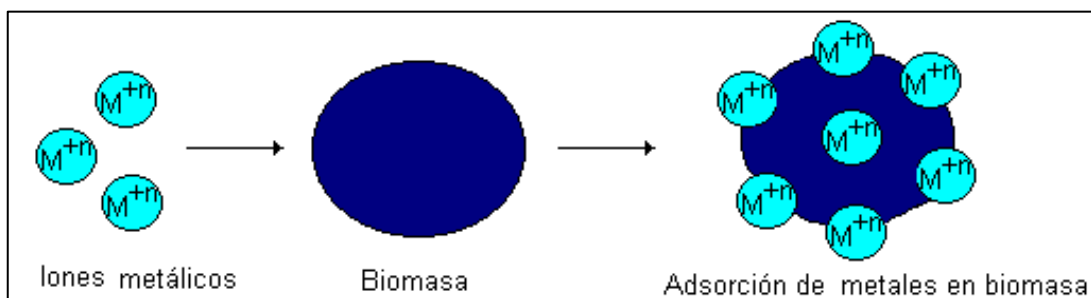


Figura N° 2.3: Bioadsorción de metales pesados

La remoción y recuperación de metales pesados de efluentes líquidos por el mecanismo de bioadsorción ha sido mencionado en varias publicaciones utilizando diferentes combinaciones de metales y bioadsorbentes.

2.2.3.2 Factores que afectan el proceso de bioadsorción

Los siguientes factores afectan el proceso de bioadsorción:

- Dosis de bioadsorbente.
- Granulometría del bioadsorbente.
- El pH de la solución.
- Concentración de metales en solución.
- Aniones o cationes presentes en la solución.
- Velocidad de agitación.

2.2.3.3 Influencia del pH en la bioadsorción

Según varios estudios realizados sobre bioadsorción, todo parece indicar que el pH es el parámetro más importante en el proceso de adsorción, ya que afecta a la química de las soluciones de los metales, la actividad de los grupos funcionales de la biomasa y la competencia de los iones metálicos.

El mecanismo de bioadsorción a menudo envuelve reacciones químicas entre los grupos funcionales presentes en la superficie del bioadsorbente y los iones metálicos. Esto implica, en la mayoría de los casos, la formación de complejos o reacciones de intercambio catiónico debido a alta capacidad de intercambio catiónico del bioadsorbente.

El aumento de la capacidad de adsorción se atribuye a los cambios en las propiedades de la superficie del adsorbente y la naturaleza química de los iones. Si existe un bajo pH inicial de la solución, los grupos funcionales tienden a adquirir una carga neta positiva. A medida que aumenta el pH de la solución inicial, la disociación de los grupos funcionales superficiales empieza a ocurrir en

la superficie de la matriz, haciendo que la superficie adquiriera una atracción hacia la carga positiva de los iones. (Andrago, 2011)

Por ejemplo en el estudio realizado por Ramos (2010), se explica que en condiciones ácidas existe un exceso de hidrogeniones que compiten con los iones metálicos al momento de unirse con la superficie del bioadsorbente, notándose así que el pH de las soluciones metálicas (relacionado directamente con la cantidad de hidrogeniones en la solución) afecta en la interacción con los grupos funcionales de la matriz vegetal debido a la competencia con dichos iones para unirse a los sitios activos de la estructura del adsorbente (Inga, 2012).

Los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente característicos de los biopolímeros también están sujetos al efecto del pH debido a la competencia con iones intercambiables (H_3O^+) por los centros activos ionizables (Inga, 2012).

2.2.4 Cinética de bioadsorción

La cinética o dinámica de la bioadsorción corresponde al estudio de la cantidad que se adsorbe en el tiempo (q y t), dependiendo del tipo de adsorbente tiende a ser el desarrollo más complicado. También se podría decir que la cinética de bioadsorción es la velocidad (en función del tiempo) con la cual una molécula específica pasa de la fase líquida a la fase sólida. (Flores et al, 2001).

2.2.4.1 Modelos cinéticos de adsorción

Para identificar la velocidad del proceso de adsorción, generalmente se realiza el ajuste de los datos experimentales obtenidos a modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

- Ecuación de pseudo primer orden

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (1)$$

Q_e : La cantidad de ion metálico adsorbido en el equilibrio por la biomasa (mg/g)

Q_t : La cantidad de ion metálico adsorbido en cualquier tiempo (mg/g)

K_1 = La constante de velocidad (min^{-1})

- Ecuación de Pseudo segundo orden

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (2)$$

Q_e : La cantidad de ion metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g)

Q_t : la cantidad de ion metálico adsorbido en cualquier tiempo (mg/g)

K_2 = la constante de velocidad pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

Para determinar las constantes de ambas ecuaciones, se utilizan sus ecuaciones linealizadas halladas por integración:

- Ecuación de Pseudo primer orden linealizada, propuesta por Lagergren (1898).

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{Log} (Q_e) - \left(\frac{k_t * t}{2,303} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Con la ecuación N°3 se puede graficar los datos experimentales de cinética de adsorción y determinar las constantes cinéticas a partir de la pendiente y el intercepto de la recta, o graficar Log (Qe-Qt) versus t para obtener dichas constantes.

- Ecuación de Pseudo segundo orden linealizada, propuesta por Ho y Mckay (1999).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

$$v_0 = k_2 Q_e^2 \dots \dots \dots (5)$$

v₀= velocidad inicial de adsorción (mg g⁻¹min⁻¹)

Con la ecuación N°4 se puede graficar los datos experimentales de cinética de adsorción y determinar las constantes cinéticas a partir de la pendiente y el intercepto de la recta, o graficar t/Qt versus t para obtener dichas constantes.

2.2.5 Isotermas de adsorción

Son ecuaciones que, obtenidas de consideraciones racionales o empíricas, permiten cuantificar la adsorción, considerando una temperatura constante. Siendo las isotermas “ecuaciones”, evidentemente definen posiciones de equilibrio de adsorción, relacionando la cantidad de soluto adsorbida por unidad de adsorbente con la concentración residual del adsorbato.

Las isotermas más conocidas son:

1. Isoterma de Langmuir.
2. Isoterma de Freundlich

La capacidad de bioadsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia a una temperatura constante, de la cantidad del elemento adsorbido por peso unitario del adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio (Muñoz, 2007).

2.2.5.1 Modelo de adsorción de Langmuir

Es el modelo más simple y el más antiguo formulado por Langmuir en 1918. Supone que las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una mono capa completa (saturación) en cuyo momento cesa la adsorción, y que la superficie es homogénea.

La adsorción es frecuentemente descrita en términos de isoterma el cual muestra una relación entre la actividad de la fase acuosa (concentración) de adsorbato y cantidad adsorbida a temperatura constante.

Esto implica que las actividades de las especies superficiales son proporcionales para sus concentraciones.

La ecuación del modelo de Langmuir es como sigue:

$$Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots (6)$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \cdot b} \times \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots (7)$$

Donde:

Q_e = Cantidad de adsorbato retenida en dependencia de la concentración inicial (mg/g).

Q_{max} = Máxima cantidad de adsorbato retenida por 1,0g de bioadsorbente (mg/g).

C_e = Concentración de adsorbato cuando el sistema de adsorción alcanza el estado de equilibrio.

b = Constante de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción.

Con la ecuación N°7 se puede graficar los datos experimentales de la isoterma de adsorción y determinar las constantes a partir de la pendiente y el intercepto de la recta, o graficar $1/Q_e$ versus $1/C_e$ para obtener dichas constantes

2.2.5.2 Modelo de adsorción de Freundlich

La Isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución. Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción, solo es aplicado a rangos de concentración bajos e intermedios.

La ecuación de Freundlich se expresa a través de la ecuación:

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

En su forma lineal.

$$\text{Log } Q = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

Donde:

Q = representa los gramos adsorbidos por gramo de adsorbente (mg/g).

C_e = Concentración de equilibrio en mg/L.

K_F y n = Son constantes.

Si:

n > 1 Afinidad e intensidad significativa del bioadsorbente

K_F > 1 Capacidad significativa de adsorción del bioadsorbente

Con la ecuación N° 9 se puede graficar los datos experimentales de la isoterma de adsorción y determinar las constantes a partir de la pendiente y el intercepto de la recta, o graficar Log Q versus Log C_e para obtener dichas constantes.

2.2.6 Metales pesados

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a los 40 elementos de la Tabla Periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 . El rasgo distintivo de los metales pesados, es que aun cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas.

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, a los iones de metales pesados presentes en aguas superficiales y subterráneas, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente.

Aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica.

Los metales pesados pueden ser detectados ya sea en su estado elemental, lo que implica que no sufren modificaciones, o enlazados en varios complejos con sales.

2.2.6.1 Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos.

Las principales vías de entrada de metales al medio acuático son:

- La vía atmosférica: Se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).
- La vía terrestre: Producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.
- La vía directa: La entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

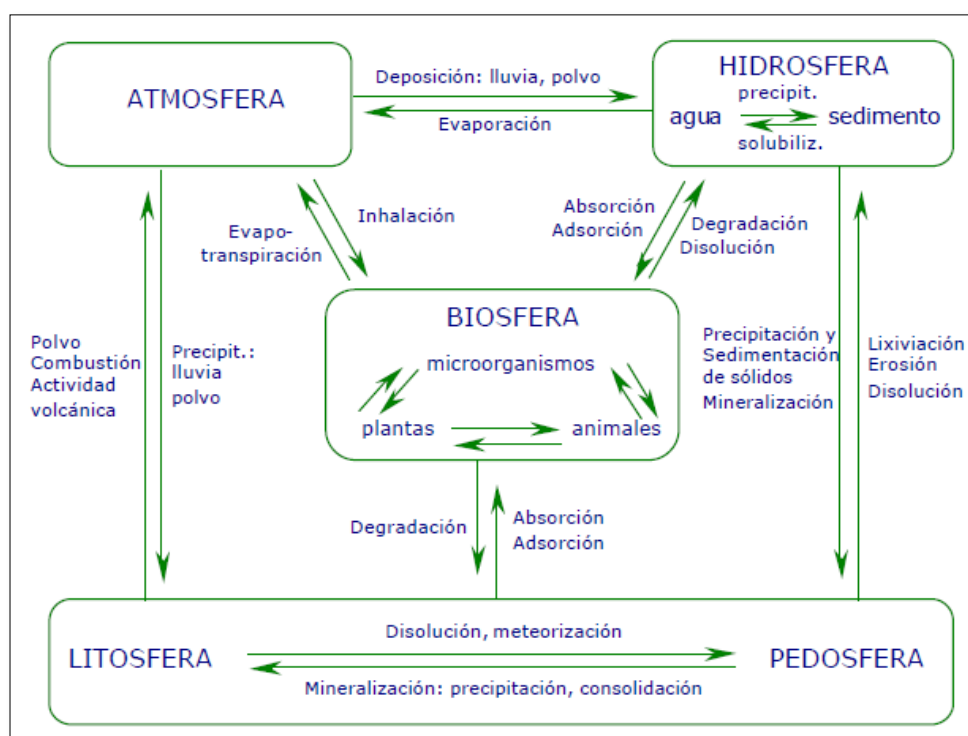


Figura N° 2.4: Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados

Fuente: <http://ciclometalespesados.bligoo.com.co/ciclo-biogeoquimico-general-de-los-metales-pesado#.Vlh4xPkvfIU>; Recuperado el 28 de junio 2015.

2.2.7 Principales metales pesados contaminantes del agua

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos, muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema y/o ser directamente nocivas para el hombre.

El aumento de la contaminación de las aguas residuales urbanas e industriales por iones de metales pesados, tales como Cd, Cr, Zn, Hg, Pb, etc., es un problema medioambiental de importancia creciente. Estos contaminantes inorgánicos se caracterizan por no ser biodegradables, ser altamente tóxicos y poseer efectos carcinógenos, por lo que no se debe, descargar directamente al ambiente.

Las sales solubles en agua de los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio son muy tóxicos y acumulables en organismos que los adsorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por algunos de sus eslabones. (Luque y Urquiza, 2011)

2.2.8 Plomo

El plomo elemental que pertenece al grupo IVA, es un metal gris inodoro e insoluble en agua, altamente maleable, dúctil, relativamente pobre conductor de electricidad y resistente a la corrosión. Su punto de fusión es de 327°C y su punto de ebullición es de 1740 °C, su masa atómica relativa es 207,21.

El Plomo existe en los estados de valencia +2 y +4 y sus isótopos naturales son: 204, 206, 207 y 208. El acetato de plomo ($PbC_2H_3O_4$), el acetato de plomo

trihidratado $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el cloruro de plomo (PbCl_2), el nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) y el subacetato de plomo ($\text{Pb}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$) son los compuestos de plomo con mayor solubilidad en agua (Muñoz, 2009).

El plomo es un metal tóxico presente de forma natural en la corteza terrestre. Su uso generalizado ha dado lugar en muchas partes del mundo a una importante contaminación del medio ambiente, un nivel considerable de exposición humana y graves problemas de salud pública.

Entre las principales fuentes de contaminación ambiental destacan la explotación minera, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje y, en algunos países, el uso persistente de pinturas y gasolinas con plomo.

Más de tres cuartas partes del consumo mundial de plomo corresponden a la fabricación de baterías de plomo-ácido para vehículos de motor. Sin embargo, este metal también se utiliza en muchos otros productos, como pigmentos, pinturas, material de soldadura, vidrieras, vajillas de cristal, municiones, esmaltes cerámicos, artículos de joyería y juguetes, así como en algunos productos cosméticos y medicamentos tradicionales.

En la actualidad, buena parte del plomo comercializado en los mercados mundiales se obtiene por medio del reciclaje.

2.2.8.1 Fuentes y vías de exposición

Las personas pueden verse expuestas al plomo en su puesto de trabajo o en su entorno, principalmente a través de la inhalación de partículas de plomo generadas por la combustión de materiales que contienen este metal (por ejemplo, durante actividades de fundición, reciclaje en condiciones no seguras o decapado de pintura con plomo, o al utilizar gasolina con plomo); la ingestión de polvo, agua o alimentos contaminados.

Otra posible fuente de exposición al plomo es el uso de determinados productos cosméticos y medicamentos tradicionales. Los niños de corta edad son particularmente vulnerables porque, según la fuente de contaminación de que se trate, llegan a absorber una cantidad de plomo entre 4 y 5 veces mayor que los adultos.

Una vez dentro del cuerpo, el plomo se distribuye hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos, y se deposita en dientes y huesos, donde se va acumulando con el paso del tiempo. Los niños con desnutrición son más vulnerables al plomo porque sus organismos tienden a absorber mayores cantidades de este metal en caso de carencia de otros nutrientes, como el calcio.

Los grupos expuestos a mayor riesgo son los niños de corta edad (incluidos los fetos en desarrollo).

2.2.8.2 Efectos de la intoxicación por plomo en la salud de los niños

El plomo tiene graves consecuencias en la salud de los niños. Si el grado de exposición es elevado, ataca al cerebro y al sistema nervioso central, pudiendo provocar coma, convulsiones e incluso la muerte. Los niños que sobreviven a una intoxicación grave pueden padecer diversas secuelas, como retraso mental o trastornos del comportamiento.

Se ha comprobado además que en niveles de exposición más débiles sin síntomas evidentes, antes considerados exentos de riesgo, el plomo puede provocar alteraciones muy diversas en varios sistemas del organismo humano.

En los niños afecta, en particular, al desarrollo del cerebro, lo que a su vez entraña una reducción del cociente intelectual, cambios de comportamiento, por ejemplo, disminución de la capacidad de concentración y aumento de las conductas antisociales y un menor rendimiento escolar.

La exposición al plomo también puede causar anemia, hipertensión, disfunción renal, inmunotoxicidad y toxicidad reproductiva. Se cree que los efectos neurológicos y conductuales asociados al plomo son irreversibles.

No existe un nivel de concentración de plomo en sangre que pueda considerarse exento de riesgo, incluso las concentraciones en sangre que no superan los 5 µg/dl nivel hasta hace poco considerado seguro, pueden entrañar una disminución de la inteligencia del niño, así como problemas de comportamiento y dificultades de aprendizaje.

2.2.9 *Baccharis latifolia* (Chilca)

La especie *Baccharis latifolia* es un arbusto que alcanza una altura de 1.5 a 3 metros, ramosos, con ramas delgadas, y resinoso. Hojas simples alternas, herbáceas, pecioladas, con peciolo de 10-30mm de longitud y lámina lanceolada, atenuada y aguda en el ápice, cortantemente cuneiforme en la base, uniformemente aserrada en el margen, glabra en ambas caras, de 60 a 15 mm de largo por 20 a 60 mm de ancho. Las hojas alternas, sésiles (sin peciolo diferenciado) y lineal lanceoladas (las hojas sirven como una de las características diferenciales por su tamaño y diámetro). Hojas punteado glandulosas. Capítulos numerosos dispuestos en los ápices de las ramas. La chilca reúne las siguientes características: Tolerante a las heladas y sequías, rápido ritmo de crecimiento, susceptible al ramoneo, fácil de propagar por semillas, buena capacidad de rebrote, productora de leña y forraje y buena aportadora de materia orgánica al suelo (Paredes, B. 2002).



Figura N° 2.5: *Baccharis latifolia* (Chilca)

Fuente: <http://www.latiendanaturista.com/vademecum/chilca.htm>; Recuperado el 15 de mayo del 2015

2.2.9.1 Clasificación sistemática

- **Reino:** Vegetal
- **Subreino:** Fanerógamas
- **Clase:** Metaclamides o simpétalas
- **Orden:** Campanuladas
- **Familia:** Asteráceas o compuestas.
- **Nombre científico:** *Baccharis latifolia*
- **Nombre común:** En Perú chilca.

2.2.9.2 Características botánicas

- **Raíz** Tienen raíces profundas que les permite tener húmedas y mantener el follaje en época seca.
- **Tallo** Los arbustos tienen varios tallos, ramifican desde abajo y rebrotan fácilmente formando una copa densa. El tallo es de color café y gruesamente enramado. Tiene entrenudos de 10,0 a 30,0 cm. de longitud
- **Hojas** Las hojas son simples, alternas, dentadas, pecioladas, oblongo– lanceoladas, ápice, acuminado, base decidua o atenuada, de 6,0 a 12,0 cm de largo y de 2,0 a 3,5 cm de ancho, glabras, de color verde brillante por el haz y verde por el envés. Son pegajosas con 3 nervios que salen desde la base pronunciados, pecíolo de 1,5 a 2,0 cm de largo.
- **Flores** La especie tiene inflorescencia en panícula compuesta, corola blanca pequeña, difícil de distinguir a simple vista; cáliz de color crema y escamoso de 1,0 cm de diámetro. Capítulos muy numerosos, pedicelados, formando cimas corimbiformes densas. Pedicelos angulosos, glandulosos, bracteolados.
- **Frutos** Los frutos reducidos en grupos vellosos muy pequeños, se pueden distinguir por los filamentos que coronan el fruto, las semillas son diminutas

2.2.10 Fibra

Como fibras naturales de origen vegetal se entienden los materiales fibrosos que pueden extraerse de las plantas. Las fibras vegetales constituyen el esqueleto de la mayoría de las plantas, ya sean estas plantas anuales o plantas arbóreas madereras.

Estas fibras se encuentran en los troncos, en las hojas y en las raíces, y se agrupan en fajos, donde son unidas por pegamentos y resinas naturales. Las fibras están constituidas por celulosa y lignina, además de otros componentes que aparecen en menor cantidad. Por esta razón estas fibras también reciben el nombre de fibras lignocelulósicos.

2.2.10.1 Constituyentes de la fibra

Las condiciones climáticas, edad y procesamiento influyen no solo la estructura de las fibras sino también su composición química. Las fibras naturales de origen vegetal principalmente se encuentran constituidas por celulosa, hemicelulosa y lignina.

La cantidad de celulosa determina la resistencia mecánica de la fibra, mientras que la lignina protege a la fibra del medio ambiente, principalmente del agua.

A) Celulosa

La celulosa o fibra es el elemento constitutivo de la madera. Desde el punto de vista químico, la celulosa es un polímero natural formado por unidades de glucosa. Las fibras se encuentran en la madera unidas entre sí por un compuesto químico complejo llamado lignina que le da la rigidez. La fabricación de la celulosa consiste en separar la fibra de la lignina mediante procesos industriales químicos o mecánicos.

La estructura de la celulosa se forma por la unión de moléculas de D-glucosa a través de enlaces D-1,4-glucosídico, lo que hace que sea insoluble en agua. La celulosa tiene una estructura lineal larga, tal como se ilustra en la (Figura N°2.6).

Su peso molecular es variable, y su fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$. Contiene una media de 5000 unidades de glucosa, de forma que los hidroxilos de cadenas adyacentes se enlazan a través de puentes de hidrógeno, haciéndolas impenetrables al agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. La disposición en el espacio de estas unidades y la gran cantidad de puentes de hidrógeno que se dan, le confieren unas propiedades que la hacen muy resistente cuando se somete a cualquier tipo de tensión. (Moscoso, 2007)

Este biopolímero de origen vegetal es la principal responsable de la capacidad bioadsorbente de la biomasa según Flores y otros (2001), debido a que

en el proceso de adsorción los iones metálicos se unen a los grupos funcionales de la celulosa (carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo) (Muñoz, 2007).

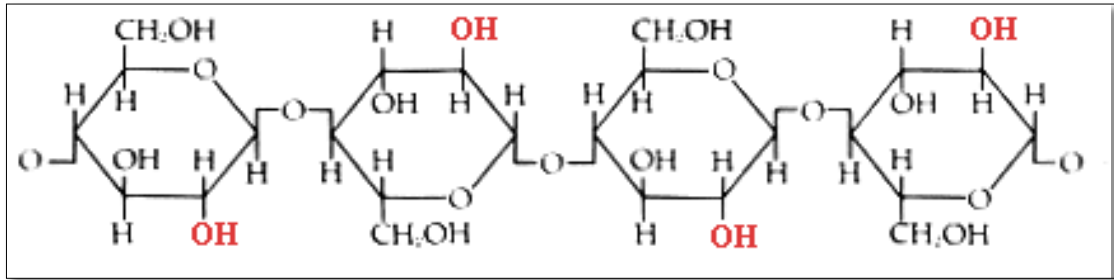


Figura N° 2.6: Estructura química de la celulosa

Fuente: Cortines. V., (2010).

B) Hemicelulosa

Esta molécula, que es un polisacárido, forma parte de las paredes de las diferentes células de los tejidos vegetales. Este compuesto varía dependiendo de la edad y variabilidad de las especies cultivadas y mejoradas.

La hemicelulosa se caracteriza por ser una molécula con ramificaciones, como lo es el ácido urónico, capaz de unirse a las otras moléculas mediante enlaces que constituyen la pared rígida que protege a la célula de la presión ejercida sobre esta por el resto de las células que la rodean.

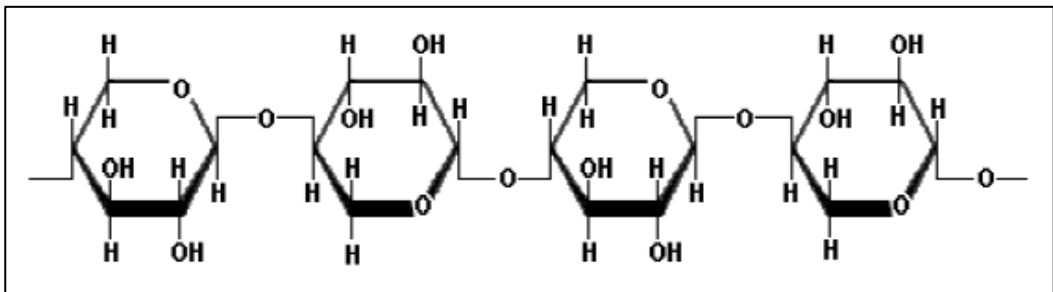


Figura N° 2.7: Estructura química de la hemicelulosa

Fuente: Óp. Cit. Pág. 36 citado en Garcés, L., Cecilia, S., (2012).

C) Lignina

La molécula de lignina es una molécula con un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, de polímero amorfo, característico de la lignina.

La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina. Sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan una “aproximación” a dicha estructura, uno de estos se puede ver en la (Figura N° 2.8)

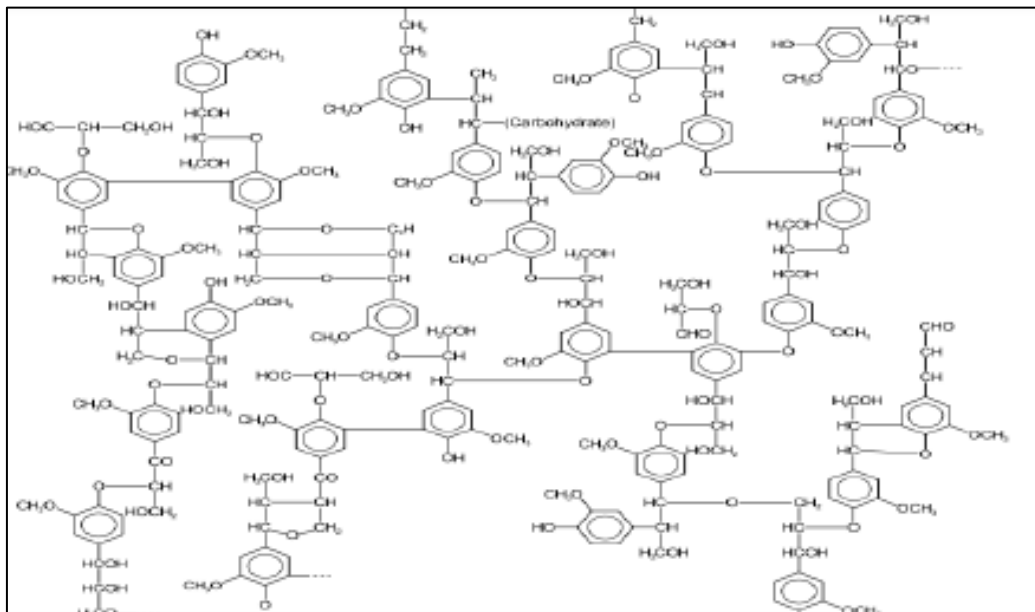


Figura N° 2.8: Estructura química de la lignina

Fuente: López, M. (2013).

La lignina realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, juega un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células vegetales, aumentando la resistencia mecánica de la planta. Los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular. Es térmicamente estable, pero es la responsable de la degradación UV. El contenido de lignina en las fibras influye tanto su estructura como las propiedades y la morfología.

2.2.11 Tratamientos aplicados para obtener adsorbentes a partir de materiales lignocelulósicos

Para promover una separación selectiva de la fracción celulósica y mejorar las propiedades de adsorción de los materiales lignocelulósicos, un gran número de tratamientos han sido propuestos, los cuales incluyen: molienda, pirólisis, vapor en alta presión, hidrólisis ácida o alcalina, tratamiento con peróxido de hidrógeno, explosión con vapor, oxidación húmeda y tratamiento biológico. (Mussato, 2006)

2.2.11.1 Secado

Existen diversos métodos para secar las muestras de los diferentes materiales biológicos como son: exposición a diferentes temperaturas en estufa, exposición a sistemas alternos de temperatura en estufa, secado al sol, etc. Cuando las muestras se secan en estufas de circulación de aire con temperatura regulada, deben evitarse regímenes de temperaturas elevadas o bajas, ya que ambas pueden producir alteraciones en la composición química, motivadas por volatilización de sustancias, reacciones químicas entre elementos y compuestos.

Entre los componentes químicos que son afectados por los distintos métodos de secado se encuentran la proteína, la fibra, la lignina, y otros. Es por ello necesario contar con un sistema de secado que minimice estas variaciones en los materiales lignocelulósicos.

2.2.11.2 Tratamiento térmico

Se conocen diferentes métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura, presentan una gran aplicación en la investigación de sustancias tal como los polímeros, arcillas, minerales, metales y aleaciones.

En particular, el proceso de activación física de residuos lignocelulósicos, presenta ventajas importantes ya que involucra una única etapa de tratamiento térmico, no requiere temperaturas demasiado altas y se alcanza una mayor capacidad de adsorción, esto se debe a que aplicando altas temperaturas se rompen las barreras de lignina y se descomponen las cadenas de celulosa; lo cual, en conjunto, disminuye el costo del proceso de obtención del adsorbente. (López, 2013)

2.2.11.3 Tratamiento alcalino

Algunas investigaciones han demostrado que en la naturaleza la lignina es degradada por una variedad de tratamientos aun cuando el mecanismo de la deslignificación no está completamente aclarado, el hidróxido de calcio y otras soluciones alcalinas como el hidróxido de sodio, tienen una participación importante en el proceso de degradación de este polímero.

La acción del hidróxido de calcio y el hidróxido de sodio provocan la remoción de lignina por solubilización.

El efecto del pretratamiento en materiales lignocelulósicos ha sido reconocido en el tiempo. El propósito del pretratamiento es remover la lignina y la hemicelulosa, y aumentar la porosidad del material, lo cual nos ayuda a dar a la fibra capacidades de adsorción. (López, 2013)

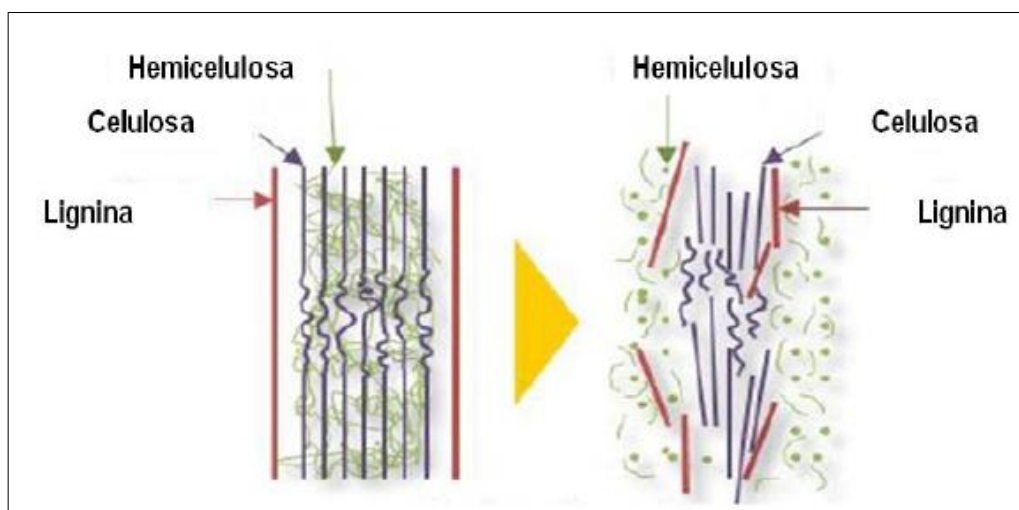


Figura N° 2.9: Ruptura de barreras de lignina debido al tratamiento alcalino

Fuente: López, M. (2013).

2.2.11.4 Tratamiento con ácido cítrico

En general, el mecanismo de esta modificación se basa en la combinación de los grupos hidroxilo con el ácido cítrico anhidro para formar un enlace éster e introducir grupos carboxilos a la celulosa de la matriz lignocelulósica. El mecanismo puede ser observado en la (Figura 2.10).

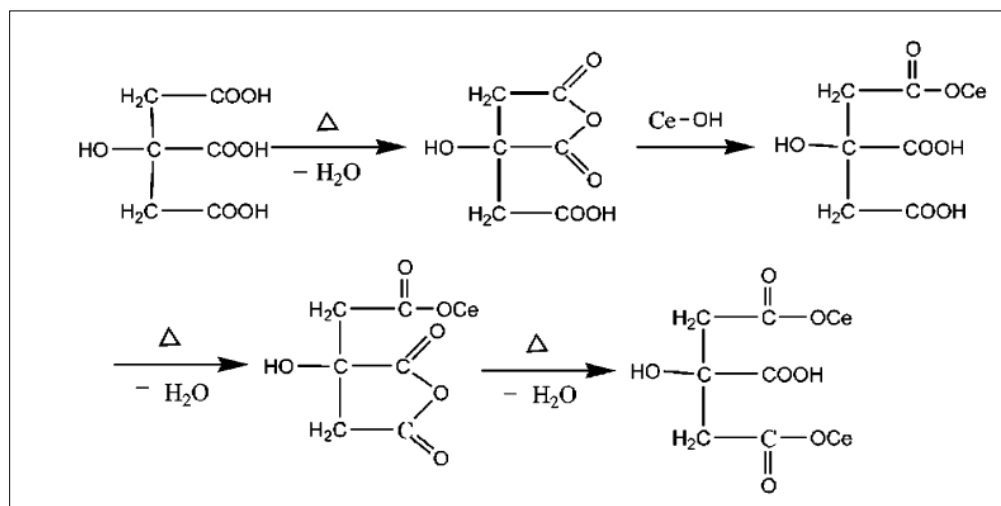


Figura N° 2.10: Modificación de la celulosa (Ce) con ácido cítrico

Fuente: B. Zhu, T. Fan, D. Zhang. (2008)

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Muestra

Estuvo constituida por la *Baccharis latifolia* (Chilca), como agente natural y agua sintética con plomo (II). (Ver Figura N°3.1)



Figura N° 3.1 : Baccharis latifolia (Chilca)

3.2 Materiales

a) Reactivos

- Agua destilada.
- Solución de H_2SO_4 0,26 N
- Solución de NaOH 0,81 N
- Nitrato de Plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (Q.P)

b) Materiales de Vidrio y otros.

- Baguetas de Vidrio.
- Vasos de precipitado (500ml).
- Cocinilla eléctrica.
- Jarras de vidrio (500ml)
- Probetas de vidrio (100ml)
- Mortero (cerámico)
- Papel aluminio.
- Papel filtro(Normal)
- Pipetas graduadas(1, 5, 10 ml)
- Soporte universal
- Tamices de malla Tyler N° 60 (0,250mm), N° 80 (0,180mm), N° 100 (0,150mm).

c) Equipos

- Sistema Soxhlet.
- Molino de martillos.
- Equipo de Secado: Marca CLIMATEC modelo Memmert.
- Agitadores magnéticos

d) Instrumentos

- Potenciómetro : Marca TOLEDO modelo SG23 SevenGo Duo
- Balanza digital: Marca OHAUS modelo Scout pro. 0.1g – 2000g
- Balanza Analítica: Marca AND modelo GR 200. 0.001g-210g
- Termómetro. 0°C-100°C
- Software Statgraphics centurión XVI.I
- Equipo de Absorción Atómica

3.3 Métodos

3.3.1 Muestreo

La recolección de la *Baccharis latifolia* (Chilca), se realizó en las áreas verdes del parque recreacional Sol de Oro, distrito de San Sebastián provincia del Cusco, en forma aleatoria. Para el muestreo se consideró la zona para la extracción de la planta, seguidamente se cortaron los tallos utilizando una pequeña sierra y posteriormente se sometió a un pesado integral.

3.3.2 Determinación de porcentaje de humedad

Se determinó el porcentaje de humedad pesando 5,0 g de muestra que se calentó en una estufa a 105,0 °C por 24 horas hasta que el peso de la muestra seca sea constante; el porcentaje de humedad se realizó con la siguiente formula.

$$\%Humedad = \frac{(\text{Peso inicial} - (\text{Peso final}))}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad \dots \dots \dots (10)$$

3.3.3 Obtención del bioadsorbente

3.3.3.1 Lavado, selección y pesado

Se procedió a lavar la chilca con bastante agua para quitar las partículas sólidas adheridas a la planta, luego se separaron las hojas y flores de los tallos, posteriormente se pesaron los tallos.

3.3.3.2 Secado

El secado se hizo para eliminar la humedad presente en los tallos de la chilca, en una estufa a 105,0 °C por 48 horas (Ver Figura 3.2), al concluir el secado los tallos presentaron una contextura delgada, posteriormente se hizo una

reducción de tamaño, en promedio de 4 cm para que la molienda sea más fácil de realizar (Ver Figura N°3.3)



Figura N° 3.2: Secado de tallos en la estufa



Figura N° 3.3: Reducción de tallos secos

3.3.3.3 Molienda

La molienda se realizó para obtener partículas con diámetro medio de 0,250 mm a 0,150 mm del material previamente secado, para este fin se utilizó un molino de martillos.

3.3.3.4 Activación del bioadsorbente

La obtención del bioadsorbente se realizó mediante un proceso de reflujo (ver Figura N°3.4), la muestra se sometió a una hidrólisis ácida con 700 ml de H_2SO_4 (0,26N) durante 60 minutos para eliminar aceites, carbohidratos y otros, seguidamente se realizó la hidrólisis alcalina con 700ml de NaOH (0,81N) por 60 minutos para disolver la lignina, luego se procedió al filtrado y finalmente se neutralizó el bioadsorbente con abundante agua destilada (ver Figura N°3.5)



Figura N° 3.4: Activación del bioadsorbente



Figura N° 3.5: Lavado del bioadsorbente

3.3.3.5 Secado, molienda y tamizado

Una vez concluida la activación, se procedió al secado del bioadsorbente en una estufa a 105,0°C por 24 h, obteniéndose un material apelmazado (partículas unidas), que posteriormente fue molido en un mortero, para luego ser pasado por un tamices de malla Tyler N° 60, 80,100 para obtener partículas con diámetro medio de 0,250- 0,180-0,150 mm respectivamente. (Ver Figuras N° 3.6, 3.7, 3.8)



Figura N° 3.6: Secado del bioadsorbente

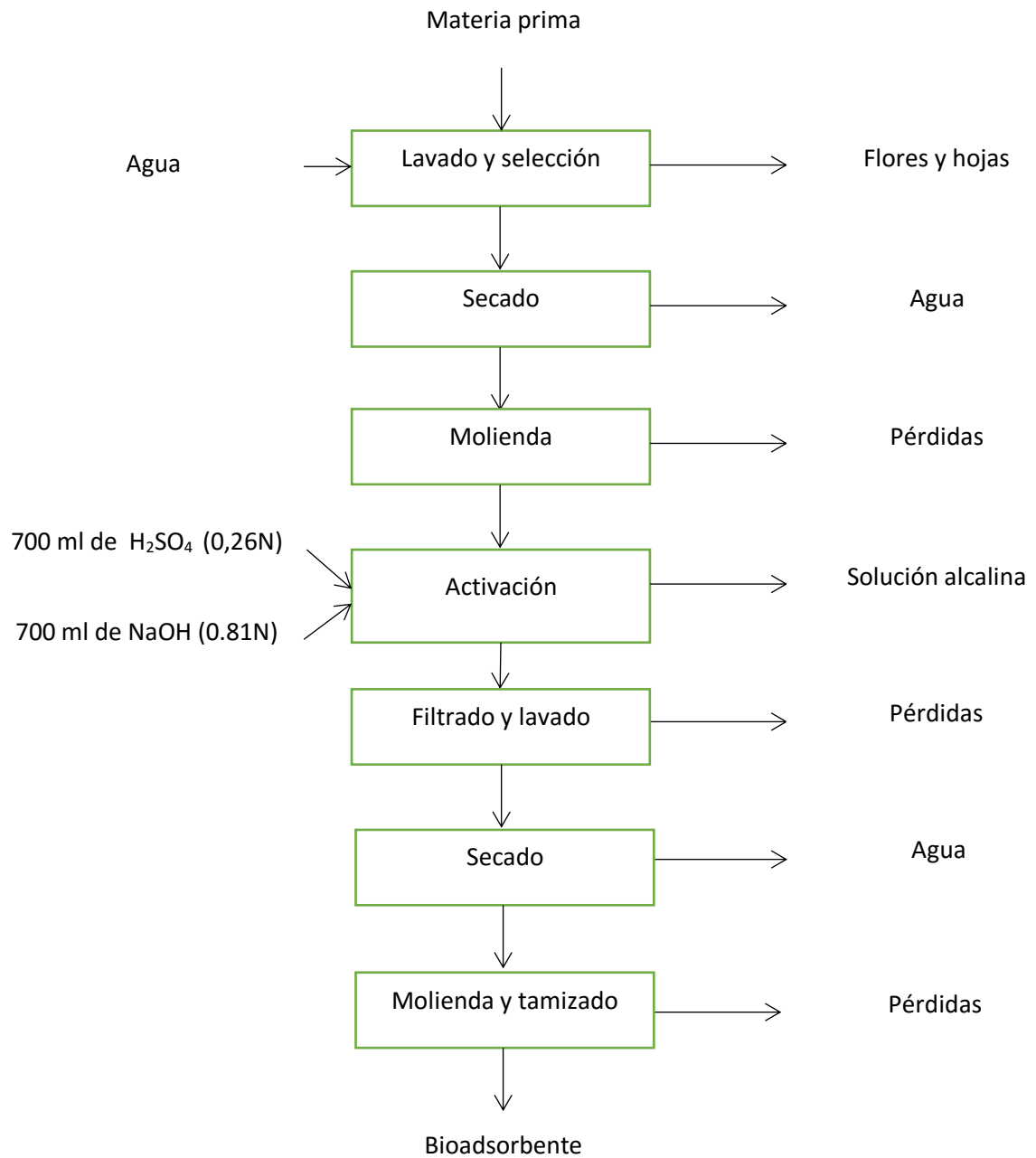


Figura N° 3.7: Molienda del bioadsorbente activado



Figura N° 3.8: Tamizado del bioadsorbente

Figura N° 3.9: Metodología para la obtención de bioadsorbente



3.3.3.6 Determinación del pH del bioadsorbente

Consistió en pesar 10,0 g de bioadsorbente que se colocaron en un vaso de precipitados para luego agregarle 30,0 ml de agua destilada, posteriormente se calentó el vaso de precipitados con el contenido para facilitar la dilución del bioadsorbente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió a la medición del pH con la ayuda del potenciómetro.

3.3.4 Proceso de adsorción

3.3.4.1 Preparación de agua simulada con plomo

Consistió en preparar una solución madre de agua simulada con nitrato de plomo $[Pb (NO_3)_2]$, a una concentración de 2000 ppm, posteriormente se utilizaron soluciones de trabajo para obtener concentraciones de 30ppm.

$[Pb (NO_3)_2]$

$$\text{Oxígeno} = 6 \times 15,9994 = 95,9964$$

$$\text{Nitrógeno} = 2 \times 14,0067 = 28,0134$$

$$\text{Plomo} = 1 \times 207,200 = 207,2000$$

$$331,2098 \text{ mg/mol}$$

$$\frac{2000 \text{ mg Pb}}{1 \text{ L}} \times \frac{331,2098 \text{ mg}(Pb (NO_3)_2)}{207,2 \text{ mg Pb}} = \frac{31,97 \text{ mg } Pb(NO_3)_2}{1 \text{ L}}$$

Para la preparación de 1L de agua a 2000 ppm de Pb se disolvieron 3,1970g de nitrato de plomo ($Pb (NO_3)_2$) en 1L agua destilada.

3.3.4.2 Pruebas de remoción

Las pruebas de remoción se realizaron sometiendo a diferentes disoluciones de plomo (II), pH y tamaño de partícula del bioadsorbente. Para el ajuste del pH se utilizaron soluciones de trabajo de NaOH (0,04N) y H_2SO_4 (0,04N) (ver Figura N°3.10)



Figura N° 3.10: Soluciones modificadoras de pH

Los experimentos consideraron los siguientes:

Parámetros:

- Concentración de la solución de trabajo: 30 ppm de plomo (II)
- Volumen de la solución de plomo: 300ml
- Tiempo de agitación : 30 min
- Agitación : 200rpm
- Dosis del bioadsorbente (g) : 0,33 g / L

Variables

Variables independientes

- Diámetro medio de bioadsorbente (Dm) : mm
- pH de la solución

Variables dependientes

- Capacidad de adsorción (mg/g): Q
- Porcentaje de adsorción (%): %A

Para el desarrollo de las experiencias se manejó la metodología de superficies de respuesta, que permite estimar las condiciones óptimas en la que un proceso se debe realizar, en este caso se busca conocer las condiciones óptimas del proceso de adsorción que alcancen una mayor capacidad de adsorción, estas condiciones serán sometidas a un análisis estadístico para determinar su significancia. En la Tabla N°3.1 se muestra los factores y niveles a manejar.

Tabla N°3.1: Factores y niveles

Factores	Niveles		
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Dm(mm)	0,150	0,180	0,250
pH	4,00	5,00	6,00

Fuente: Elaboración propia

El número de experimentos se calculó considerando el número de factores y el número de niveles que asume cada factor.

El modelo experimental se calcula mediante la expresión:

$$M = m^n$$

$$M = 3^2 = 9$$

Donde:

M = Número de experimentos

m = Número de niveles

n = Número de variables

Con los 9 experimentos, se realizaron todas las posibles combinaciones de los niveles de cada uno de los factores. (Ver Tabla N°3.2)

Tabla N°3.2: Tabla experimental de la influencia de las variables sobre el proceso de adsorción

N° de Experimento	Variables Independientes				Variables Dependientes	
	Ci (ppm)	Dm (mm)	pH	Cf (ppm)	Q (mg/g)	%A
1	30	0,250	4,00			
2	30	0,250	5,00			
3	30	0,250	6,00			
4	30	0,180	4,00			
5	30	0,180	5,00			
6	30	0,180	6,00			
7	30	0,150	4,00			
8	30	0,150	5,00			
9	30	0,150	6,00			

Fuente: Elaboración propia

La cantidad de iones de plomo adsorbidos (Q) en mg/g de adsorbente se calculó de la siguiente manera:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m} * V \dots \dots \dots (11)$$

Donde:

Q: capacidad de bioadsorción (mg/g)

Ci: concentración inicial (mg/L)

Cf: concentración final (mg/L)

m: masa del bioadsorbente (g)

V: volumen de la solución (L)

El porcentaje de adsorción se determinó con la siguiente ecuación:

$$\%A = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

C_i: concentración inicial de Pb (II) ;(mg/L)

C_f: concentración final de Pb (II) ;(mg/L)

3.3.4.3 Variación del pH

Durante el proceso de adsorción se determinó la variación del pH, se hicieron mediciones después de 1, 10, 20 y 30 minutos de haber introducido el bioadsorbente.

Tabla N°3.3: Variación del pH durante el proceso de adsorción.

N° de Experimento	Dm (mm)	pH inicial de la solución	pH con el bioadsorbente			
			pH 1minuto después	pH 10 minutos después	pH 20 minutos después	pH final después de 30 minutos
1	0,250	4,00				
2	0,250	5,00				
3	0,250	6,00				
4	0,180	4,00				
5	0,180	5,00				
6	0,180	6,00				
7	0,150	4,00				
8	0,150	5,00				
9	0,150	6,00				

Fuente: Elaboración propia

3.3.4.4 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se determinó bajo las condiciones donde se logró mejor resultado en el proceso de adsorción.

Tabla N°3.4: Tabla experimental para la cinética de adsorción

N° de Experimento	Ci (ppm)	T (min)	Cf (ppm)	Q (mg/g)
11	30	0		
12	30	2		
13	30	4		
14	30	6		
15	30	8		
16	30	10		
17	30	15		
18	30	20		
19	30	30		
20	30	40		
21	30	50		

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de las capacidades de bioadsorción se ajustaron a los siguientes modelos:

- Modelo de pseudo primer orden descrito por Lagergren, (1898).
- Modelo de pseudo segundo orden descrito por Ho y Mckay, (1999).

Determinando el modelo que describe mejor la cinética de bioadsorción de plomo (II) utilizando la chilca.

3.3.4.5 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción se determinó bajo las mejores condiciones de adsorción, lo único que se varió fueron las concentraciones de la solución de plomo (II) como se muestra en la Tabla N°3.5. Posteriormente las soluciones fueron filtradas y enviadas para la determinación de la concentración final de plomo (II). Para este estudio se consideró la utilización de los modelos isotérmicos de Langmuir y de Freundlich con sus respectivas ecuaciones linealizadas.

Tabla N°3.5: Tabla experimental para las isotermas de adsorción

N° de Experimento	Ci (ppm)	Cf (ppm)	Q (mg/g)
22	10		
23	20		
24	30		
25	40		
26	50		
27	60		
28	70		
29	80		
30	90		
31	100		

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como indica la Figura N°3.9 primero se recolecto la materia prima que estuvo constituida por la *Baccharis latifolia* (Chilca), luego se hizo un lavado y se seleccionó los tallos para su posterior secado, una vez seco se procedió a la molienda para obtener partículas entre 0,150mm-0,250mm, seguidamente se hizo la activación mediante una hidrólisis ácida seguida de una alcalina. La hidrólisis ácida para retirar la hemicelulosa, grasas, etc. La hidrólisis alcalina para solubilizar la lignina, concluida la activación se filtró y se hizo secar el material adsorbente para luego obtener partículas de tamaños 0,150-0,180-0,250mm con la ayuda de tamices de malla Tyler N° 100, 80, 60 respectivamente.

4.1 Determinación del porcentaje de humedad

Los resultados de la determinación del porcentaje de humedad fueron calculados con la ecuación N°10. Para un peso inicial de 5,0 g de chilca se determinó que esta poseía 59,59% de agua.

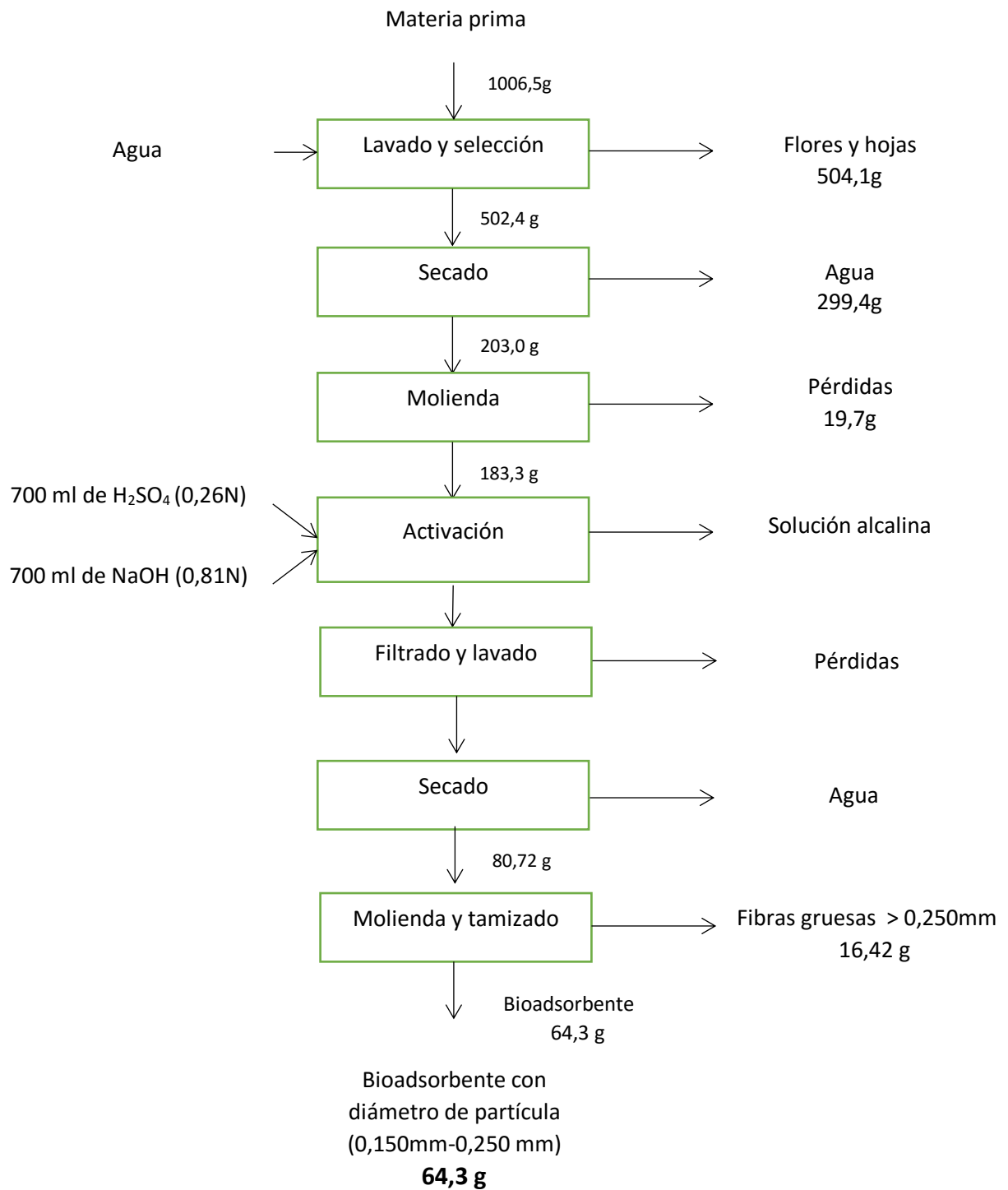
4.2 Preparación del bioadsorbente

La preparación del bioadsorbente estuvo comprendida por las siguientes etapas:

1. Lavado y selección.
2. Secado.
3. Molienda.
4. Activación.
5. Filtrado y lavado.
6. Secado.
7. Molienda y Tamizado.

El resumen de resultados de la obtención del bioadsorbente se encuentra en la Figura N°4.1.

Figura N°4.1: Resultados de la obtención del bioadsorbente



4.3 Rendimiento de bioadsorbente

Para los rendimientos del adsorbente expresados en (%) y tomando en cuenta diferentes bases de cálculo son:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Peso Final}}{\text{Peso Inicial}} \times 100 \dots \dots \dots (13)$$

4.3.1 Porcentaje de rendimiento bruto del proceso de activación

$$\text{Rendimiento} = \frac{80,72}{183,3} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = 44,03\%$$

4.3.2 Porcentaje de rendimiento de material seleccionado (tamaño de partícula entre 0,150 a 0,250 mm)

$$\text{Rendimiento} = \frac{64,3}{80,72} \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = 79,66\%$$

4.4 Determinación del pH del bioadsorbente

El resultado del pH del bioadsorbente activado mediante hidrólisis ácida seguida de una alcalina fue 8,61. Para hallar los resultados de pH del bioadsorbente fue sometido a una disolución en caliente.

4.5 Proceso de adsorción

4.5.1 Variación del pH

En todos los experimentos realizados, durante el proceso de adsorción hubo una variación del pH. Se hizo mediciones de esta variable al minuto y cada 10 minutos hasta finalizar el proceso de adsorción, todo esto, para determinar el mecanismo de adsorción.

Tabla 4.1: pH de la experimentación

N° de Experimento	Dm (mm)	pH inicial de la solución	pH con el bioadsorbente			
			pH 1 minuto después	pH 10 minutos después	pH 20 minutos después	pH final después de 30 minutos
1	0,250	4,00	4,39	4,12	4,09	4,14
2	0,250	5,00	5,24	5,18	5,07	5,01
3	0,250	6,00	6,14	6,04	6,00	6,06
4	0,180	4,00	4,40	4,21	4,20	4,22
5	0,180	5,00	5,36	5,20	5,06	5,01
6	0,180	6,00	6,15	6,09	6,06	6,10
7	0,150	4,00	4,22	4,08	4,18	4,08
8	0,150	5,00	5,36	5,40	5,12	5,44
9	0,150	6,00	6,25	6,10	6,13	6,02

Fuente: Elaboración propia

Durante el proceso de adsorción se hizo mediciones después de 1, 10, 20 y 30 minutos de haber introducido el bioadsorbente. En el primer minuto se observó un incremento de pH, esto se debe a que el bioadsorbente retuvo álcali en su estructura. En todo momento se trató de ajustar el pH a uno constante (según lo requiera el experimento), utilizando soluciones de trabajo de NaOH (0,04N) y H₂SO₄ (0,04N), a pesar de ello hubo un aumento de este valor después de los 10, 20

y 30 minutos. Según Luque y Urquizo (2011) el aumento del pH indica que el mecanismo de adsorción no sería de intercambio iónico donde se observaría una disminución del pH, por tanto la adsorción sería tipo física y es probable que el bioadsorbente este reteniendo H^+ lo que incrementaría el valor del pH.

En la experimentación se pudo observar que, cuando el pH era superior a 6, este empezaba a precipitar como hidróxido de plomo, esto concuerda con lo mencionado por Tejada, et al, (2014) quienes no realizaron pruebas de adsorción a pH con valores superiores a 6, puesto que la especie dominante ya no era el Pb (II), sino que precipitaba como hidróxido de plomo.

Los resultados que muestran los valores de las variables de respuesta se resumen en la Tabla N°4.2 y Figura N° 4.2

Tabla 4.2: Variables de Respuesta

N° de Experimento	Variables Independientes				Variables Dependientes	
	Ci (ppm)	Dm (mm)	pH	Cf (ppm)	Q (mg/g)	%A
1	27,55	0,250	4,00	10,59	50,88	61,56
2	27,55	0,250	5,00	7,72	59,49	71,98
3	27,55	0,250	6,00	5,58	65,91	79,75
4	27,55	0,180	4,00	10,52	51,09	61,81
5	24,65	0,180	5,00	5,26	58,11	78,64
6	27,55	0,180	6,00	5,78	65,31	79,02
7	27,55	0,150	4,00	10,96	49,77	60,22
8	27,55	0,150	5,00	7,29	60,78	73,54
9	27,55	0,150	6,00	5,30	66,75	80,76

NOTA: ver Apéndice A

Donde:

Q: Capacidad de adsorción (mg Pb (II)/g de adsorbente)

%A: Porcentaje de adsorción

Todos los experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Volumen: 0,3 L

Agitación: 200 rpm

Temperatura: Ambiente

Dosis de bioadsorbente: 0,1 g

Respecto a la capacidad de adsorción (Q) en el experimento N° 9 se logró mayor remoción de plomo utilizando *Baccharis latifolia* (Chilca) con partícula de diámetro medio de 0,150 mm de y pH 6,0 logrando una capacidad de adsorción de 66,75 mg/g y en el experimento N° 7 se obtuvo menor capacidad de adsorción con partícula de diámetro medio de 0,150 mm y pH 4,0 logrando una capacidad de adsorción de 49,77 mg/g; ambos experimentos se diferencian solo en el pH.

En cuanto al porcentaje de adsorción (%A) en el experimento N° 9 se logró mayor porcentaje de adsorción con partícula de diámetro medio de 0,150 mm y pH 6,0 logrando un porcentaje de adsorción de 80,76% y en el experimento N° 7 se obtuvo el menor porcentaje de adsorción con partícula de diámetro medio de 0,150 mm y pH 4,0 logrando un porcentaje de adsorción de 60,22%.

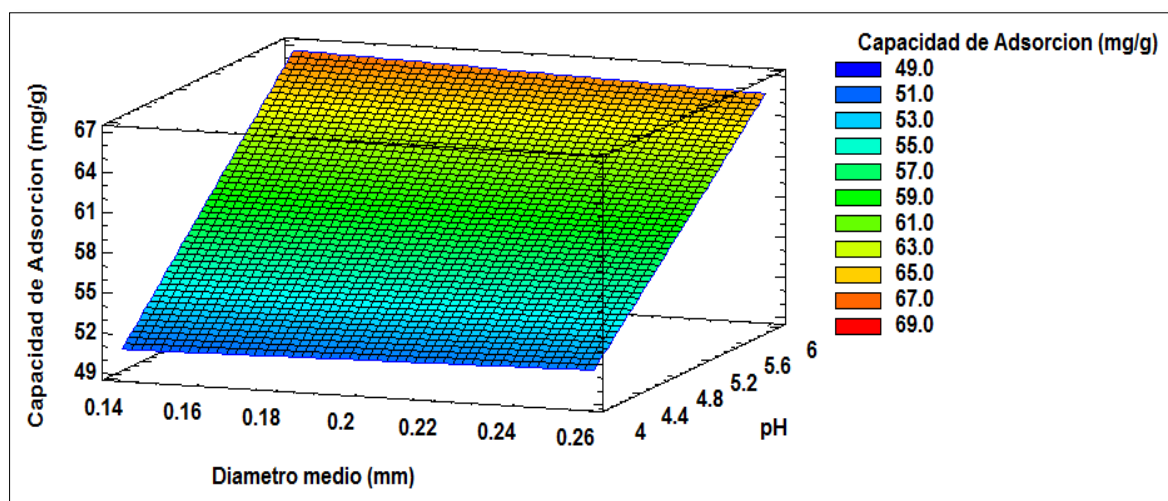


Figura N° 4.2: Superficie de respuesta estimada para (Q)

En la Figura 4.2 se puede observar la superficie de respuesta estimada para (Q), donde se ve claramente cuáles son los mejores parámetros para alcanzar una buena capacidad de adsorción.

4.6 Análisis estadístico para la capacidad de adsorción

El análisis estadístico de los resultados se realizó con la ayuda del Software STATGRAPHICS Centurion XVI.I.

4.6.1 Efecto de las variables

Los efectos de las variables independientes en la variable de respuesta, se muestra en la (Tabla N° 4.4 y Figura N° 4.3)

Tabla N° 4.4: Efectos estimados para Q (Capacidad de adsorción)

Fuente	Variables	Promedio	58,66(mg/g)
A	pH	pH	15,31(mg/g)
B	Dm	Diámetro medio	-0,13(mg/g)
AB	pH-Dm	Interacción pH-Dm	-0,69(mg/g)

Fuente: Elaboración propia

El análisis de la Tabla N°4.4 indica que hay aumento en promedio de 15,31 mg/g de la capacidad de adsorción (Q) cuando el pH se eleva de 4 a 6. La tabla también indica una ligera disminución en promedio de 0,13 (mg/g) de la capacidad de adsorción cuando el diámetro medio de la partícula aumenta de 0,150 mm a 0,250 mm.

Las interacciones entre las variables independientes causan en promedio una disminución en la variable de respuesta Q.

- La interacción entre pH y Dm provoca una disminución en promedio de 0,69 (mg/g) de la capacidad de adsorción.

Del análisis resulta que un incremento de pH durante el proceso de adsorción presente mayor efecto positivo en la variable de respuesta Q.

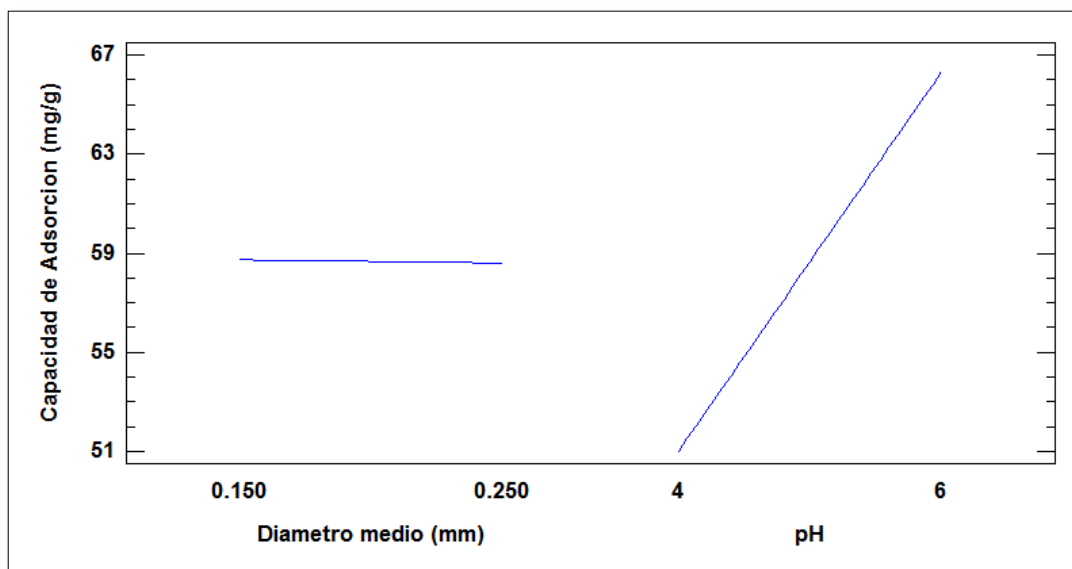


Figura N° 4.3: Gráfica de efectos principales para la capacidad de adsorción

De acuerdo a la gráfica de efectos se puede observar que el tamaño de partícula no tiene efecto significativo en la capacidad de adsorción, eso se debe a

que el volumen de la solución no era la indicada, puesto que, cuando más volumen de solución hay, las partículas tienen mayor superficie de contacto con el metal en solución, en cambio cuando hay menor volumen de solución las partículas empiezan a adherirse unas con otras, lo que haría que una parte de los sitios activos no estén disponibles; el pH, en cambio tuvo un efecto significativo.

4.6.2 Determinación de la significancia de las variables independientes

Para determinar la significancia de las variables independientes se realizó el análisis de varianza. Tabla N°4.5

Tabla N°4.5: Significancia de las variables independientes (ANOVA)

Fuente	Variable	Variable	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A	Dm	Diámetro medio	0,02685	1	0,02685	0,02	0,9010
B	pH	pH de la solución	343,213	1	343,213	218,97	0,0000
AB	Dm-pH	Interacción Dm-pH	0,51566	1	0,51566	0,33	0,5911
Error total			7,83712	5	1,56742		
Total			364,582	8			

Fuente: Elaboración propia

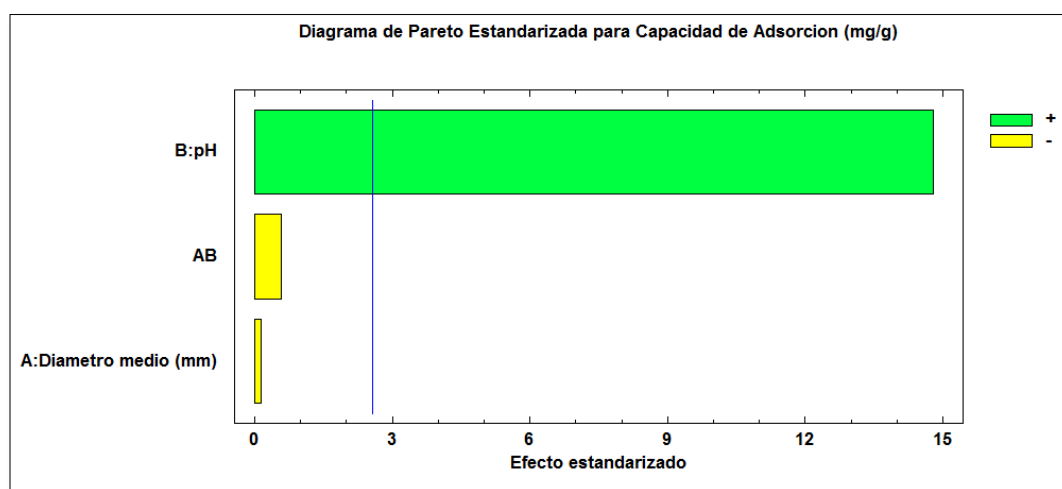


Figura N° 4.4: Grafico de Pareto para (Q)

Del análisis de la prueba ANOVA, P-valor es inferior a 0,05 indicando que es significativamente diferente de cero al 95% de nivel de confianza, esto nos indica, que la variable independiente pH es la más significativa; el tamaño de partícula y la interacción Dm-pH, en cambio, no tienen influencia en la capacidad adsorción.

En el diagrama de Pareto se puede ver que el efecto del pH es positivo, es decir, al aumentar el pH la capacidad de adsorción aumenta, por lo cual, es recomendable trabajar a pH=6,0.

4.6.3 Modelo de regresión

Los coeficientes del modelo se muestran en la Tabla N°4.6.

Tabla N°4.6: Coeficientes de regresión para (Q)

Fuente	Variabes	Coficiente	Estimado
-	-	Constante	13,6401
A	Dm	Diámetro medio	33,6804
B	pH	pH	9,0577
AB	Dm-pH	Interacción Dm-pH	-6,9968

Fuente: Elaboración propia

Por tanto, la ecuación de la regresión que se ajustó a los datos es:

$$\text{Capacidad de Adsorción (mg/g)} = 13,6401 + 33,6804 * \text{Dm} + 9,0577 * \text{pH} - 6,9968 * \text{Dm} * \text{pH}$$

$$R^2 = 97,8504 \%$$

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 97,8504% de los datos son explicados con este modelo de regresión.

4.7 Análisis estadístico para el porcentaje de adsorción

4.7.1 Efecto de las variables

Los efectos de las variables independientes para el porcentaje de adsorción (%A)

Tabla N°4.8: Efectos estimados para el porcentaje de adsorción (%A)

Fuente	Variables	Promedio	71,8627
A	pH	pH	18,5343
B	Dm	Diámetro medio	-0,8588
AB	pH-Diámetro medio	Interacción pH-Dm	-0,8427

Fuente: Elaboración propia

Analizando la Tabla N°4.8 se observa que el pH del proceso de adsorción es el único efecto positivo en (%A). Este resultado, es similar al obtenido del análisis de la capacidad de adsorción como variable de respuesta, donde la variable pH también fue el único efecto positivo. Esto quiere decir que, cuando el pH se eleva de 4 a 6 también se incrementa en promedio 18,53 el %A; el diámetro medio de la partícula del bioadsorbente, en cambio, disminuye en promedio 0,85 el %A cuando el diámetro aumenta de 0,150 a 0,250 milímetros.

4.7.2 Determinación de la significancia de las variables independientes

Para determinar la significancia de las variables independientes se realizó el análisis de varianza (ANOVA). Tabla N°4.9

Tabla N°4.9: Significancia de las variables independientes

Fuente	Variable	Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A	Dm	Diámetro medio	1,16547	1	1,16547	0,10	0,7690
B	pH	pH	502,558	1	502,558	41,45	0,0013
AB	Dm-pH	Interacción Dm-pH	0,748056	1	0,748056	0,06	0,8137
Error total			60,6218	5	12,1244		
Total			584,083	8			

Fuente: Elaboración propia

Del análisis de la prueba ANOVA se puede concluir que el pH es la única variable independiente que resulto significativa para el porcentaje de adsorción, puesto que, el P-valor para esta variable es inferior a 0,05 indicando que es significativamente diferente de cero al 95% de nivel de confianza.

En la Figura N°4.5 se muestra el Grafico de Pareto que confirma lo antes mencionado.

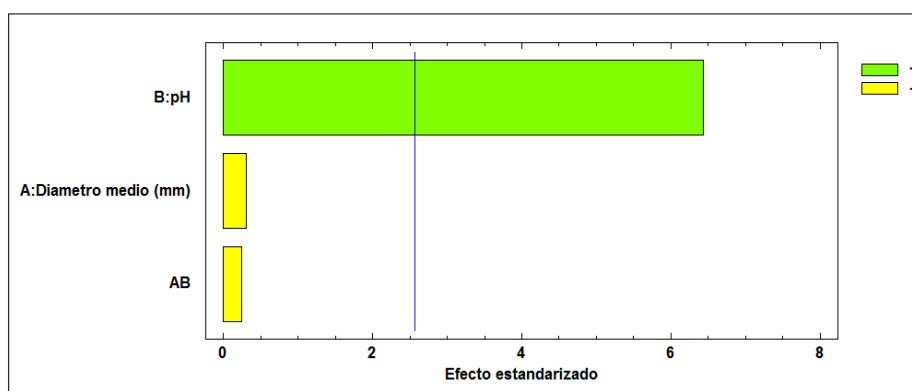


Figura N°4.5: Gráfica de Pareto para (%A)

4.8 Tiempo de adsorción

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de la medición de la concentración en función del tiempo en el proceso de adsorción utilizando el bioadsorbente Chilca a condiciones de pH=6,0 y partícula de diámetro medio de 0,150 mm.

Tabla N°4.10: Resultados de los experimentos para la cinética de adsorción

N° de Experimento	Tiempo (min)	Concentración final (mg/L)
11	0	24,63
12	2	5,69
13	4	3,89
14	6	6,48
15	8	4,21
16	10	3,11
17	15	2,96
18	20	3,64
19	30	3,72
20	40	3,73
21	50	1,51

NOTA: ver apéndice B

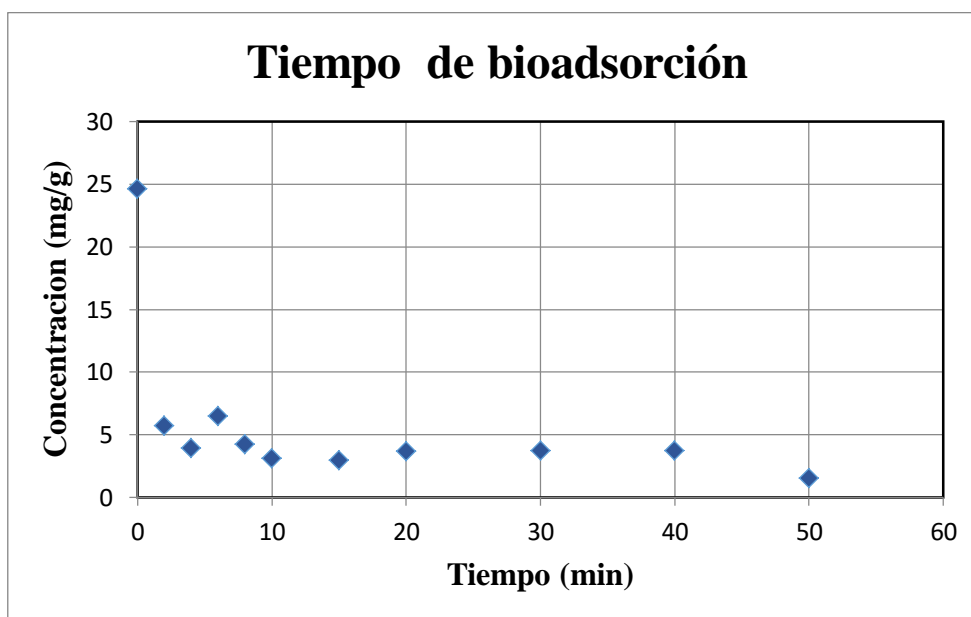


Figura N° 4.6: Tiempo de bioadsorción

En la Figura N°4.6 se grafica los datos de la Tabla N° 4.10 (concentración vs tiempo) donde se observa que la bioadsorción de plomo (II) se da rápidamente entre los cero y 10 minutos; a medida que pasa el tiempo el bioadsorbente se va saturando del metal hasta alcanzar un equilibrio que se da entre los 15 a 40 min.

4.9 Cinética de adsorción

Los resultados del ajuste del modelo pseudo primer orden, se muestran en la Tabla N°4.11 y Figura N°4.7.

Tabla 4.11: Linealización del modelo pseudo primer orden

N° de Experimento	Tiempo (minutos)	Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Log(Qe-Q)
11	0	24,63		
12	2	5,69	56,82	2,83
13	4	3,89	62,22	2,45
14	6	6,48	54,45	2,96
15	8	4,21	61,26	2,53
16	10	3,11	64,56	2,23
17	15	2,96	65,01	2,18
18	20	3,64	62,97	2,39
19	30	3,72	62,73	2,41
20	40	3,73	62,7	2,41
21	50	1,51	69,36	1,51

Fuente: Elaboración propia

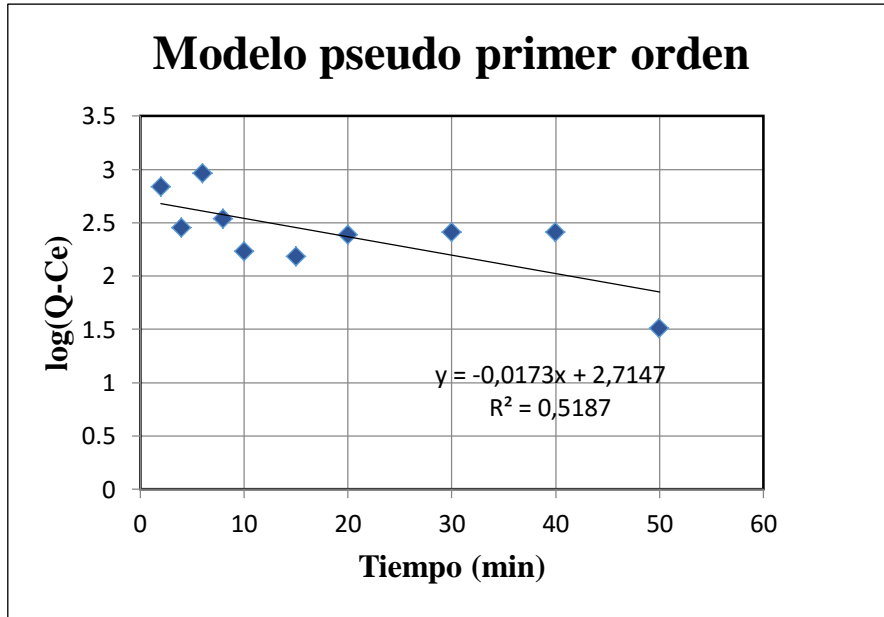


Figura 4.7: Ajuste del modelo de pseudo primer orden

Los datos ajustados al modelo de pseudo primer orden indican que solo el 51,87% de los datos son explicados con este modelo, un análisis de residuales permite evaluar mejor los resultados.

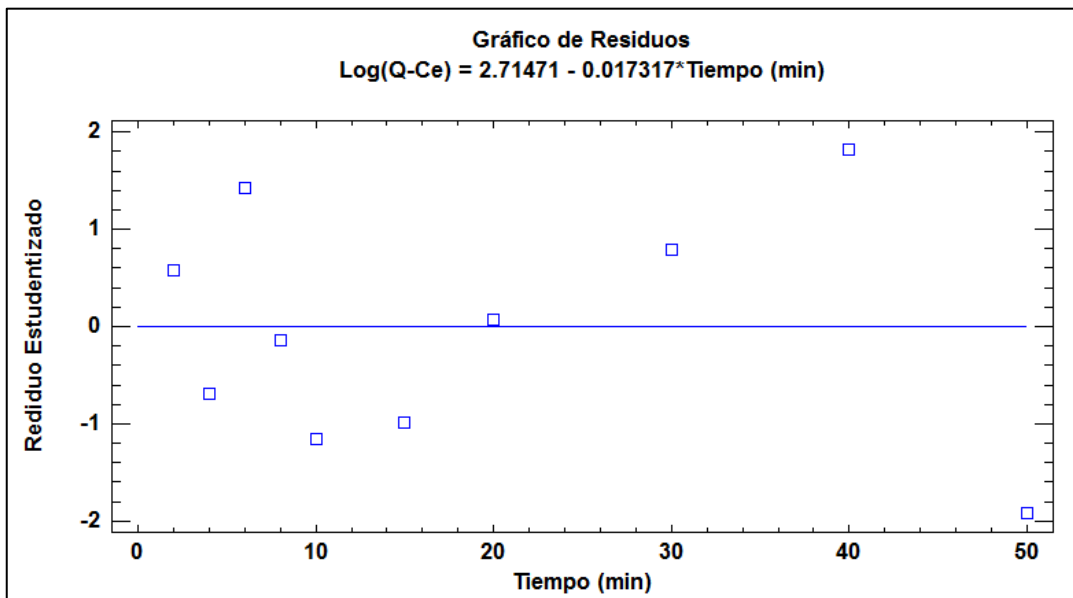


Figura N°4.8: Grafico de residuos para el modelo pseudo primer orden

Mediante el grafico de residuales se puede observar que el modelo de pseudo primer orden no es adecuado ya que los residuales tienen una tendencia a segundo orden.

Los datos para el ajuste del modelo de pseudo segundo orden, se muestran en la Tabla N°4.12 y en la Figura N°4.9 la linealización.

Tabla N°4.12: Linealización del modelo pseudo segundo orden

N° de Experimento	Tiempo (minutos)	C _e (mg/L)	Q _t (mg/g)	t/Q _t
11	0	24,63		
12	2	5,69	56,82	0,03
13	4	3,89	62,22	0,06
14	6	6,48	54,45	0,11
15	8	4,21	61,26	0,13
16	10	3,11	64,56	0,15
17	15	2,96	65,01	0,23
18	20	3,64	62,97	0,31
19	30	3,72	62,73	0,47
20	40	3,73	62,7	0,63
21	50	1,51	69,36	0,72

Fuente: Elaboración propia

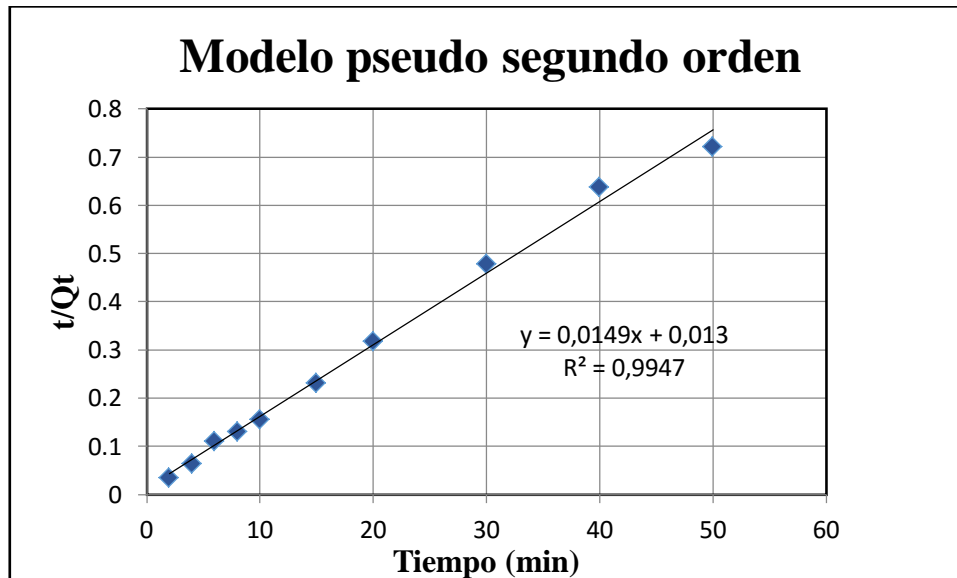


Figura 4.9: Ajuste del modelo de pseudo segundo orden

Los datos ajustados al modelo de pseudo segundo orden indican que 99,47 % de los datos son explicados con este modelo, un análisis de residuales permite evaluar mejor los resultados.

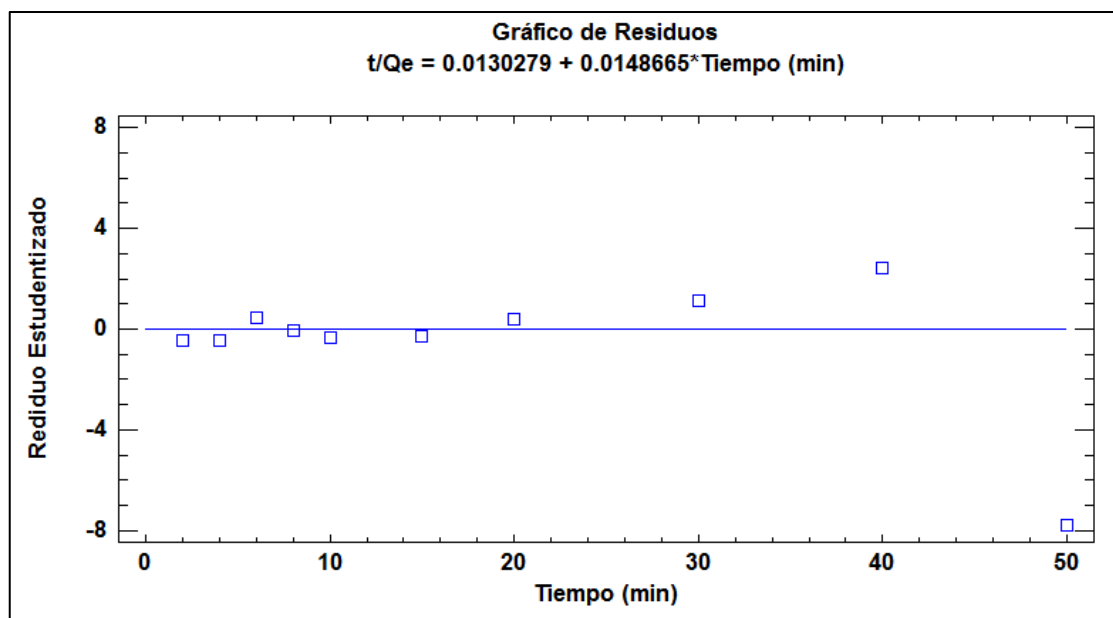


Figura N°4.10: Gráfico de residuos para el modelo pseudo segundo orden

Mediante el gráfico de residuales se puede observar que el modelo de pseudo segundo orden es el adecuado ya que los residuales oscilan alrededor de cero.

Analizando los coeficientes de determinación y la gráfica de residuales de ambos modelos cinéticos, se concluye que el mejor ajuste corresponde al modelo pseudo segundo orden, esto concuerda con lo afirmado por Quiñones, E., et al., (2013) quienes concluyen que la mayoría de experimentos de bioadsorción con materiales lignocelulósicos se ajustan al modelo pseudo segundo orden.

De graficar $1/Q_t$ versus t se obtuvo $Q_e=67,11$ mg/g y la constante de velocidad $K_2 = 0,017$ ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$), las cuales fueron remplazadas en la ecuación 5 para hallar $v_0 = 76,56$ ($mg\ g^{-1}\ .min^{-1}$), esta velocidad inicial de adsorción resulta ser superior al

bioadsorbente obtenido a partir bagazo de palma africana modificada con ácido cítrico (Tejada, et al, 2014) donde se registró $v_0 = 24,85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, sin embargo, la constante de velocidad $K_2 = 0,068 \text{ (g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ de la palma africana modificada resulto ser superior al del presente estudio; esto debido a que, al momento de disolver la lignina y otros compuestos de la chilca, el material queda relativamente con cierta porosidad lo que haría que el material funcione como esponja para la captura del contaminante, por eso la velocidad inicial de adsorción (v_0) de la chilca es superior; el bagazo de palma africana, en cambio, fue modificada con ácido cítrico todo esto para conferirle al material grupos funcionales, pero esto no significa tenga una v_0 superior a otros materiales, por la siguiente razón, al momento de que adsorbato se encuentra en contacto con el adsorbente se forma una monocapa saturándose rápidamente la superficie, posteriormente, el adsorbato (contaminante) pasa por difusión a los sitios activos de la palma africana modificada, donde se encuentran sus grupos funcionales, esto también haría que el material sea capaz de seguir adsorbiendo, es por esto que su K_2 es mayor al de la chilca.

En la Figura 4.11 se puede observar que los datos experimentales se ajustan a la cinética simulada del modelo pseudo segundo orden.

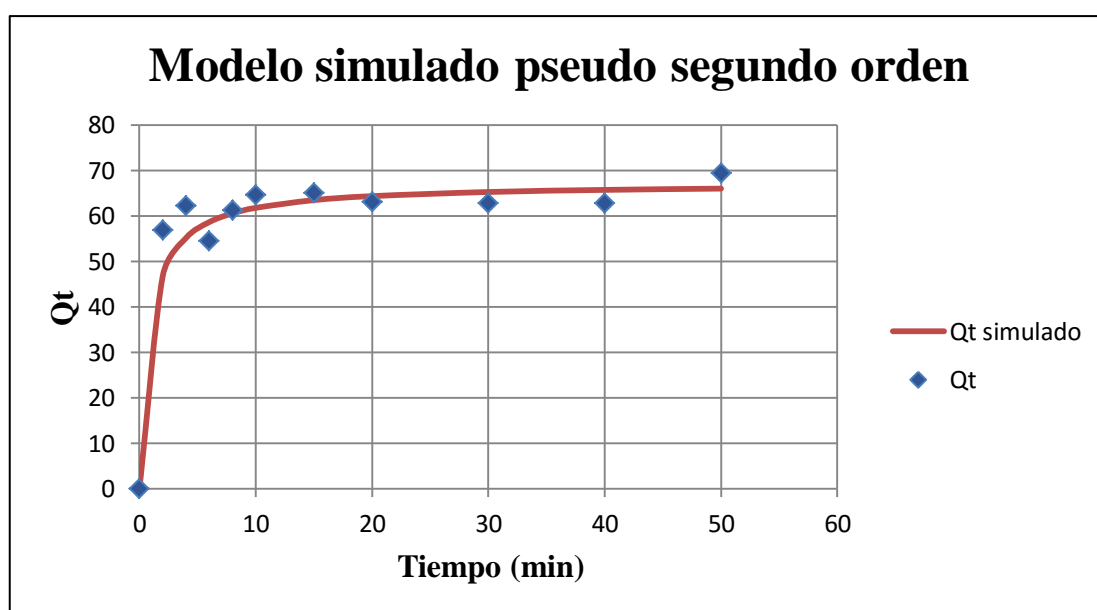


Figura N°4.11: Ajuste de datos experimentales a un modelo simulado

4.10 Isotermas de adsorción

Los resultados de los experimentos de adsorción para el plomo (II) a diferentes concentraciones se resumen en la Tabla N°13 y Figura N°4.12.

Tabla N°4.13: Resultados de los experimentos de adsorción

N° de experimento	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	Q (mg/g)
22	10	0,31	29,07
23	20	2,67	51,99
24	30	5,3	74,1
25	40	8,21	95,37
26	50	12,42	112,74
27	60	19,06	122,82
28	70	29,68	120,96
29	80	31,1	146,7
30	90	39,2	152,4
31	100	50,8	147,6

NOTA: ver apéndice B

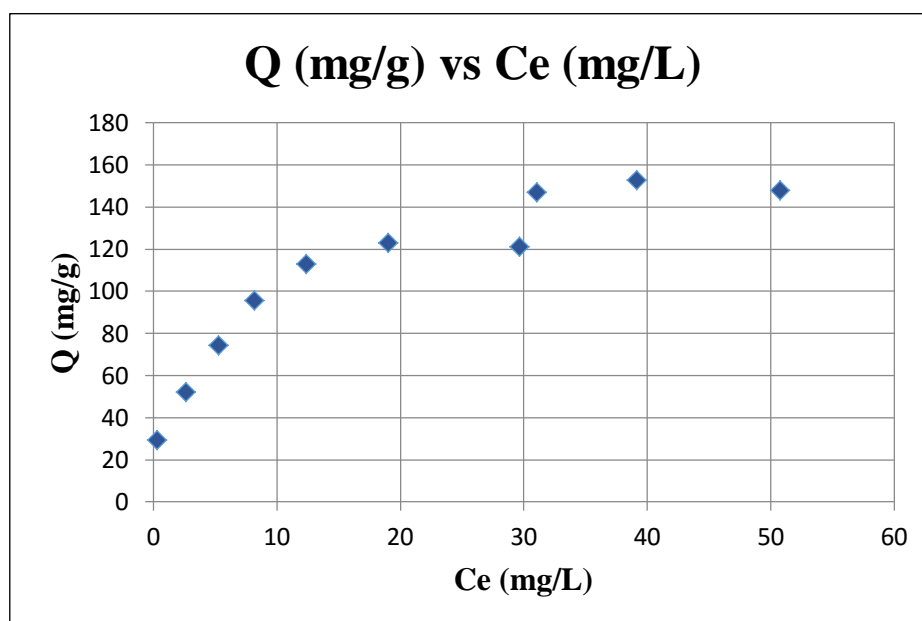


Figura N°4.12: Isoterma de adsorción

La Figura N°4.12 nos muestra la isoterma de adsorción de Pb (II): Capacidad de adsorción (Q) en función de la concentración en equilibrio (Ce) a un peso fijo de bioadsorbente. De lo anterior se observa que la cantidad de metal adsorbido por cierta cantidad de bioadsorbente, se incrementa rápidamente al aumentar la concentración del metal. Pero conforme la superficie del material se va saturando la adsorción se hace lenta y hasta constante como se muestra en la Figura N°4.13.

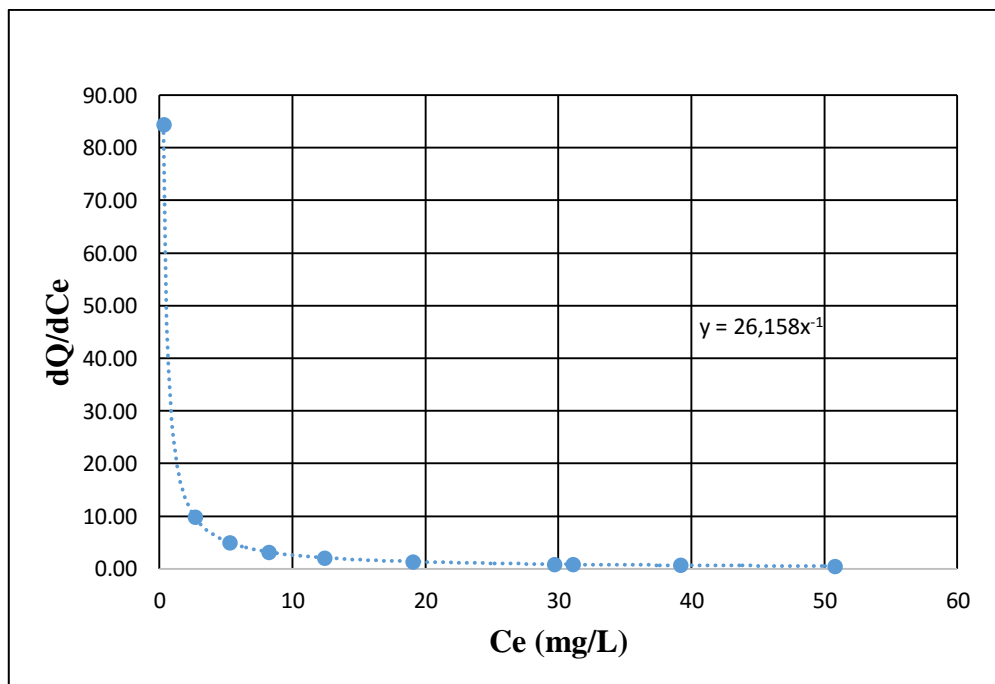


Figura N°4.13: Gradiente de velocidad Vs Ce

En la Figura N°4.13 se demuestra que los primeros momentos de adsorción son los más importantes, indicando que cuando más bajas sean las concentraciones, mejor adsorbe el material adsorbente; a medida que aumenta la concentración, se reduce la velocidad de adsorción y la cantidad de adsorbato atrapado. C_e es la concentración del adsorbato no adsorbido, por lo tanto, cuando el adsorbente ya tiene bastante adsorbato en su estructura ya no puede adsorber más del que queda en solución, por lo que, cuanto más adsorbato hay en solución, el adsorbente no puede atraparlo por su nivel de saturación. Es preferible trabajar a bajas concentraciones de adsorbato puesto que hay mejor porcentaje de

retención. Así para cuando $C_i=10$ mg/L, adsorbe el 96,9% y para cuando $C_i=100$ mg/L, adsorbe el 49,2%.

Para obtener el modelo isotérmico que se ajuste a los datos experimentales de la Tabla N°4.13, se utilizó los modelos isotérmicos de Freundlich y Langmuir (ver Figuras N°4.14 y 4.15)

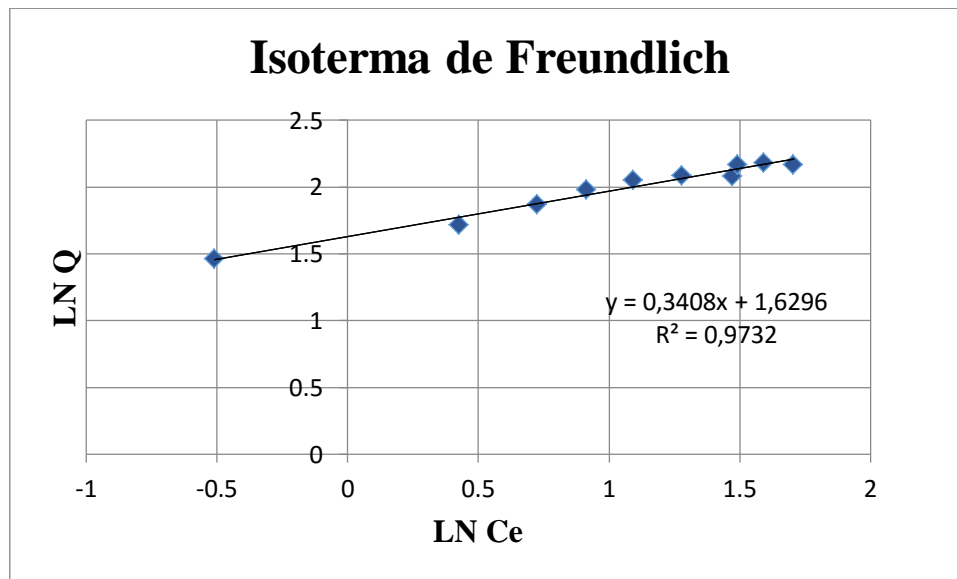


Figura N°4.14: Forma lineal de la ecuación de Freundlich

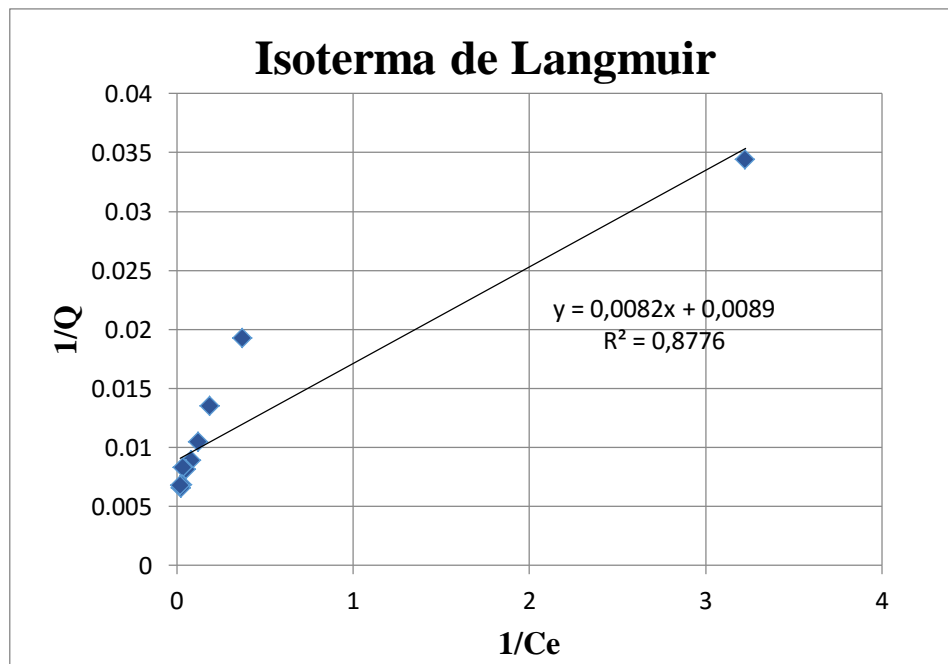


Figura N°4.15: Forma lineal de la ecuación de Langmuir

Comparando los coeficientes de determinación de los modelos linealizados de Freundlich y Langmuir, el que se ajusta de mejor manera es el modelo de adsorción de Freundlich ($R^2=0,9732$)

$$LNQ = 0,3408 LN Ce + 1,6296$$

El modelo de Freundlich que representa al proceso de adsorción de plomo (II) con *Baccharis latifolia* (Chilca).

Los valores de las constantes del modelo de Freundlich se indican en la Tabla N°4.14.

Tabla 4.14: Constantes de la isoterma de Freundlich

Constantes	Valor
n	2,93
K_F	5,10

La ecuación de Freundlich es:

$$Q = 5,10C_e^{1/2,93}$$

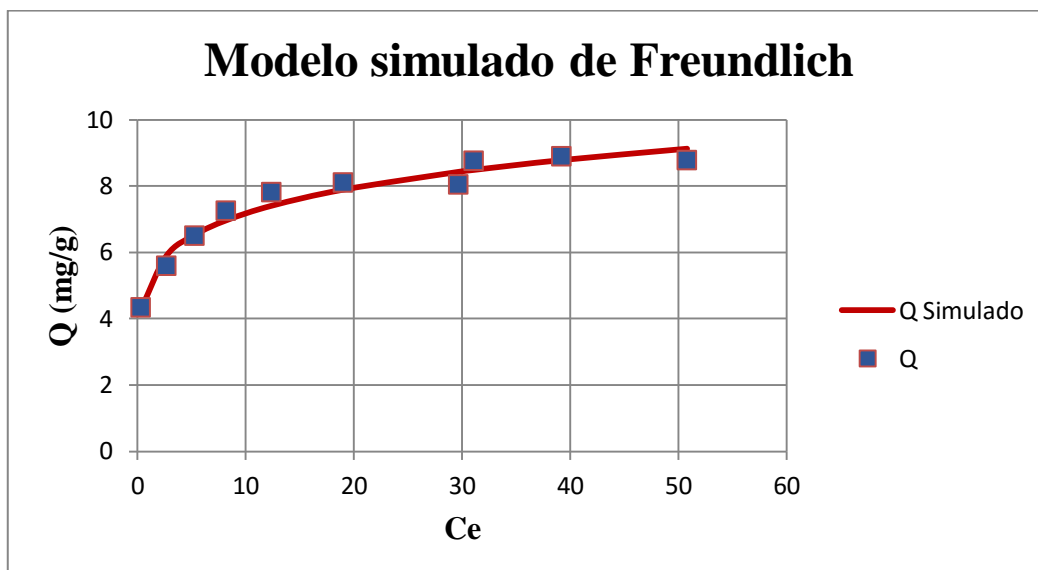


Figura N°4.16: Modelo simulado de la isoterma de Freundlich

El ajuste a este modelo indica que la superficie del bioadsorbente es heterogénea, esto debido a que existen múltiples sitios disponibles para la adsorción, uno de estos son los espacios vacíos que existen en el material adsorbente producto de la disolución de la lignina mediante la hidrólisis alcalina, y otros podrían ser los grupos funcionales que se encuentran en el bioadsorbente.

El valor n (2,93) indica que existe una fuerza de adsorción intensa del metal por la matriz de adsorción. (Masel 1996, citado en Rivas., et al., 2014), Rivas también menciona que valores n cercanos a la unidad favorecen la quimiosorción, así mismo dice que los valores K_F entre 4 - 7 indican que el adsorbato está siendo adsorbido con una intensidad característica para un proceso de quimiosorción.

Al comparar los valores n y K_F del presente trabajo con los obtenidos del bioadsorbente obtenido a partir de la palma africana $n=0,94$ y $K_F=5,49$ podemos observar claramente que se trata de un caso de quimiosorción esto debido a que la palma africana fue modificada con ácido cítrico para incrementar sus grupos funcionales los cuales serían los principales responsables de la adsorción.

La ecuación de Langmuir:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \cdot b} \times \frac{1}{C_e}$$

$$\frac{1}{Q_e} = 0,0089 + 0,0082 \frac{1}{C_e}$$

Del modelo isotérmico de Langmuir se pudo obtener Q_{\max} (112,35 mg/g), este resultando se puede comparar con los obtenidos del Bagazo de palma 3,39 mg/g, bambú como carbón activado 53,76 mg/g, Pino como carbón activado 27,53 mg/g, Rosa bourbonia modificada con ácido cítrico 86,23 mg/g, sin embargo, también se encontró otros bioadsorbentes con altas capacidades de adsorción, como el kikuyo 303,0 mg/g, palma africana modificada 451,00 mg/g, euphorbia rígida como carbón activado 279,72 mg/g, Cascara de naranja modificada 141,0 mg/g etc.

PROPUESTA DE APLICACIÓN

La Bioadsorción con diferentes materiales lignocelulósicos sean modificados o no, están demostrando que pueden ser una buena opción para ser aplicados en la captura de metales pesados en cuerpos de agua, sin embargo, esta tecnología aún no se aplica a ningún sistema de tratamiento de agua sea residual o lixiviados, es por eso que esta investigación propone a los futuros investigadores, estudiar la factibilidad de incluir como último tratamiento de aguas residuales o lixiviados, la bioadsorción con materiales lignocelulósicos, puesto que, esta tecnología es efectiva en grandes volúmenes de agua con concentraciones bajas de metales pesados, tal y como lo menciona Villanueva, 2007.

Con la ayuda de bases de cálculo simples se puede hallar la cantidad de bioadsorbente obtenido a partir de la chilca, que se necesitaría para tratar 1 m³ de agua con 10ppm (concentración donde el bioadsorbente tiene mayor eficiencia 96,9%), esto suponiendo que se apliquen los mismos parámetros de adsorción óptimos utilizados durante la investigación como son: tamaño de partícula, pH, agitación; por otra parte, es necesario adecuar la tecnología al volumen de agua que se desea tratar.

- Cantidad de bioadsorbente necesario para tratar cualquier volumen de agua

$$m_2 = \frac{m_1 V_2}{V_1} \dots \dots \dots (14)$$

Donde:

m_1 : Cantidad de adsorbente utilizado en la investigación (g).

V_1 : Volumen de agua utilizado en la investigación (L).

m_2 : Cantidad de adsorbente que se necesita para tratar cualquier volumen de agua (g).

V_2 : Volumen de agua a tratar (L).

La cantidad de bioadsorbente, que se utilizó durante la investigación para tratar agua con una concentración de 10 ppm de plomo (II) fue: 0,1 gramos en un volumen de 0,3 litros, las mismas que permitieron alcanzar una remoción del 96.9% de plomo (II).

Para tratar 1m^3 :

$$m_2 = \frac{0,1g \cdot 1000 L}{0,3L}$$

$$m_2 = 333,3 g$$

Para tratar 1m^3 ó 1000 litros de agua con 10 ppm se necesitará 0,33 kg de bioadsorbente.

CONCLUSIONES

- PRIMERO: Se logró obtener un bioadsorbente a partir de *Baccharis latifolia* (Chilca) mediante la activación acida seguida de una alcalina.
- SEGUNDO: La adsorción de plomo (II) sobre la superficie del bioadsorbente preparado, es favorable a pH de 6,0 y tamaño de partícula 0,150mm para un volumen de 300ml con concentración inicial de 27,55 ppm, logrando adsorber hasta un 80% de plomo (II).
- TERCERO: La variable que tuvo más influencia durante el proceso de adsorción fue el pH incrementando en promedio en 15,41 mg/g la capacidad de adsorción de plomo cuando el pH se eleva de 4 a 6; el tamaño de partícula, en cambio, no tuvo mucha influencia.
- CUARTO: El modelo cinético que mejor se ajustó a los resultados fue el modelo pseudo segundo orden, obteniéndose una velocidad de adsorción de 76,56 mg g⁻¹ min⁻¹.
- QUINTO: La isoterma de adsorción de Freundlich es la que se ajusta a los resultados experimentales, lo que indica que la superficie del adsorbente es heterogénea.

RECOMENDACIONES

1. Realizar experimentos cambiando la magnitud de las variables independientes.
2. Estudiar el efecto que tiene el volumen de la solución sobre la capacidad de adsorción.
3. Estudiar la capacidad de adsorción de la chilca en otros metales pesados.
4. Investigar métodos de reactivación y recuperación del material adsorbente.
5. Estudiar el comportamiento del bioadsorbente hecho a partir de chilca utilizando otro proceso de adsorción como son las columnas de adsorción.
6. Investigar técnicas de disposición final de los residuos del proceso de adsorción.
7. Evaluar la posibilidad de uso para su utilización a nivel industrial.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Adsorbato: Sustancia que es adsorbida en la superficie del adsorbente.

Adsorbente: Superficie o soporte sobre la que sucede la adsorción.

Adsorción: La adsorción es un proceso mediante el cual el adsorbato se concentra en el adsorbente.

Bioadsorción: La captación de iones de metales por una biomasa viva o muerta, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico.

Fisiosorción: Interacciones entre adsorbato-adsorbente que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostática), cuyos efectos son reversibles

Quimiosorción: Interacciones entre adsorbato-adsorbente que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente, cuyos efectos son casi siempre irreversibles.

Bioadsorbente: Son materiales naturales disponibles que se encuentran en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de la captura de contaminantes, debido a su bajo costo.

Activación: Consiste en la multiplicación de poros de un material dando como resultado una estructura extremadamente porosa de gran área superficial disponible para llevar a cabo el proceso de adsorción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrango, D. (2011). Estudio isotérmico de biosorción de cromo y cadmio en solución acuosa utilizando residuos de césped. Tesis de pregrado para la obtención del Título de Ingeniero En Biotecnología De Los Recursos Naturales. Universidad Politécnica Salesiana Sede Quito, Ecuador. Recuperado el 27 de Marzo del 2015 de:

<http://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/1348/11/UPS-QT00034.pdf>

B. Zhu, T. Fan, D. Zhang. (2008) “Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw”, *Journal of Hazardous Materials*, (153), 300–308.

Cañizares, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de la biomasa bacteriana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, (42), pp 131-143. Recuperado el 12 de mayo del 2015 de: <http://www.medigraphic.com/pdfs/lamicro/mi-2000/mi003f.pdf>

Cardona, A., Cabañas D., Zepeda A., (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Red de Revistas Científicas de América Latina*. (17), pp 1-9. Recuperado el 23 de febrero del 2015 de: <http://www.revista.ingenieria.uady.mx/Vol%2017/evaluacion.pdf>

Cortínez, V. (2010). Comparación de pretratamiento en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: hidrólisis ácida y líquidos iónicos. Tesis de maestría. Universidad de Chile facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Chile. Recuperado el 16 de setiembre del 2015 de:

http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/cf-cortinez_vv/pdfAmont/cf-cortinez_vv.pdf

Flores, J., Ly, M., Tapia, N., Maldonado, H., (2001). Biorremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción. *Revista del instituto de investigación de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas*. 4(7). Recuperado el 11 de abril del 2015 de: http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/v04_n7/biore_metal.htm

Garcés, L., Cecilia, S., (2012). Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales. Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico. Universidad De Cartagena Facultad De Ingenierias Programa De Ingenieria Quimica Cartagena De Indias, D.T Y C. Colombia. Recuperado el 22 de Setiembre del 2015 de:

Inga, P., (2012). Estudio isotérmico de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc en solución acuosa empleando el pinzote (raquis) de plátano (*Musa paradisiaca* L.). Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero en biotecnología de los recursos naturales. Universidad Politécnica Salesiana Sede Quito, Ecuador. Recuperado el 24 de Abril del 2015 de: <http://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/4065/1/UPS-QT02922.pdf>

López, M. (2013). Desarrollo sustentable en la utilización del bagazo de la Caña de azúcar como material adsorbente para minimizar el Impacto de la contaminación marina por derrame de Hidrocarburos. Tesis para obtener el grado de: Maestro en tecnología avanzada. Instituto politécnico nacional centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, Cicata-ipn, Unidad Altamira. México. Recuperado el 4 de Junio del 2015 de:

<http://itzamna.bnct.ipn.mx/dspace/bitstream/123456789/13227/1/TESIS%20A14-LOPEZ%20COBLE%20MELANIE.pdf>

Luque, C., Urquiza, D., (2011). Biosorción de plomo de aguas contaminadas utilizando *pennisetum clandestinum hochst* (kikuyo). Tesis de pregrado. Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, Perú.

Mozo, R., F. (2012). Determinación del nivel de cromo hexavalente en los pozos tubulares y efluentes de drenaje de las lagunas de oxidación, del distrito de moche, en el periodo enero - agosto del 2010”. Tesis de Pregrado. Universidad Nacional De Trujillo. Perú.

Muñoz, J. C. (2007). Biosorción de Plomo (II) por cáscara de naranja “*citrus cinecis*” pretratada. Tesis para optar el Título de Licenciado en Química. Universidad Nacional del Mayor de San Marcos, Perú.

Mussatto, S., Dragone, G., Fernandes, M., Rocha G, Roberto, I. (2006) “Efecto de los tratamientos de hidrólisis ácida e hidrólisis alcalina en la estructura del bagazo de malta para liberación de fibras de celulosa”. En proceedings del XXII Interamerican Confederation of Chemical Engineering. Escola de Engenharia de Lorena – Departamento de Biotecnología. São Paulo (Brasil). Universidad de São Paulo – EEL - USP. Recuperado el 22 de abril del 2015 de:

http://www.researchgate.net/publication/271471784_Efecto_de_los_tratamientos_de_hidrlisis_cida_y_hidrlisis_alcalina_en_la_estructura_del_bagazo_de_malta_para_liberacin_de_fibras_de_celulosa

Páez, J., C. (2007). Obtención de compuestos de polipropileno reforzado con fibras de abacá mediante moldeo por compresión. Tesis de pregrado para optar el título de Ingeniero

Químico. Escuela politécnica nacional. Quito-Ecuador. Recuperado el 19 de mayo del 2015 de: <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/352/1/CD-0762.pdf>

Quiñones, E., Tejada, C., Arcia, C., Ruiz, V. (2013). Remoción de plomo y níquel en soluciones acuosas usando biomasa lignocelulósicas: *Una revisión. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 16(2), pp 479-489. Recuperado el 29 de Abril del 2015 de: <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v16n2/v16n2a23.pdf>

Rey de Castro Rosas, A., (2013). Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo. Tesis para optar el Título de Licenciado en Química. Pontificia Universidad Católica Del Perú. Perú

Ramos, J. (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. Tesis de maestría en ciencias. Universidad de Colombia Facultad de Ciencias. Colombia. Recuperado el 30 de setiembre del 2015 de: <http://www.bdigital.unal.edu.co/3812/1/01197488.2011.pdf>

Rivas, C., Núñez, O., Longoria, F., Gonzalez, L. (2014). Isoterma de Langmuir Y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Universidad de Oriente, Venezuela*. Vol. 26 N° 1: 43-49. Recuperado el 3 de octubre del 2015 de: <http://www.scielo.org.ve/pdf/saber/v26n1/art08.pdf>

Tejada, C., Villabona, A., Ruiz, E. (2013). Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente. *Revista prospectiva*. Vol 12, N° 2, 7-17. Recuperado el 6 agosto del 2015 de:

<http://www.scielo.org.co/pdf/prosp/v12n2/v12n2a01.pdf>

Tejada, C., Ruiz, E., Gallo, J., Moscote, J. (2014). Evaluación de la biosorción con bagazo de palma africana para la eliminación de Pb (II) en solución. *Revista prospectiva*. Vol 13, N° 1, 59-67, 2015. Recuperado el 5 de setiembre del 2015

de:http://ojs.uac.edu.co/index.php/prospectiva/article/view/360/pdf_6

Tenorio, G., (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis doctoral. Universidad De Granada Facultad De Ciencias, España. Recuperado el 6 de junio del 2015 de: <http://digibug.ugr.es/bitstream/10481/1350/1/16476736.pdf>

Villanueva, C., (2007). Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de *citrus sinesis* (Naranja), *citrus limonium* (limón y *opuntia ficus* (palmeta de nopal). Tesis de licenciatura de Químico. Universidad Nacional del Mayor de San Marcos, Perú.

Volesky, B., Holant, Z. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, (11), pp 235-250. Recupérate el 3 de Marzo del 2015 de:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7619394>

Y.S. Ho, G. McKay. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, (34), pp 451–465. Recuperado el 11 de setiembre del 2015 de:

<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20WC/PDF/Pro%20Bio34,%20451.pdf>

Apéndice A

Apéndice B