

**RETENCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CONTENIDO EN MUESTRAS  
SINTÉTICAS DE AGUA MEDIANTE ADSORCIÓN UTILIZANDO  
BIOSORBENTES NATURALES MODIFICADOS**

**DANIELA CANO PALACIO**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS  
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
BOGOTÁ D.C.**

**2018**

**RETENCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CONTENIDO EN MUESTRAS  
SINTÉTICAS DE AGUA MEDIANTE ADSORCIÓN UTILIZANDO  
BIOSORBENTES NATURALES MODIFICADOS**

**Presentado por:**

**DANIELA CANO PALACIO**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Ambiental**

**Modalidad: Tesis**

**Director:**

**JUAN CARLOS TORRES FERNÁNDEZ PhD.**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS  
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
BOGOTÁ D.C**

**2018**

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	8
1. OBJETIVOS.....	12
1.1. OBJETIVO GENERAL:.....	12
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS: .....	12
2. MARCO TEÓRICO.....	12
2.1. CROMO.....	13
2.2. PROCESO DE BIOSORCIÓN.....	14
2.2.1. REACTIVO DE FENTON .....	15
2.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	16
2.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR .....	17
2.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	18
2.3.3. ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH .....	19
2.4. CUANTIFICACIÓN DE CONCENTRACIONES DE CROMO (VI) EN AGUA: ESPECTROFOTOMETRÍA UV VISIBLE.....	21
2.4.1. MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA MEDICIÓN DE CROMO HEXAVALENTE DILUIDO EN AGUA .....	22
2.5. BIOSORBENTES NATURALES A UTILIZAR .....	22
3. METODOLOGÍA.....	23
3.1. PREPARACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON.....	23
3.2. PREPARACIÓN DE OTROS REACTIVOS .....	25
3.2.1. Solución de 1-5 Difenilcarbazida.....	25
3.2.2. Solución de ácido sulfúrico 1M.....	25
3.2.3. Solución de cromo hexavalente de 1000ppm .....	25
3.3. ELABORACIÓN DE LOS BIOSORBENTES .....	26
3.3.1. BIOSORBENTE DE CASCARILLA DE ARROZ .....	26
3.3.2. BIOSORBENTE DE ZEOLITA.....	28
3.3.3. BIOSORBENTE DE CÁSCARA DE MARACUYÁ .....	31
3.3.4. BIOSORBENTE DE CÁSCARA DE NARANJA.....	32
3.4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	33

<b>3.5. PREPARACIÓN DEL ENSAYO TERMODINÁMICO (ADSORBENTE+MUESTRA)</b> .....	35
<b>3.6. ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN</b> .....	36
<b>3.7. DILUCIÓN DE MUESTRAS PARA SU MEDICIÓN EN ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE</b> .....	37
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	38
<b>4.1. ENSAYO TERMODINÁMICO PARA CROMO HEXAVALENTE: RESULTADOS</b> .....	41
<b>4.1.1. BIOSORBENTE DE MARACUYÁ</b> .....	41
<b>4.1.2. BIOSORBENTE DE NARANJA</b> .....	46
<b>4.1.3. BIOSORBENTE DE CASCARILLA DE ARROZ NATURAL</b> .....	51
<b>4.1.4. BIOSORBENTE DE CASCARILLA DE ARROZ TOSTADA</b> .....	55
<b>4.1.5. BIOSORBENTE DE ZEOLITA MODIFICADA CON SURFACTANTE</b>	60
Bibliografía .....	75

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Tipos generales de isotermas.....	17
<b>Figura 2.</b> Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr (III) con cáscara de naranja.....	18
<b>Figura 3.</b> Isoterma de Freundlich para remoción de tilosina con diatomita.....	19
<b>Figura 4.</b> Isoterma de Dubinin-Radushkevich para la retención de cromo hexavalente con fosfato de hierro.....	20
<b>Figura 5.</b> Cascarilla de arroz natural molida y tamizada de tamaño 850µm, 600µm y 300µm.....	26
<b>Figura 6.</b> Cascarilla de arroz tostada molida y tamizada de tamaño 850µm, 600µm y 300µm.....	27
<b>Figura 7.</b> Biosorbente de cascarilla de arroz natural modificado con Fenton de tamaño 850µm, 600µm y 300µm.....	27
<b>Figura 8.</b> Biosorbente de cascarilla de arroz tostada modificado con Fenton de tamaño 850µm, 600µm y 300µm.....	28
<b>Figura 9.</b> Proceso de activación de zeolita (clinoptilolita sódica).....	29
<b>Figura 10.</b> Clinoptilolita sódica (NaCC) de tamaño 600µm y 300µm.....	30
<b>Figura 11.</b> Zeolita modificada con surfactante (SMZ) de tamaño 600µm y 300µm.....	30
<b>Figura 12.</b> Cáscara de maracuyá triturada.....	31
<b>Figura 13.</b> Cáscara de maracuyá deshidratada, molida y tamizada de tamaño 850µm, 600µm y 300µm.....	31
<b>Figura 14.</b> Modificación de cáscara de maracuyá con reactivo de Fenton sobre agitador magnético.....	32
<b>Figura 15.</b> Biosorbente de maracuyá de tamaño 600µm.....	32
<b>Figura 16.</b> Cáscara de naranja deshidratada, molida y tamizada de tamaño 850µm, 600µm y 300µm.....	33
<b>Figura 17.</b> Biosorbente de naranja con Fenton de tamaño 300µm.....	33
<b>Figura 18.</b> Muestras de cromo (VI) preparadas sin biosorbentes.....	35
<b>Figura 19.</b> Ensayo termodinámico (muestras+adsorbente) para cromo (VI).....	35

<b>Figura 20.</b> Curva de calibración para muestras de ensayo termodinámico.....	37
<b>Figura 21.</b> Dilución de muestras de biosorbente de maracuyá 300µm para medición en espectrofotómetro.....	38
<b>Figura 22.</b> Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo (VI) con biosorbente maracuyá de tamaño 300µm.....	42
<b>Figura 23.</b> Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo (VI) con biosorbente maracuyá de tamaño 600µm.....	42
<b>Figura 24.</b> Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 300µm.....	43
<b>Figura 25.</b> Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 600µm.....	44
<b>Figura 26.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 300µm.....	45
<b>Figura 27.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 600µm.....	46
<b>Figura 28.</b> Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 300µm.....	47
<b>Figura 29.</b> Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 600µm.....	48
<b>Figura 30.</b> Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 300µm.....	49
<b>Figura 31.</b> Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 600µm.....	49
<b>Figura 32.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 300µm.....	50
<b>Figura 33.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 600µm.....	51
<b>Figura 34.</b> Modelo Freundlich en la adsorción de cromo hexavalente con cascarilla de arroz natural de tamaño 300µm.....	53
<b>Figura 35.</b> Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con cascarilla de arroz natural de tamaño 600µm.....	53

<b>Figura 36.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado en la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente de cascarilla de arroz natural de 300 $\mu\text{m}$ .....	54
<b>Figura 37.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con biosorbente cascarilla de arroz natural de tamaño 600 $\mu\text{m}$ .....	55
<b>Figura 38.</b> Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo (VI) con biosorbente de cascarilla de arroz tostada de tamaño 300 $\mu\text{m}$ .....	57
<b>Figura 39.</b> Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo (VI) con biosorbente de cascarilla de arroz tostada de tamaño 600 $\mu\text{m}$ .....	57
<b>Figura 40.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de cromo (VI) con biosorbente cascarilla de arroz tostada de tamaño 300 $\mu\text{m}$ .....	59
<b>Figura 41.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente cascarilla de arroz tostada de tamaño 600 $\mu\text{m}$ .....	59
<b>Figura 42.</b> Modelo Langmuir aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 300 $\mu\text{m}$ .....	61
<b>Figura 43.</b> Modelo Langmuir aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 600 $\mu\text{m}$ .....	61
<b>Figura 44.</b> Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 300 $\mu\text{m}$ .....	62
<b>Figura 45.</b> Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 600 $\mu\text{m}$ .....	62
<b>Figura 46.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 300 $\mu\text{m}$ .....	64
<b>Figura 47.</b> Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de Cr (VI) con zeolita modificada con surfactante de tamaño 600 $\mu\text{m}$ .....	64

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Modelos de isotermas de adsorción.....	20
<b>Tabla 2.</b> Alícuotas de solución madre para la preparación de muestras de 50mL de cada concentración de cromo(VI) .....	34
<b>Tabla 3.</b> Número de muestras para cada sólido.....	34
<b>Tabla 4.</b> Alícuotas de reactivos para la preparación de cada muestra de la curva de calibración .....	36
<b>Tabla 5.</b> Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración.....	37
<b>Tabla 6.</b> Variables y constantes necesarias para aplicar modelos termodinámicos.....	40
<b>Tabla 7.</b> Concentraciones finales de experimento termodinámico con biosorbente de maracuyá y Cr(VI).....	41
<b>Tabla 8.</b> Constantes del modelo Langmuir para biosorbente de maracuyá.....	41
<b>Tabla 9.</b> Constantes de biosorbente de maracuyá para el modelo de Freundlich.....	44
<b>Tabla 10.</b> Constantes calculadas de Dubinin-Radushkevich para biosorbente de maracuyá.....	45
<b>Tabla 11.</b> Concentraciones finales de experimento termodinámico con biosorbente de naranja y Cr(VI)	
<b>Tabla 12.</b> Constantes de Langmuir para biosorbente de naranja.....	47
<b>Tabla 13.</b> Constantes de Freundlich para biosorbente de naranja.....	48
<b>Tabla 14.</b> Constantes de Dubinin-Radushkevich para biosorbente de naranja...	50
<b>Tabla 15.</b> Concentraciones finales de experimento termodinámico con biosorbente de cascarilla de arroz natural y Cr(VI).....	51
<b>Tabla 16.</b> Constantes de Freundlich para biosorbente de cascarilla de arroz natural.....	52
<b>Tabla 17.</b> Constantes de D-R para el biosorbente de cascarilla de arroz n.....	54
<b>Tabla 18.</b> Concentraciones finales para el ensayo termodinámico de cascarilla de arroz tostada y cromo hexavalente.....	56
<b>Tabla 19.</b> Constantes de Freundlich para el biosorbente de cascarilla de arroz tostada.....	56

<b>Tabla 20.</b> Constantes de Dubinin-Radushkevich para el biosorbente de cascarilla de arroz tostada.....	58
<b>Tabla 21.</b> Concentraciones finales para el experimento termodinámico de SMZ y cromo hexavalente.....	60
<b>Tabla 22.</b> Constantes de Langmuir para biosorbente SMZ.....	60
<b>Tabla 23.</b> Constantes de Freundlich para el biosorbente SMZ.....	63
<b>Tabla 24.</b> Constantes de D-R para el biosorbente SMZ.....	63
<b>Tabla 25.</b> Valores de variables obtenidos para el modelo Langmuir en los biosorbentes elaborados.....	65
<b>Tabla 26.</b> Valores de variables obtenidas para el modelo Freundlich.....	67
<b>Tabla 27.</b> Valores de variables obtenidos para el modelo Dubinin-Radushkevich.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS

**HDTMA-Br** → Bromuro de hexadecil-trimetil amonio

**g** → gramo

**mg/g** → miligramos/gramo

**µg/g** → microgramos/gramo

**mg/L** → miligramos/litro

**°C** → grados Celsius

**M** → Molar

**SMZ** → zeolita modificada con surfactante

**L** → litro

**mL** → mililitro

**DPC** → 1-5 Difenilcarbazona

**pH** → Potencial de hidrógeno

**kJ/mol** → kilojoules/mol

**h** → horas

**PM** → peso molecular

**Cm** → Centímetro

**µm** → micrómetro

**nm** → nanómetro

**rpm** → revoluciones por minuto

## INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de metales pesados como el cromo ha llevado a la necesidad de buscar alternativas a los tratamientos terciarios convencionales para eliminarlos de aguas residuales, ya que los métodos para el tratamiento de efluentes con estos compuestos como la precipitación química, la óxido reducción, el intercambio iónico, la filtración con membranas o la evaporación han resultado ineficientes para bajas concentraciones y han representado un alto costo de operación y mantenimiento, también los lodos de desecho que generan algunos métodos se convierten en un problema mayor a resolver [1]. Los biosorbentes, son una alternativa económica para la remoción de estos metales, ya que son efectivos en bajas concentraciones, permiten recuperar los metales o sus compuestos y son reutilizables. En la actualidad no existe un modelo conocido a gran escala sobre el uso de biosorbentes a nivel industrial, a pesar de su bajo costo, ya que aún deben estudiarse otros factores que pueden incidir en la remoción de los compuestos metálicos con esta herramienta.

En el proyecto presentado a continuación se busca comparar la capacidad de retención de iones de cromo hexavalente de cinco biosorbentes, el primero elaborado a partir de cáscaras de naranja, el segundo a partir de cáscaras de maracuyá, el tercero a partir de zeolita, el cuarto elaborado con cascarilla de arroz natural y el último de cascarilla de arroz tostada. Todos estos sustratos serán modificados con reactivo de Fenton a excepción de la zeolita, la cual se modificará con el surfactante HDTMA Br, La modificación de cada sustrato con dichos reactivos se realiza para aumentar efectividad en la adsorción del metal mencionado. Luego de obtener los biosorbentes modificados el paso a seguir es el análisis termodinámico, el cual consiste en la preparación de 100 muestras de cromo hexavalente, de estas 100 muestras 20 serán destinadas a cada tipo de biosorbente, de estas 20 serán utilizadas 10 para la granulometría de 300 $\mu$ m y 10 para la de 600 $\mu$ m. De cada grupo de 10 muestras la primera tendrá una concentración de 10mg/L, aumentando de 10 en 10 hasta la décima muestra con 100mg/L, para posteriormente agregar a todas las muestras la misma cantidad (2g) de su respectivo biosorbente.

Luego estas muestras son diluidas 50 veces para medir su absorbancia por medio del método colorimétrico con ayuda del espectrofotómetro UV-Visible. Con estos datos obtenidos de absorbancia se procede a calcular concentraciones finales y los modelos termodinámicos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich, para conocer el comportamiento de la adsorción, la capacidad de retención y afinidad del biosorbente con el cromo, conociendo la utilidad de estos adsorbentes como alternativa a tratamientos terciarios convencionales para remover dicho metal.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL:**

Examinar la capacidad de retención de biosorbentes preparados a partir de residuos orgánicos de alimentos y minerales modificados en muestras de agua preparadas en laboratorio que contienen cromo hexavalente utilizando el principio de adsorción.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Identificar la capacidad de remoción de cromo (VI) de los residuos de naranja, cáscara de arroz, maracuyá y el mineral zeolita en aguas residuales.
- Desarrollar un análisis termodinámico del comportamiento de los biosorbentes elaborados a través de isotermas por los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich
- Comprender las ventajas y desventajas que trae el uso de los biosorbentes y su aporte en investigación a problemas de contaminación con metales pesados en aguas.

## **2. MARCO TEÓRICO**

El agua, como líquido vital, posee una serie de parámetros fisicoquímicos y biológicos que garantizan su estado y sus funciones normales, sin embargo, los cuerpos de agua superficial y subterránea han perdido sus condiciones naturales como consecuencia de la alteración de las concentraciones de dichos parámetros, superando la resiliencia del cuerpo de agua frente a las perturbaciones a las que es sometido, algunos de estos parámetros son sustancias de interés ambiental como los metales pesados. Las actividades antrópicas son responsables de las altas concentraciones de metales pesados en cuerpos de agua, debido a que estos se presentan únicamente en trazas en condiciones naturales; elementos como el cadmio, plomo, manganeso, cobre, zinc, cromo, mercurio, arsénico, hierro, níquel, así como productos industriales que, al final de su vida útil, terminan siendo descargados como desechos [2]. Cada tipo de agua residual puede afectar de diferente manera a un cuerpo receptor, especialmente cuando se introducen en él condiciones o características que hacen el agua de la fuente o cuerpo receptor inaceptable para el uso propuesto de la misma [3]. A continuación, se presentan las generalidades del cromo, metal a analizar en el presente proyecto y los factores que influyen en su comportamiento y en la biosorción del mismo.

## 2.1. CROMO

El cromo es un metal pesado que se puede encontrar naturalmente en agua, rocas, sedimentos, suelos, plantas y erupciones volcánicas; este elemento además es utilizado en una gran cantidad de procesos industriales, entre los que se encuentran el cromado de metales, curtido de pieles animales, fabricación de equipos y pinturas. Dependiendo del estado de oxidación del cromo, puede variar su toxicidad, su relación con el ambiente, los efectos que tiene sobre la salud humana y sus aplicaciones industriales. El cromo puede encontrarse en nueve diferentes estados de oxidación, desde  $2^-$  hasta  $6^+$ . Cuando este mineral traza tiene valencia  $3^+$  es esencial para procesos metabólicos de glucosa e insulina en seres humanos y generación de energía en plantas, animales, entre otros organismos, sin embargo, cuando es hexavalente (Cromo (VI)) puede crear efectos adversos por su alta toxicidad. El cromo puede presentarse en varias formas en solución, las más comunes son hidrocromato ( $H_2CrO_4$ ), cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) y dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ), estos son aniones complejos hidrosolubles y amplifican efectos negativos en el organismo [4] [5]. Referente a la relación del cromo y la salud humana se ha demostrado por medio de una gran cantidad de estudios que dependiendo de su estado de oxidación puede tener efectos beneficiosos o adversos en el cuerpo humano. Un claro ejemplo de esto es la necesidad del cromo trivalente en el organismo para la síntesis de glucosa en la sangre y para permitir su transformación en energía, mientras que el cromo (VI) es altamente tóxico y tiene la capacidad de producir enfermedades crónicas e intoxicaciones agudas graves. Teniendo en cuenta que este compuesto se puede encontrar en efluentes industriales, puede llegar a ser consumido por aguas contaminadas. Varios estudios *in-vivo* han demostrado recientemente que el cromo hexavalente es altamente genotóxico y carcinogénico, además, su afinidad con lípidos le permite almacenarse en tejido adiposo y órganos ricos en grasas como el hígado, degradando su funcionamiento crónicamente [6].

En el ambiente, el cromo se encuentra en sus dos principales estados de oxidación estables, los cuales son  $3^+$  y  $6^+$  formándose por medio de varios procesos, ya sea reducción química, precipitación, entre otras reacciones. Este metal pesado afecta a los ecosistemas principalmente por medio de la bioacumulación en el tejido adiposo de los organismos, ya sea peces, invertebrados, mamíferos, entre otros, pasando por la cadena alimenticia a través de la depredación; esta bioacumulación se da debido a que las concentraciones del metal superan la capacidad de eliminación del mismo de los organismos. El cromo además tiene la capacidad de hacer los peces más vulnerables a contraer infecciones, si se encuentra en altas concentraciones se acumula en organismos como invertebrados, pasando por la cadena alimenticia [7] [2].

## 2.2. PROCESO DE BIOSORCIÓN

La biosorción es una técnica de remoción de metales pesados que consiste en la fijación de los iones metálicos a la superficie de biosorbentes elaborados a partir de biomasa viva o inerte, con el objetivo de eliminar estas sustancias del medio acuático en que se encuentren. El uso de biomasa inerte, como residuos vegetales o minerales tiene varias ventajas frente al uso de biomasa viva como bacterias o algas, ya que no es necesario tener controles sobre el sustrato como alimentación o condiciones fisicoquímicas para asegurar la sobrevivencia y funcionamiento del biosorbente, reduciendo costos de producción y mantenimiento. Sin embargo también existen desventajas que es necesario tener en cuenta, por ejemplo, la saturación del sustrato puede ser un problema, ya que cuando las superficies que interactúan con el biosorbente se encuentran ocupadas, se debe realizar una desorción del material [8].

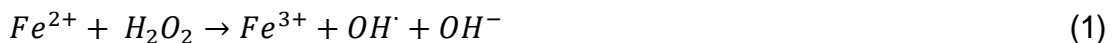
Para lograr una eliminación efectiva de iones metálicos es indispensable controlar variables fisicoquímicas que pueden facilitar o dificultar la biosorción, en el caso de la temperatura, el incremento de esta puede mejorar los resultados de la biosorción al aumentar la actividad de la superficie y la energía cinética del adsorbato, pero puede dañar la estructura física y la textura del biosorbente [8]. Por otra parte, si la concentración del metal a remover es demasiado alta, la capacidad de remoción del material no será suficiente y el tratamiento del efluente será poco efectivo. Lo mismo sucede con la cantidad de adsorbente aplicado, si la cantidad de este no es suficiente la eficiencia del tratamiento será mínima al igual que si el tamaño de partícula del material es muy pequeño. El pH es el factor que más se debe controlar en este proceso, ya que los iones de hidrógeno o de otros compuestos en solución pueden competir con los iones metálicos del adsorbato por unirse a la superficie del adsorbente, por tanto, se recomienda mantener un pH del medio de 4,5 o superior para adsorber cationes y un pH entre 1,5 y 4 para adsorber aniones [1], [8].

El autor *Tenorio Rivas* [35] describe más a fondo la influencia de estas variables en la biosorción, en cuanto a la temperatura, afirma que el calor no depende de los sitios activos de las paredes del biosorbente y que para la mayor parte de los metales pesados, el calor de la reacción de adsorción está comprendido entre 7 y 11 kJ/mol, siendo una reacción endotérmica. Para el pH indica que éste puede cambiar el estado químico de los sitios activos del biosorbente, en cuanto a la fuerza iónica, los iones metálicos en la solución acuosa tienden a unirse a grupos funcionales ionizables y los iones de metales ligeros pueden tener una unión más débil que la que puede darse entre los metales pesados y el adsorbente. Por último el autor también señala que existen diferentes grupos químicos que contribuyen a la retención de metales, algunos de estos son los oxidrilo, carbonilo, sulfhidrilo, sulfonato, amina, amida, fosfonato, entre otros y establece que para

que un determinado grupo tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa, deben tenerse en cuenta los siguientes factores: cantidad de sitios en el material biosorbente, accesibilidad del sitio, si es poroso o no, el estado químico del sitio, es decir su disponibilidad para retener y la afinidad entre el sitio y el metal (fuerza de unión) [35]. Un factor físico a tener en cuenta es la velocidad de agitación, la cual debe ser lenta, ya que al agitar el medio el adsorbente puede desintegrarse. Es posible mejorar químicamente la capacidad de adsorción de metales pesados de un biosorbente natural, por medio del reactivo de Fenton, el cual se define a continuación.

### 2.2.1. REACTIVO DE FENTON

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) en el tratamiento de aguas residuales son una herramienta bastante útil para la remoción de elementos persistentes en los efluentes de una forma eficaz, entre estos se encuentra el uso del reactivo de Fenton. El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton [9], cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico [9]. La formación de este reactivo consiste en la obtención de radicales oxidrilo ( $OH^\cdot$ ) a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en presencia del hierro ferroso, ambos en un medio ácido, por medio de la reacción presentada a continuación:



La eficiencia de la reacción de Fenton depende principalmente de la concentración del peróxido de hidrógeno, de su relación con el hierro ferroso y especialmente del pH del medio, el cual siempre debe ser ácido. [10]. Otra reacción que puede formarse a partir del hierro férrico obtenido y del peróxido de hidrógeno es una reacción de oxidación en cadena para eliminar materia oxidable con ayuda de los radicales perhidroxilo ( $HO_2^\cdot$ ) [9]. La reacción se presenta de la siguiente manera:



También se llevan dos procesos de reacción, los cuales son abstracción del hidrógeno, adición de la estructura del contaminante o transferencia de carga, en donde para transformar el contaminante primero se añade el radical oxidrilo ( $OH^\cdot$ ) a su estructura química y abstrayendo un átomo de hidrógeno, el proceso se describe en las ecuaciones 3, 4 y 5 [9]:



Por último en esta reacción se pueden llevar a cabo procesos como el consumo de radicales ( $OH^\cdot$ ) o pueden reaccionar con los radicales perhidroxilo, formando una reducción de la siguiente manera:



Se debe tener en cuenta que las características y la persistencia del contaminante influyen en la facilidad de su transformación, también la cantidad de los componentes del reactivo, en lo posible se deben evitar reacciones secundarias que puedan competir con el contaminante. Por otra parte, una alta temperatura puede incrementar los procesos de oxidación y mejorar el proceso, pero puede desestabilizar el peróxido de hidrógeno, dañando el reactivo. El pH es uno de los parámetros que más se debe controlar, debido a que la reacción se da en medio ácido, un pH entre 2,5 y 4 asegurará la efectividad del reactivo [9] [10].

### 2.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Es posible cuantificar la eficiencia de remoción de metales por medio de isotermas de adsorción, las cuales describen la relación y afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. El comportamiento de una isoterma de adsorción depende de factores como la relación entre la concentración del metal en solución y el biosorbente, la capacidad de retención y saturación del sólido. Según G. Limousin *et al.* [30] existen 4 tipos de isotermas que presentan los casos que pueden presentarse al analizar el proceso de adsorción: El primer tipo de isoterma es la "C", la cual es tipo lineal y demuestra que la relación entre las concentraciones del metal en la solución y en el adsorbente es la misma a cualquier concentración, esta relación es llamada coeficiente de partición ( $K_d$ ). La isoterma C es utilizada para muy bajas concentraciones, pero, si la capacidad de retención del sorbente es limitada, la isoterma no puede ser lineal. El segundo tipo es la isoterma "L" en donde una curva cóncava sugiere una saturación gradual del adsorbente, la cual será creciente en el caso de que se encuentre una alta concentración del metal en la solución, además, si la curva se torna en una línea horizontal indica que existe un límite de capacidad de retención. El tercer tipo de isoterma es la "H", que es un tipo de isoterma "L" que presenta una pendiente inicial muy alta indicando una alta afinidad por el sólido a retener, para luego indicar una saturación del material por medio de una línea horizontal. Por

último, la isoterma “S” es una curva sigmoideal que indica la presencia de ligandos solubles en el caso de los metales, estos ligandos interfieren en la adsorción de los iones metálicos, donde compiten por lugares de adhesión al biosorbente, para posteriormente al ser saturados, permitan la adsorción de los iones metálicos de interés, el punto de inflexión ilustra la concentración para la cual la adsorción supera la complejación. [31]. cada tipo de isoterma se presenta en la figura 1:

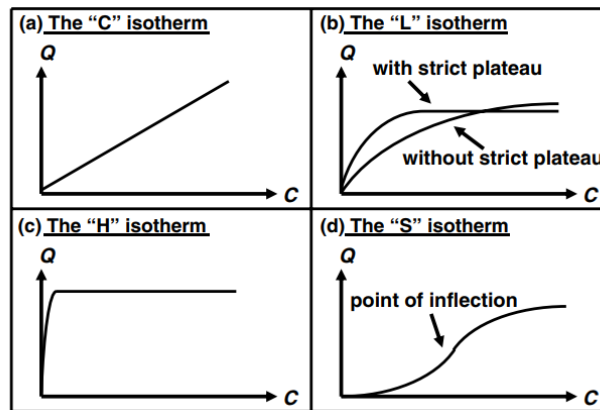


Figura 1: tipos generales de isotermas [ídem].

Para el presente estudio se utilizarán las isotermas que se describen a continuación, las cuales son en su mayoría tipo “L”, teniendo en cuenta la saturación del material y su capacidad de retención.

### 2.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

Este es uno de los modelos más utilizados para la evaluación de la adsorción de metales, una de sus primeras aplicaciones fue el estudio de adsorción de gases con carbón activado. La isoterma de Langmuir es utilizada para estimar la capacidad de adsorción suponiendo que ésta ocurre en una superficie homogénea formando una monocapa en el biosorbente sin formar alguna alteración en el mismo y teniendo en cuenta que todas las superficies del biosorbente tienen la misma afinidad por el adsorbato [11], [8]. El modelo de Langmuir se fundamenta en tres supuestos, el primero indica que la adsorción se limita a una monocapa, el segundo indica que todas las superficies del adsorbato tienen la misma capacidad de retención y por último el modelo supone que no existe una interacción entre las moléculas adsorbidas y el biosorbente [12]. Sin embargo, este último no siempre se cumple, debido a que la biomasa puede tener grupos funcionales que tengan mayor o menor interacción con las moléculas del metal retenido. La isoterma de Langmuir es de tipo L, por lo que su comportamiento también dependerá del compuesto a retener, la ecuación de la isoterma de Langmuir y su forma linealizada se presentan en la tabla 1. Un

ejemplo presentado por Sala *et al* relaciona la variable  $q$  (capacidad de adsorción del metal) en el eje X y la concentración del metal en el eje Y de la gráfica presentada a continuación, en este ejemplo se utilizó cáscara de naranja como biosorbente y se encuentra ilustrado en la figura 2:

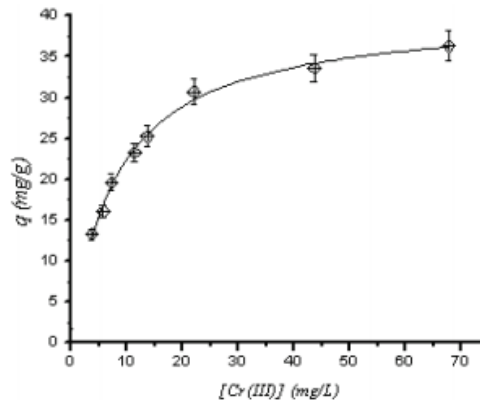


Figura 2: isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr (III) con cáscara de naranja [ídem].

### 2.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

La segunda isoterma más utilizada en este tipo de estudios es la de Freundlich, esta difiere con la de Langmuir en que la adsorción no se limita a una monocapa, esta misma se da en una superficie heterogénea, en este caso sí existe una interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Se asume que los sitios de unión más fuertes son ocupados en primera instancia y que la fuerza de unión disminuye a medida que se incrementa el grado de ocupación de los sitios activos [12]. Este tipo de isoterma generalmente es cóncava, de tipo L o puede utilizarse en su forma linealizada. En la ecuación de Freundlich presentada en la tabla 1, según Nanta *et al*, un valor de  $1/n$  mayor a 1 indica un enlace de adsorción débil entre el adsorbato y el adsorbente, mientras que un valor de  $1/n$  menor a 1 indica un enlace mucho más fuerte entre los mismos [30]. Por otra parte,  $K_f$  representa la heterogeneidad de la superficie del biosorbente y el comportamiento de  $n$  puede indicar situaciones como una buena adsorción si tiene un valor de 2 a 10, si tiene un valor de 1 a 2 la adsorción es moderada y con un valor inferior a uno

indica una adsorción indeseable. [31]. Un ejemplo de la aplicación de esta isoterma es realizado por Stromer *et al*, [32] en donde el mineral diatomita es utilizado para la remoción de tilosina en solución en un período de 24h, la isoterma se presenta en la figura 3:

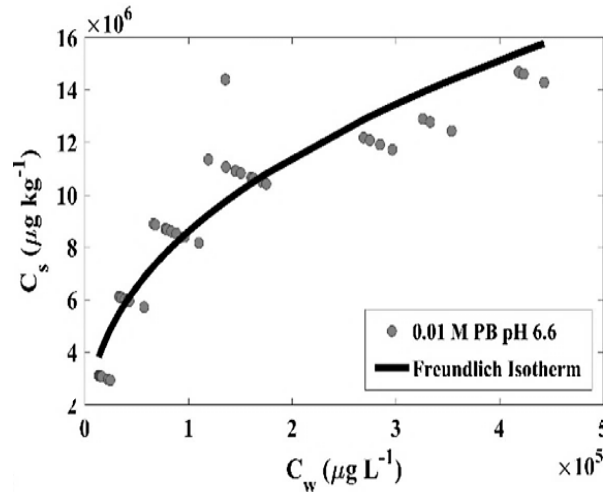


Figura 3: Isoterma de Freundlich para remoción de tilosina con diatomita [ídem].

### 2.3.3. ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH

El tercer modelo de isoterma mencionado tiene en cuenta la porosidad del biosorbente, en una superficie heterogénea, permitiendo conocer más a fondo el comportamiento de biosorbentes como la zeolita. La ecuación de Dubinin-Radushkevich es usada para describir la adsorción en flujos sub-críticos en sólidos microporosos como el carbón activado [13]. En la tabla 1 se describe la ecuación que aplica para esta isoterma, en donde  $q_e$  es la capacidad de saturación del adsorbente,  $q_s$  es la capacidad teórica de saturación,  $K_{DR}$  es la constante de Dubinin-Radushkevich. Hutson *et al* afirman que esta ecuación fue formulada a partir de la necesidad de obtener una expresión matemática que tenga en cuenta los poros que contiene la superficie y los fenómenos físicos que interfieren en la adsorción, basándose en la teoría de Polanyi de llenado de microporos o TVFM por su sigla en inglés. Esta teoría se basa en el postulado de que el mecanismo de adsorción en microporos es el de llenado de poros en lugar de formar capa por capa en las paredes de los mismos [33]. El ejemplo presentado en la figura 4 es la representación gráfica de la ecuación D-R resultante del uso de fosfato de hierro para la retención de cromo hexavalente:

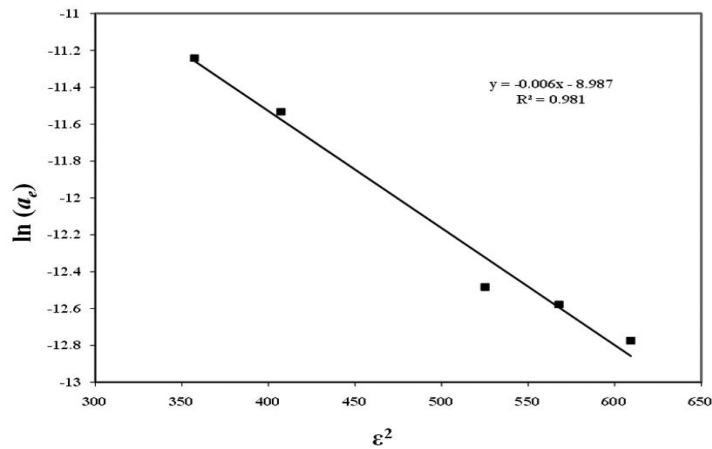


Figura 4: Isoterma de Dubinin-Radushkevich para la retención de cromo hexavalente con fosfato de hierro [34]

Las ecuaciones que representan las isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich se describen a continuación en la tabla 1:

Tabla 1. Modelos de isotermas de adsorción

ISOTERMA	ECUACIÓN BÁSICA	ECUACIÓN LINEALIZADA	DESCRIPCIÓN
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}}$	<p>Donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>q_e</math> es la concentración del metal absorbido por el biosorbente</li> <li><math>C_e</math> es la concentración residual del metal en solución</li> <li><math>q_{max}</math> es la captación específica de los sitios de saturación</li> <li><math>b</math> es la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente</li> </ul>
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_f C_{eq}^{1/n}$	$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_{eq}$	<p>Donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>K_f</math> es la constante de Freundlich</li> </ul>
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \epsilon^2}$	$\text{Ln } q_e = \text{Ln}(q_s) - (K_{DR} \epsilon^2)$	<p>Donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>q_{DR}</math> es la capacidad de saturación de una monocapa</li> <li>y <math>K_{DR}</math> es constante</li> </ul>

Fuente: [11], [8], [14].

## 2.4. CUANTIFICACIÓN DE CONCENTRACIONES DE CROMO (VI) EN AGUA: ESPECTROFOTOMETRÍA UV VISIBLE

Entre las herramientas y métodos existentes para conocer la cantidad de un elemento en solución se encuentra una metodología ampliamente utilizada a nivel laboratorio, esta es la espectrofotometría UV visible. La espectrofotometría UV-visible consiste en la determinación de la concentración de una sustancia por medio de la medición de la radiación que ha absorbido un compuesto a una longitud de onda del espectro electromagnético visible con la que más tenga afinidad, esta radiación hace que el compuesto emita un color que facilite su identificación. La espectrofotometría UV-Visible se fundamenta en la Ley de Beer-Lambert, esta ley describe una relación directamente proporcional entre la absorbancia de la solución y la concentración del elemento a medir en la misma [15]. La ley de Beer-Lambert incluye varios conceptos, el primero de estos es la transmitancia, que tiene la siguiente expresión [ídem].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (10)$$

Aquí  $I_0$  es la intensidad de la luz monocromática que ingresa a la solución perpendicularmente a una cara y el parámetro  $I$  es la intensidad de la luz que sale de la solución a través de la cara opuesta [16]. en otras palabras, es la relación de la luz que ingresa a la solución sobre la luz que sale de la misma. El segundo concepto a tener en cuenta es la absorbancia, esta es indispensable en la aplicación de la ley, ya que está relacionada la concentración de la sustancia a medir y la longitud de onda con la que tiene afinidad, la siguiente expresión representa la absorbancia, donde  $T$  es la transmitancia presentada anteriormente [ibídem].

$$A = \text{Log} (T) \quad (11)$$

Por último, la siguiente expresión relaciona todos los conceptos mencionados:

$$A = -\text{Log}_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon c \quad (12)$$

Donde:

$A$  es la absorbancia medida,  $I$  es la intensidad de la luz transmitida,  $I_0$  es la intensidad de luz incidente,  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción molar de la sustancia,  $l$  es la longitud de onda y  $c$  es la concentración de la sustancia [22]. A modo de conclusión, la espectrofotometría es un método ampliamente utilizado para la identificación de iones metálicos en solución, siendo la ley de Beer-Lambert la base para identificar estos elementos por medio del espectro visible.

#### **2.4.1. MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA MEDICIÓN DE CROMO HEXAVALENTE DILUIDO EN AGUA**

Para realizar la medida de la concentración de cromo (VI) por medio de la espectrofotometría se deben aplicar reactivos que permitan identificar estos compuestos por los colores que emiten, el método colorimétrico para la identificación de cromo consiste en la mezcla de cromo hexavalente con 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, formando un compuesto de color rojo-violeta para ser medido por medio del espectrofotómetro a 540nm [17].

#### **2.5. BIOSORBENTES NATURALES UTILIZADOS**

Los sustratos biológicos a utilizar en el presente proyecto son reconocidos por varios estudios realizados como biosorbentes naturales que tienen una alta capacidad de retención de contaminantes. El primer biosorbente natural es la zeolita: Las zeolitas son un grupo de minerales de tipo aluminosilicatos que son comúnmente encontrados en la naturaleza, y han sido extensamente utilizados como adsorbentes eficientes y económicos para remover contaminantes del agua como fosfatos, cromatos, arsenatos, etc., su mantenimiento únicamente requiere el uso de ácidos para remover los contaminantes de los poros del mineral y la modificación de la zeolita con surfactante incrementa los sitios activos de adsorción en su superficie [18]. Las zeolitas tienen una alta capacidad de intercambio iónico con los adsorbatos, su estructura física con una gran cantidad de poros facilita la unión con las moléculas a eliminar del medio acuoso. El segundo biosorbente natural es la cáscara de naranja (*Citrus cinensis*), la cual contiene polímeros en su estructura como la pectina, que contiene cadenas de unidades de ácido poli- $\alpha$ -D-galacturónico. La pectina es uno de los componentes responsables de la alta eficiencia en la remoción de metales pesados con cáscaras de naranja en aguas residuales [19]. El tercer tipo de biomasa utilizado es la cáscara de maracuyá (*Passiflora edulis*) que también contiene una cáscara rica en pectina y características similares a la naranja, que la hacen un biosorbente con un alto potencial de efectividad. Por último, la cáscara de arroz, la cual se ha demostrado que tiene la capacidad de remoción de metales y colorantes orgánicos, ya que contiene compuestos como celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice, los cuales hacen que este material tenga sitios de unión para captar los metales, especialmente el cromo hexavalente [20].

### 3. METODOLOGÍA

La elaboración del presente proyecto comienza con la preparación de reactivos y biosorbentes, para realizar posteriormente el ensayo termodinámico en el que entran en contacto la fase líquida (muestra de cromo) y la fase sólida (adsorbente). El paso a seguir es la medición de la absorbancia de cada muestra y por último se procede a calcular las variables y constantes necesarias para la aplicación de los modelos termodinámicos mencionados, cada proceso es descrito a continuación.

#### 3.1. PREPARACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON

A continuación se presenta el proceso de preparación del reactivo de Fenton, para cada uno de los biosorbentes fue preparado 1L por cada 100g de biomasa. El primer paso a seguir es el cálculo de las alícuotas de cada uno de los reactivos a utilizar. Partiendo de una relación de  $Fe^{2+}/H_2O_2$  de 0,04 [17] se procede a calcular la molaridad de cada reactivo.

Para la molaridad del hierro ( $Fe^{2+}$ ) se utilizará una concentración de una solución de 100 mg/L (ppm), es decir 0,1 g/L, también se debe tener en cuenta el peso molecular del mismo que es 56 g/mol. La molaridad es calculada por medio de la ecuación 13 presentada a continuación:

$$MFe^{2+} = \frac{0,1 \text{ g/L}}{56 \text{ g/mol}} = 0,0018 \text{ mol/L} \quad (13)$$

El número de moles de hierro del reactivo de Fenton es calculado multiplicando la molaridad del hierro con el volumen de la solución, que en este caso son 500ml de hierro para 1L de reactivo, el cálculo se presenta a continuación:

$$nFe^{2+} = 0,0018 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 0,5L = 0,0009 \text{ mol} \quad (14)$$

El siguiente paso es calcular la molaridad y el número de moles del peróxido de hidrógeno, la molaridad es calculada por medio de la ecuación 15:

$$M = \frac{10 * \rho * \%}{PM} \quad (15)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del peróxido de hidrógeno, el porcentaje de concentración del reactivo es de 50, y PM que es el peso molecular del mismo (34 g/mol), por tanto, la molaridad de este elemento es:

$$Minicial_{H_2O_2} = \frac{10 * 1,197 \frac{g}{mL} * 50}{34 \frac{g}{mol}} = 17,51 \frac{mol}{L} \quad (16)$$

Luego, es necesario el cálculo del número de moles del mismo, multiplicando la molaridad obtenida por el volumen de la solución que son 0,5L, el resultado es:

$$n_{H_2O_2} = 17,511 \frac{mol}{L} * 0,5L = 8,756 mol \quad (17)$$

Sin embargo, se debe tener en cuenta que la relación hierro/peróxido debe cumplirse, por tanto, el número de moles para el reactivo se obtiene de esta misma relación, como se presenta en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{n_{Fe}}{n_{H_2O_2}} = 0,04 \quad (18)$$

Despejando el número de moles del peróxido de hidrógeno se obtiene:

$$n_{H_2O_2} = \frac{0,0018 mol/L}{0,04} = 0,045 mol \quad (19)$$

Este valor de 0,045 mol será tomado como la molaridad final del peróxido de hidrógeno, como 0,045 mol/L. El paso a seguir es el cálculo de la cantidad a agregar de cada elemento para preparar el reactivo de Fenton, con ayuda de la ley general de la volumetría, la cual es:

$$Volumen_{inicial} * Concentración_{inicial} = Volumen_{final} * Concentración_{final} \quad (20)$$

Utilizando las molaridades inicial y final del peróxido de hidrógeno como concentraciones inicial y final respectivamente y para un volumen final de 1 litro de reactivo, el volumen a agregar de peróxido de hidrógeno es:

$$V_{inicial} = \frac{1000 * 0,045 mol/L}{17,511 mol/L} = 2,6 mL \quad (21)$$

El siguiente paso es calcular la cantidad de hierro (II) a agregar al reactivo de Fenton, partiendo del peso molecular del mismo que es 278,05 g/mol como sulfato de hierro heptahidratado. En este caso la relación utilizada es del peso molecular del hierro sobre el sulfato de hierro, que es igual a la masa de hierro sobre la masa de la sal mencionada, esta relación se presenta a continuación:

$$\frac{PM_{Fe}}{PM_{FeSO_4}} = \frac{masa Fe}{masa FeSO_4} \quad (22)$$

Teniendo en cuenta el peso molecular del hierro (II) que es de 56 g/mol, y el peso molecular del sulfato de hierro mencionado anteriormente, junto con la masa de hierro necesaria (0,1g para un litro de solución), la masa de sulfato de hierro heptahidratado que debe agregarse al reactivo es:

$$\frac{56 \text{ g/mol}}{278,05 \text{ g/mol}} = \frac{0,1 \text{ g/L}}{\text{Masa sal}} \rightarrow \text{Masa de sal} = \frac{0,1 * 278,05}{56} = 0,5 \text{ g} \quad (23)$$

En resumen, los pasos para la preparación del reactivo de Fenton son:

- Medir en balanza analítica 100 gramos del biosorbente a modificar
- Agregar 1 litro de agua destilada a beaker de 1L de capacidad, llevar a agitador magnético, aumentar gradualmente los rpm de agitación hasta 260, calentar a 60°C.
- Pesar 0,5 g de Sulfato de hierro heptahidratado en balanza analítica y agregarlos al beaker.
- Agregar 5mL de ácido sulfúrico para evitar la oxidación del hierro (II) a hierro (III) al momento de agregar el peróxido de hidrógeno.
- Agregar 2,6mL de peróxido de hidrógeno
- Seguir agitando por 5 minutos, enfriar y guardar en frasco ámbar de 1 litro por máximo 5 días.

### 3.2. PREPARACIÓN DE OTROS REACTIVOS

A continuación se describen los procesos de preparación de otros reactivos necesarios para la preparación y posterior medición de las muestras de cromo a elaborar:

#### 3.2.1. Solución de 1-5 Difenilcarbazida (DPC)

La preparación de la difenilcarbazida se realiza agregando 0,5 gramos de este reactivo a 100mL de acetona.

#### 3.2.2. Solución de ácido sulfúrico 1M

Para la preparación de esta solución se deben agregar 28mL de ácido sulfúrico al 98% a 500mL de agua destilada.

#### 3.2.3. Solución de cromo hexavalente de 1000ppm

La solución madre de cromo es preparada agregando 2,830g de dicromato de potasio a 500mL de agua destilada

### 3.3. ELABORACIÓN DE LOS BIOSORBENTES

El primer paso para la elaboración de la fase práctica del presente proyecto es la preparación de cada biosorbente, los pasos para cada uno se presentan a continuación:

#### 3.3.1. BIOSORBENTE DE CASCARILLA DE ARROZ

Este procedimiento será utilizado para procesar cascarilla de arroz natural (color amarillo) y cascarilla de arroz tostada (color negro). El primer paso a realizar es el molido de la cascarilla de arroz, para obtener un tamaño de partícula más manejable. En este caso fue utilizado un molino manual para alimentos, el molido fue realizado en seco y el producto obtenido es el polvo de cascarilla natural ilustrado en la figura 5 y el polvo de cascarilla tostada ilustrado en la figura 6, además fueron utilizados tamices de 850  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$  para obtener estos tres tamaños de partícula en ambos tipos de material.



*Figura 5: Cascarilla de arroz natural molida y tamizada de tamaño 850 $\mu\text{m}$ , 600 $\mu\text{m}$  y 300 $\mu\text{m}$*



*Figura 6: Cascarrilla de arroz tostada molida y tamizada de tamaño 850µm, 600µm y 300µm*

La biomasa obtenida pasa a ser modificada con reactivo de Fenton en una relación 1:10 respectivamente. En un beaker de 1L de capacidad, se agregan 10mL de reactivo de Fenton por cada gramo de cascarrilla de arroz, en este caso para modificar 100 gramos de cascarrilla se ha utilizado un litro de reactivo. La mezcla es agitada por un período de una hora y sometida a 60°C con ayuda de un agitador magnético, posteriormente es filtrada y lavada con agua destilada 3 veces o hasta llegar a pH 4, esta parte del proceso es indispensable ya que la biomasa puede sufrir daños por el alto grado de acidez del reactivo de Fenton. Por último la biomasa lavada y filtrada es llevada a una bandeja metálica que ingresa al horno de secado a 60°C por un período de 24 horas. El resultado de la cascarrilla natural se ilustra en la figura 7 y el de la tostada se presenta en la figura 8, se modificaron únicamente las granulometrías de 300µm y 600 µm en todos los biosorbentes.



*Figura 7: Biosorbente de cascarrilla de arroz natural modificado con Fenton de tamaño 600µm y 300µm*



*Figura 8: biosorbente de cascarilla de arroz tostada modificado con Fenton de tamaño 850µm, 600µm y 300µm*

### **3.3.2. BIOSORBENTE DE ZEOLITA**

La preparación del biosorbente de zeolita requiere un procedimiento diferente al utilizado en los biosorbentes de residuos vegetales mencionados anteriormente y se lleva a cabo en dos fases. En este caso el mineral utilizado es clinoptilolita natural (100 gramos), también se requieren los siguientes materiales para la primera fase: una balanza analítica para medir la cantidad mencionada, un sistema de reflujo que consiste en un balón y un condensador conectados por medio de mangueras, un quemador Bunsen, una estufa y un horno o mufla. Los reactivos también son distintos a los utilizados con los demás tipos de biosorbente, se requiere ácido clorhídrico (HCl) en estado líquido, ácido cítrico en estado sólido, una solución de cloruro de amonio y nitrato a 2M en estado sólido, cloruro de sodio y agua desionizada

El proceso comienza con la preparación de una mezcla de ácido clorhídrico (1M) junto con ácido cítrico (0,25 M). Esta mezcla es llevada a un balón de reflujo con la clinoptilolita natural en una relación 1:10, es decir, por cada gramo del mineral se requieren 10mL de la mezcla mencionada. El siguiente paso es mezclar la solución obtenida con la solución de cloruro de amonio y nitrato (2M), llevando la nueva mezcla a ebullición por un período de 6 horas, repitiendo el proceso con reposición de la solución completa. A continuación, el material obtenido es filtrado para luego lavarlo con agua desionizada hasta obtener un pH de 4. Luego, se

procede a calentar la el mineral hasta ebullición durante un período de dos horas, realizando este proceso dos veces. El siguiente paso es lavar el material sólido obtenido 2 veces con 1 litro de agua desionizada y secar en el horno a 120°C por 4 horas. El paso a seguir es calcinar el material en aire a 500°C durante 4 horas, lavar de nuevo 2 veces con agua desionizada. El último paso de esta primera fase es graduar el pH de la solución y del material, agregando cloruro de sodio (NaCl) a 2M y agregando hidróxido de sodio (NaOH) hasta pH 9 en la solución. El producto final obtenido de esta primera fase es la clinoptilolita sódica (NaCC) (Figura 10). En la figura 9 se describe el proceso gráficamente:

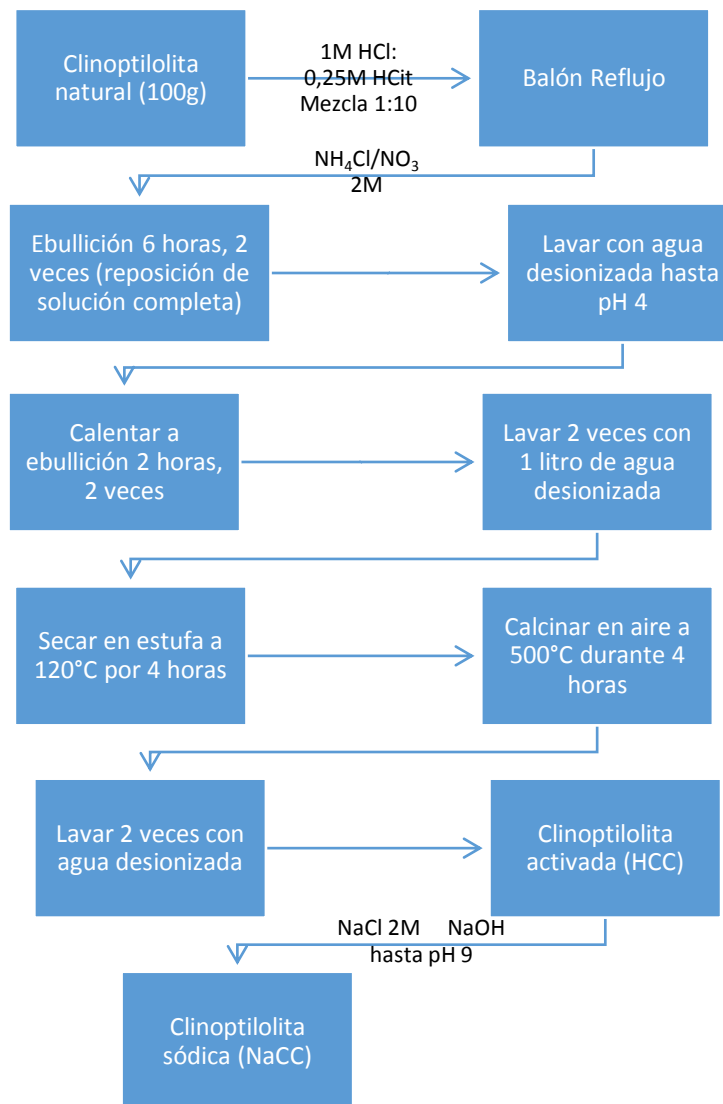


Figura 9: Proceso de activación de zeolita (clinoptilolita sódica) [21]

La segunda fase es la modificación de la zeolita obtenida con surfactante (SMZ), para ello se requieren los siguientes materiales: una balanza analítica, un balón volumétrico de 500mL, un recipiente de la misma capacidad, una bandeja, un pH-metro, agua destilada y Bromuro de hexadecil-trimetil amonio (HDTMA-Br) como surfactante. El primer paso es agregar 170mL de solución del surfactante a 0,066M al recipiente, mezclar la solución con 67g de la clinoptilolita activada, mantener en contacto durante 24 horas hasta llegar al equilibrio. Luego las fases líquida y sólida son separadas y la zeolita activada es esparcida en una bandeja plástica para secarse a temperatura ambiente. La SMZ puede observarse en la figura 11.



*Figura 10: Clinoptilolita sódica (NaCC) de tamaño 600µm y 300µm*



*Figura 11: Zeolita modificada con surfactante (SMZ) de tamaño 600µm y 300µm*

### 3.3.3. BIOSORBENTE DE CÁSCARA DE MARACUYÁ

La elaboración del biosorbente de cáscara de maracuyá comienza eliminando las partes de la cáscara como suciedad y restos de pulpa, para luego comenzar un proceso de secado a temperatura ambiente por 4 días, además, las cáscaras son divididas en trozos de alrededor de 1Cm x 1Cm, esto con el fin de facilitar su licuado posterior. Después éstas son trituradas en agua. Las cáscaras trituradas siguen con un secado a temperatura ambiente de tres días como se presenta en la figura 12:



*Figura 12: Cáscara de maracuyá triturada*

A continuación ingresan al horno de secado a una temperatura de 60°C durante 24 horas. Las cáscaras deshidratadas pasan a ser trituradas con ayuda del molino manual, para obtener un tamaño de partícula menor y de fácil manejo, luego, el material triturado pasa por tamices de 850, 600 y 300  $\mu\text{m}$  para obtener tamaños de partícula homogéneos. En la figura 13 se observa el producto, deshidratado, molido y tamizado para ser tratado con reactivo de Fenton.



*Figura 13: Cáscara de maracuyá deshidratada, molido y tamizada de 850 $\mu\text{m}$ , 600 $\mu\text{m}$  y 300 $\mu\text{m}$*

El paso a seguir es la modificación de las cáscaras con reactivo de Fenton, el proceso es idéntico al de la cascarilla de arroz, en un beaker de 1L se agrega un litro de reactivo de Fenton, 100 g de cáscara de maracuyá, la mezcla es llevada a un agitador magnético, agitando a 260 rpm y calentando a 60°C durante una hora, para luego filtrar la mezcla y lavar la biomasa con agua destilada hasta llegar a un pH de 4, por último es llevada al horno de secado a 60°C por 24 horas, el proceso de modificación se presenta en la figura 14 y el producto final en la figura 15:



*Figura 14: modificación de cáscara de maracuyá con reactivo de Fenton sobre agitador magnético*



*Figura 15: Biosorbente de maracuyá de tamaño 600 $\mu$ m*

#### **3.3.4. BIOSORBENTE DE CÁSCARA DE NARANJA**

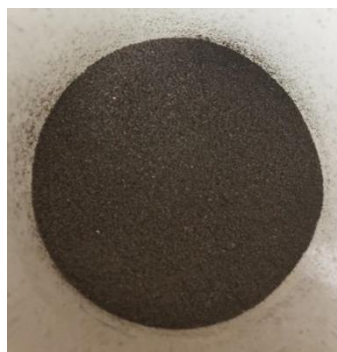
El proceso de elaboración del biosorbente de cáscara de naranja es similar al de maracuyá, comenzando con el lavado y despulpe de las cáscaras para remover impurezas, luego son secadas a temperatura ambiente durante tres días. A continuación la biomasa es licuada en agua, el exceso de líquido es retirado y se

inicia un nuevo proceso de secado a temperatura ambiente por tres días. Posteriormente, las cáscaras ingresan al horno, en donde permanecerán por 24 horas para ser deshidratadas a una temperatura de 80°C, deteniendo así procesos de descomposición. A continuación, la biomasa deshidratada es triturada en un molino manual, para reducir el tamaño de partícula, el material molido es separado con tamices de 850µm, 600µm y 300µm, como se presenta en la figura 16:



*Figura 16: Cáscara de naranja deshidratada, molida y tamizada de tamaño 850µm, 600µm y 300µm*

El siguiente paso es la modificación con reactivo de Fenton, el proceso es igual para los biosorbentes anteriores, agitando 1L de reactivo y 100 g de cáscara a 260 rpm y 60°C durante una hora, filtrando y lavando hasta pH 4 y llevando a horno de secado a 60°C por 24 horas, el producto final puede observarse en la figura 17.



*Figura 17: Biosorbente de naranja con Fenton de tamaño 300µm*

### **3.4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

En este caso fueron preparadas 100 muestras de cromo, de las cuales se utilizarán 20 para cada tipo de biosorbente. De estas 20 se destinarán 10 para cada tipo de granulometría, es decir 10 para 300µm y 10 para 600. Cada grupo

de 10 muestras tendrá diferentes concentraciones, comenzando con 10mg/L para la primera, 20mg/L para la segunda, aumentando así sucesivamente de 10 en 10 hasta la décima muestra con 100mg/L. Cada muestra se prepara con ayuda de una balanza técnica, tarando el recipiente de la muestra, para agregar posteriormente la alícuota correspondiente de la solución madre de cromo para cada concentración y por último llevando a 50 gramos con agua destilada, lo que equivale a 50mL de muestra. Las alícuotas utilizadas de la solución madre para cada concentración se presentan en la tabla 2:

Tabla 2: Alícuotas de solución madre para la preparación de muestras de 50mL de cada concentración de cromo (VI)

Concentración de Cr(VI) ppm	Alícuota de solución madre de Cr(VI) mL
10	0,5
20	1,0
30	1,5
40	2,0
50	2,5
60	3,0
70	3,5
80	4,0
90	4,5
100	5,0

*Fuente: Autor*

Las muestras preparadas para el cromo hexavalente se presentan en la figura 16, mientras que el experimento presentado en la tabla anterior será realizado para los siguientes tipos de sólido (tabla 3), para un total de 100 muestras

Tabla 3: número de muestras preparadas para cada sólido

Metal	Tipo de biosorbente	Granulometría	Número de muestras
<b>CROMO (VI)</b>	Maracuyá	300	10
		600	10
	Naranja	300	10
		600	10
	Cascarilla de arroz natural	300	10
		600	10
	Cascarilla de arroz tostada	300	10
		600	10
	Zeolita modificada con surfactante (smz)	300	10
		600	10

*Fuente: Autor*

Las muestras preparadas para el experimento termodinámico se presentan en la figura 18 a continuación:



*Figura 18: muestras de cromo (VI) preparadas sin biosorbentes*

Para realizar una comparación entre las concentraciones inicial (sin adsorbente) y final (en equilibrio con adsorbente) es necesario preparar muestras por triplicado de las concentraciones iniciales (10, 20, 30,40...100mg/L) debido a que se debe conocer la concentración real de dichas muestras, disminuyendo errores en el análisis de resultados. Los datos de absorbancia iniciales serán utilizados para comparar los datos finales de todos los experimentos.

### **3.5. PREPARACIÓN DEL ENSAYO TERMODINÁMICO (ADSORBENTE+MUESTRA)**

Luego de preparar las muestras con diferentes concentraciones de cromo se procede a realizar el ensayo termodinámico, agregando a cada muestra 2 gramos de su respectivo biosorbente, el ensayo preparado se ilustra en la figura 19:



*Figura 19: ensayo termodinámico (muestras+adsorbente) para Cromo (VI)*

Es importante asegurar que el tiempo de contacto del adsorbente con la solución de cromo (VI) sea mínimo de dos horas, debido a que este es el tiempo de

equilibrio, es decir, el tiempo en que todos los sitios activos del adsorbente son ocupados por los iones metálicos. Pasado el tiempo de equilibrio se procede a filtrar las 100 muestras, con ayuda de papel de filtro, se separa la fase sólida de la fase líquida, preparándolas para su medición en el espectrofotómetro.

### 3.6. ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

El primer paso para la fase de medición del ensayo termodinámico es la construcción de una curva de calibración, la cual funciona como una base para el ajuste de los datos de absorbancia que serán medidos y para conocer la concentración del metal en todos los casos. Para la construcción de la curva de calibración se preparan muestras que van desde los 0 hasta los 2 mg/L, se recomiendan concentraciones bajas para lograr datos más precisos, ya que un intercepto de la curva cercano a 0 permite calcular con más precisión las concentraciones bajas. Para comenzar se preparó una solución de cromo (VI) de 100mg/L, agregando 10mL de la solución madre de cromo de 1000mg/L a un matraz volumétrico y llevando a 100mL con agua destilada. Esta solución de 100mg/L se utilizará para preparar las diferentes muestras de la curva de calibración, la preparación de cada muestra para la curva se presenta en la tabla 4:

Tabla 4: Alícuotas de reactivos para la preparación de muestras de curva de calibración

Concentración de cromo (VI) en mg/L	Alícuota de solución de cromo 1000ppm	Alícuota de 1-5 Difenilcarbazid a en mL (DPC)	Alícuota de solución de ácido sulfúrico 1M en mL	Agua destilada
0	0	1	2	Llevar muestra hasta 50g en balanza técnica (lo que equivale a 50mL de muestra)
0,5	0,25	1	2	
1	0,50	1	2	
1,5	0,75	1	2	
2	1,00	1	2	

*Fuente: Autor*

La preparación de cada muestra se debe llevar en el siguiente orden: comenzando con la alícuota de solución de 100mg/L de cromo, luego agregar la alícuota de DPC mencionada, posteriormente se debe agregar la alícuota de solución ácida y por último este volumen se lleva hasta 50mL como se describe en la tabla anterior. El último paso es medir la absorbancia de cada muestra con ayuda del espectrofotómetro UV-visible. La de curva de calibración utilizada se presenta en la tabla 5 y su gráfica en la figura 20.

Tabla 5: Datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
0	0
0,5	0,61
1,0	1,207
1,5	1,746
2,0	2,348

Fuente: Autor

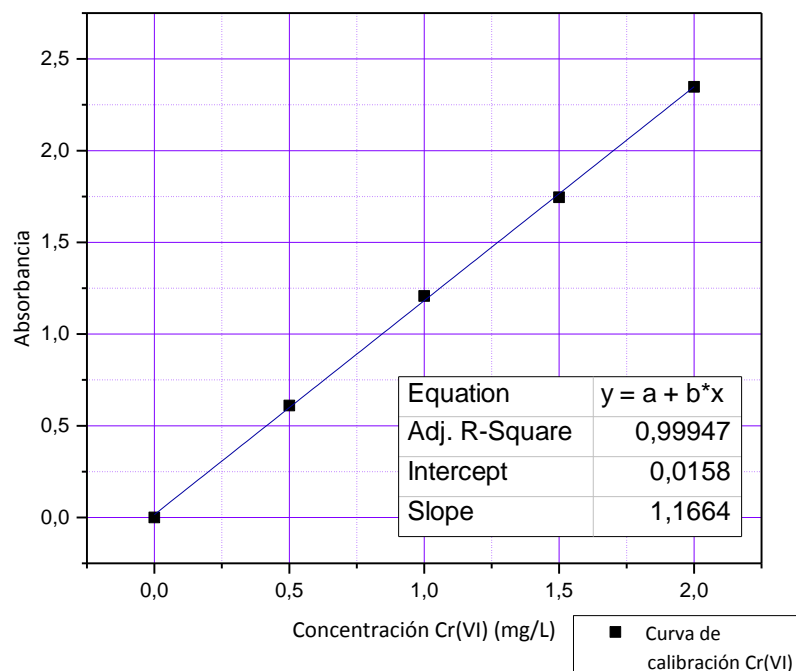


Figura 20: Curva de calibración para muestras de ensayo termodinámico

### 3.7. DILUCIÓN DE MUESTRAS PARA SU MEDICIÓN EN ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE

Para poder obtener datos de absorbancia medidos por el espectrofotómetro UV-visible, es necesario diluir estas muestras 50 veces, debido a que este equipo puede medir absorbancias menores a 3. El proceso para la dilución en las muestras se realiza con ayuda de una balanza técnica, el primer paso es tarar el recipiente en donde se realizará la dilución sobre la balanza, para luego agregar 0,5mL de la muestra con ayuda de una pipeta graduada, con la misma se agrega

posteriormente 1mL de la solución de 1-5 Difenilcarbazida, luego se deben agregar 2mL de la solución de ácido sulfúrico de 1M para asegurar el medio ácido en la medición, por último agregar agua destilada hasta llegar a 50 gramos, lo que equivale a 50mL. Este proceso se repite para las 100 muestras de cromo, como se muestra en la figura 21:



Figura 21: dilución de muestras de biosorbente de maracuyá 300 µm para medición en espectrofotómetro

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtenidos los datos de absorbancia se procede a realizar una serie de cálculos de variables que serán útiles para la aplicación de los modelos termodinámicos y para conocer la capacidad y afinidad de cada biosorbente con el cromo. Para todos los biosorbentes se realizará una comparación de absorbancia inicial (muestra sin sólido) y de absorbancia final (muestras con adsorbente en el equilibrio), para luego calcular las concentraciones reales de cromo. La primera variable a calcular es la concentración inicial real de cromo, por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{real\ inicial} = \frac{50 * (\text{Promedio} (abs\ 1, abs\ 2, abs\ 3) - \text{Intercepto})}{\text{Pendiente}} \quad (24)$$

Donde en el numerador se calcula la diferencia entre el promedio de las tres absorbancias (de las 3 muestras iniciales de la concentración correspondiente) y el intercepto de la curva de calibración, todo multiplicado por 50 que es el factor de dilución, teniendo en cuenta que estas muestras son diluidas para ser medidas espectrofotométricamente. El resultado de la operación anterior es dividido entre la pendiente de la misma curva, dando una aproximación a la concentración real de las muestras iniciales preparadas. El siguiente paso es el tratamiento de los datos de absorbancia

final, es decir, de las muestras del experimento termodinámico a las que les fue agregado el biosorbente. Con estas tres absorbancias es calculada la concentración del metal medida en la muestra, por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración}_{medida} = \frac{(\text{Promedio (abs 1,abs 2)}-\text{intercepto})}{\text{pendiente}} \quad (25)$$

Donde es calculado el promedio de las dos absorbancias medidas en la muestra (medición por duplicado), restando el intercepto de la curva de calibración y dividiendo el resultado por la pendiente de la misma. El paso a seguir es el cálculo de la concentración real del metal en la fase líquida en el equilibrio, este valor será  $C_e$ , valor indispensable para la aplicación de los modelos termodinámicos. Este valor es calculado por la siguiente ecuación:

$$C_e = \text{Concentración medida} * \text{factor de dilución} \quad (26)$$

Donde la concentración medida es la mencionada anteriormente y el factor de dilución es calculado dividiendo el volumen de la muestra (50mL) por la alícuota utilizada de la solución madre para la preparación de la misma. La siguiente variable a calcular es  $q_e$ , es decir, la concentración del metal retenida en el sólido luego del experimento, este es calculado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{1000000 * n_{\text{moles de metal en ADS}} * P_{A_{\text{metal}}}}{\text{masa de ADS}} \quad (27)$$

Donde 1000000 es el factor de conversión para  $\mu\text{g/g}$ , que multiplica el número de moles del metal en el adsorbente y el peso atómico del Cromo (52), todo dividido por la masa de adsorbente agregada a la muestra que en todos los casos es de 2 gramos. Para utilizar esta variable en  $\text{mg/g}$  únicamente es dividido el valor obtenido en 1000. Otras variables que son indispensables para comprender los modelos aplicados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6: Variables y constantes necesarias para aplicar modelos termodinámicos

MODELO	VARIABLE /CONSTANTE	DESCRIPCIÓN
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	Esta constante es la capacidad máxima de retención del biosorbente, es decir, la cantidad de metal que retiene por cada gramo de sólido, sus unidades son mg/g
	$B$	Esta constante es la Afinidad que tiene el biosorbente con el metal, es decir, a mayor afinidad menor probabilidad de que los enlaces entre el biosorbente y el metal sean débiles, evitando que los iones metálicos vuelvan a la fase líquida
	$C_e$	Esta variable es la concentración real del metal en la fase líquida en el equilibrio
	$q_e$	Esta variable es la concentración del metal en la fase sólida del experimento en el equilibrio, es decir, la cantidad de metal que logró retener el biosorbente
Freundlich	$K_f$	Esta constante es la capacidad de adsorción del biosorbente, es decir, la cantidad del metal que retiene por cada gramo de sólido, sus unidades son mg/g. Este valor representa la heterogeneidad de la superficie del biosorbente
	$N$	Esta constante es la intensidad de adsorción, es decir, la afinidad que tienen el metal y el biosorbente, si su valor es alto, quiere decir que se forma un enlace fuerte entre el metal y el sólido. Un valor de $n$ menor a 1 indica una adsorción indeseable, de 1 a 2 es moderada y mayor a 2 indica una buena adsorción
	$C_e$	Esta variable es la concentración real del metal en la fase líquida en el equilibrio
	$q_e$	Esta variable es la concentración del metal en la fase sólida del experimento en el equilibrio, es decir, la cantidad de metal que logró retener el biosorbente
Dubinin-Radushkevich	$K_{DR}$	Esta constante de Dubinin-Radushkevich es la constante utilizada para este modelo, este valor es la pendiente de la recta del modelo construido
	$q_d$	Esta constante es la capacidad de retención del biosorbente en mg/g, representa la cantidad de metal que puede retener el sólido por cada gramo de éste
	$\mathcal{E}$	Esta variable es denominada potencial de Polanyi, la cual describe un mecanismo de adsorción de llenado de poros, este valor es calculado por la ecuación $RT\ln(1+1/C_e)$ , donde $R$ es la constante general de los gases, $T$ es la temperatura de la muestra en Kelvin y $C_e$ es la concentración del metal en la fase líquida en equilibrio
	$q_e$	Esta variable es la concentración del metal en la fase sólida del experimento en el equilibrio, es decir, la cantidad de metal que logró retener el biosorbente,
	$ED\text{ energía}$	Esta constante es la energía promedio de todos los sitios activos donde se da la adsorción, en kJ/mol
	$C_e$	Esta variable es la concentración real del metal en la fase líquida en el equilibrio

Fuente: Autor

## 4.1. ENSAYO TERMODINÁMICO PARA CROMO HEXAVALENTE: RESULTADOS

### 4.1.1. BIOSORBENTE DE MARACUYÁ

Este biosorbente logró reducir considerablemente la concentración de cromo hexavalente en las muestras preparadas, como se describe en la tabla 7, en ambas granulometrías se eliminó la totalidad del cromo en las concentraciones de 1 a 40 mg/L mientras que en las concentraciones más altas de 50 a 100 mg/L el biosorbente logró retener más del 95% del metal, sin embargo la eficacia de ambas granulometrías es alta para este tipo de adsorbente

Tabla 7: Concentraciones finales de experimento termodinámico con biosorbente de maracuyá y Cr (VI)

Concentración inicial de cromo en fase líquida (mg/L)	Concentración inicial real de Cr(VI) en fase líquida (mg/L)	C <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>
		Maracuyá 300	Maracuyá 600
10	9,5	0,00	0,00
20	19,9	0,00	0,00
30	30,3	0,00	0,00
40	40,7	0,00	0,00
50	50,5	0,00	0,00
60	60,1	0,00	0,12
70	70,9	0,68	0,65
80	80,8	1,68	1,45
90	90,5	2,43	2,36
100	99,7	2,73	2,98

*Fuente: Autor*

El paso a seguir es la aplicación de los modelos termodinámicos En la figura 22 puede observarse el modelo de Langmuir aplicado al biosorbente. Las constantes calculadas para el modelo de Langmuir en ambas granulometrías se presentan en la tabla 8:

Tabla 8: Constantes del modelo Langmuir para biosorbente de maracuyá

Granulometría (µm)	Q <sub>máx</sub> (mg/g)	b(L/mg)
300	2,69	2,22
600	2,48	4,66

*Fuente: Autor*

Según los resultados arrojados es posible afirmar que la granulometría de 300µm de este biosorbente tiene una capacidad levemente mayor que la de 600µm, sin embargo, en ambos la capacidad se considera deseable. En cuanto a la afinidad la granulometría de 600µm genera interacciones más

fuerzas con el cromo (VI), lo que hace una adsorción más efectiva disminuyendo la posibilidad de que el metal regrese a la fase líquida. Las isotermas de Langmuir para ambas granulometrías se presentan en las figuras 22 y 23 a continuación:

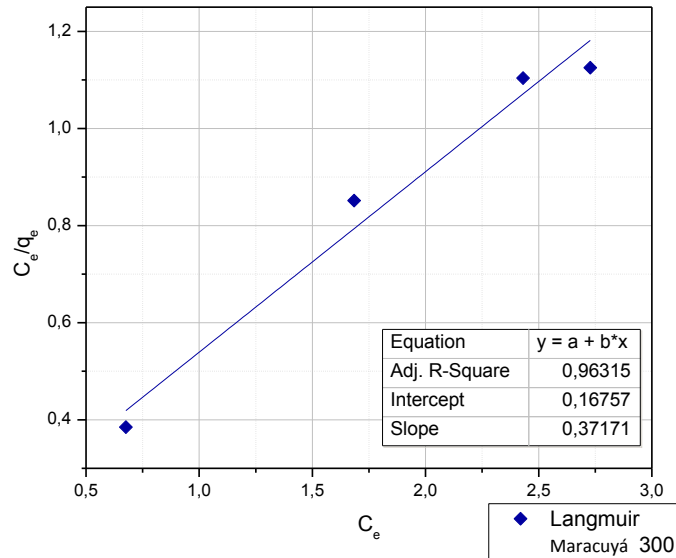


Figura 22: Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo (VI) con biosorbente maracuyá de tamaño 300  $\mu\text{m}$

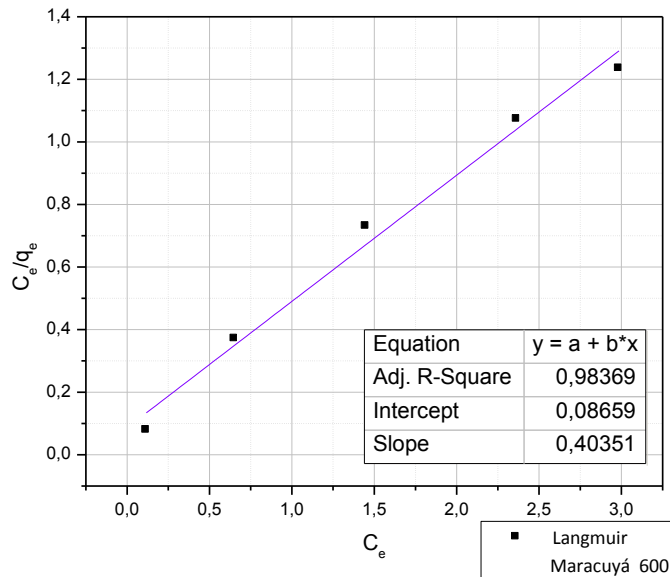


Figura 23: Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo (VI) con biosorbente maracuyá de tamaño 600  $\mu\text{m}$

Estos modelos aplicados indican que el adsorbente de maracuyá de 600 $\mu\text{m}$  tiene una saturación más rápida ya que tiene una pendiente más elevada. En ambos casos la distribución de los datos es favorable y el ajuste a este modelo indica un comportamiento de adsorción similar, formando una monocapa sobre el sólido, ocupando todos los sitios activos del mismo. Esta adsorción se considera homogénea y se asume que todos estos sitios activos tienen la misma afinidad por el metal.

El segundo modelo aplicado es el de Freundlich (figuras 24 y 25), para la granulometría de 300 $\mu\text{m}$  este modelo tuvo un ajuste mucho más bajo que el modelo de Langmuir, con un  $R^2$  menor, lo que indica que a este tamaño de partícula el biosorbente tiene una adsorción más homogénea a través de su superficie. El caso de la granulometría de 600 $\mu\text{m}$  el comportamiento es diferente, ya que igualmente logró ajustarse al modelo de Freundlich, lo que indica que además de presentar una adsorción homogénea por monocapa, también tiene un comportamiento heterogéneo en su superficie, en donde cada sitio activo es independiente de los demás y puede tener grupos funcionales diferentes que son más afines al cromato. Por otra parte, al realizar la comparación de las pendientes de las rectas es posible afirmar que el tamaño de partícula más grande tiene una saturación más lenta, al tener una pendiente mucho menor que el tamaño de 300 $\mu\text{m}$ .

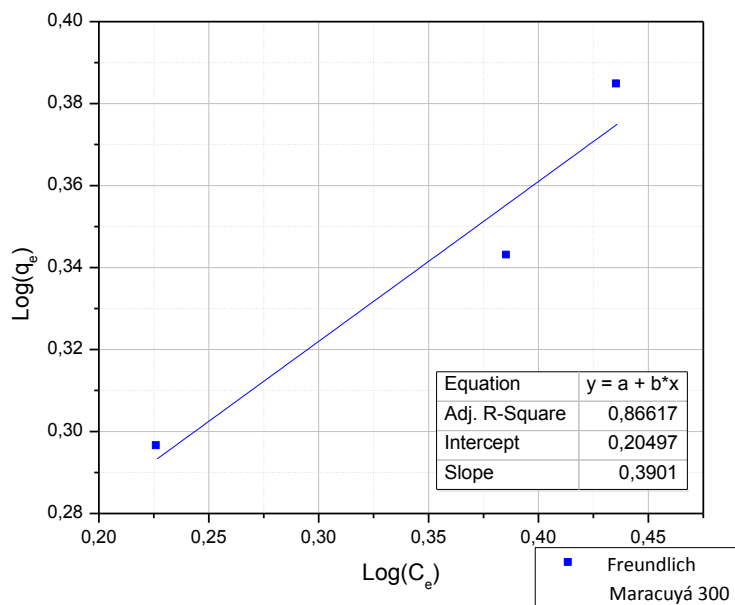


Figura 24: Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 300 $\mu\text{m}$

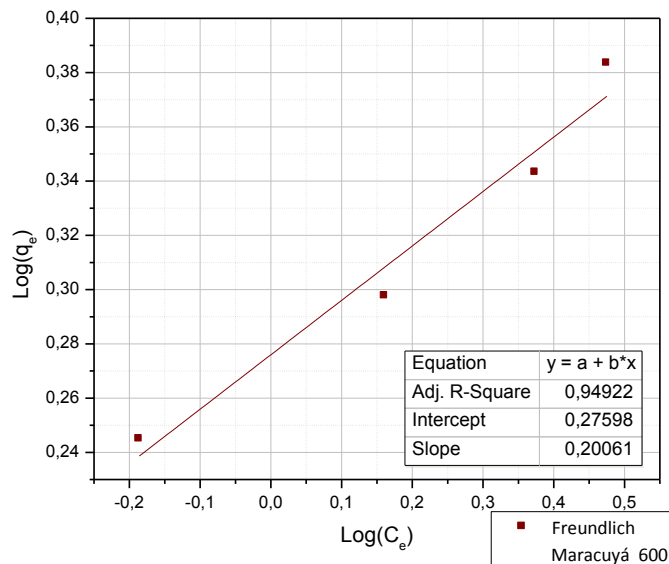


Figura 25: Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 600µm

Las constantes de este modelo obtenidas se presentan en la tabla 9, en donde los valores de  $K_f$  indican que el tamaño de partícula más grande tiene una capacidad ligeramente mayor, al ajustarse más a este modelo. En cuanto al parámetro  $n$  es posible afirmar que igualmente este tamaño de partícula presenta una mayor afinidad por el metal, en ambos casos la adsorción es favorable debido a que el valor de esta constante es mayor a 2.

Tabla 9. Constantes de biosorbente de maracuyá para el modelo de Freundlich

Granulometría (µm)	$K_f$ (mg/g)	$n$
300	1,60	2,56
600	1,89	4,98

Fuente: Autor

Por último fue aplicado el modelo de Dubinin-Radushkevich, el cual no tuvo un buen ajuste para este biosorbente, según los  $R^2$  encontrados. En el caso de 300µm indica un ajuste mucho menor, mientras que la pendiente del mismo indica una saturación más rápida del sólido. Las constantes calculadas sugieren una buena capacidad de retención del metal en ambos casos

**Tabla 10. Constantes calculadas de Dubinin-Radushkevich para biosorbente de maracuyá**

Granulometría( $\mu\text{m}$ )	$K_{DR}$ ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )	$q_d$ (mg/g)	ED (kJ/mol)
300	2,58E-07	2,73	1392
600	1,60E-07	2,55	1766

Fuente: Autor

Por otra parte, los resultados arrojados indican que la energía de adsorción es elevada en ambos casos, mientras que la afinidad es muy baja para ajustarse a este modelo, en conclusión, el biosorbente de maracuyá no presenta un comportamiento de adsorción por llenado de poros, ya que como se presenta en las figuras 26 y 27 a continuación, el  $R^2$  en ambos casos es muy bajo y los datos tienen una distribución dispersa:

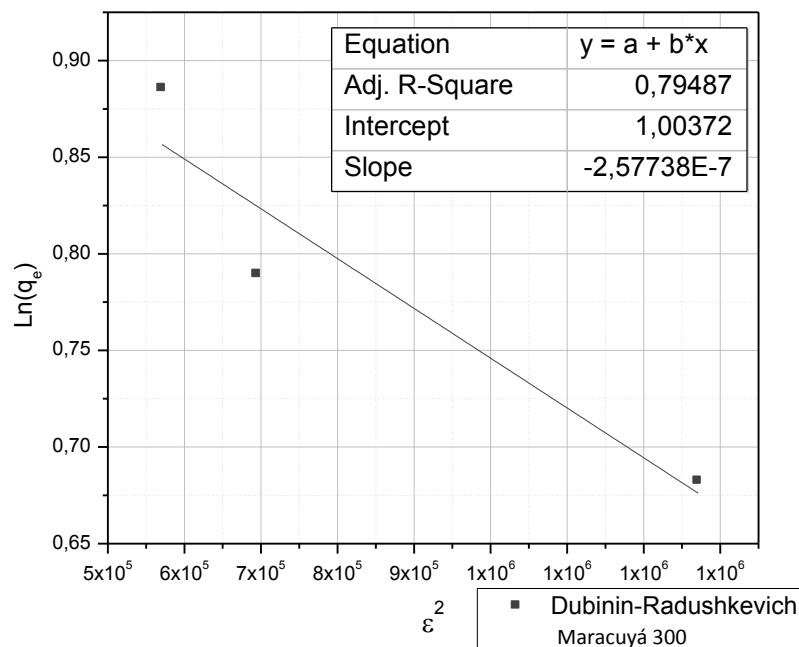


Figura 26: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 300  $\mu\text{m}$

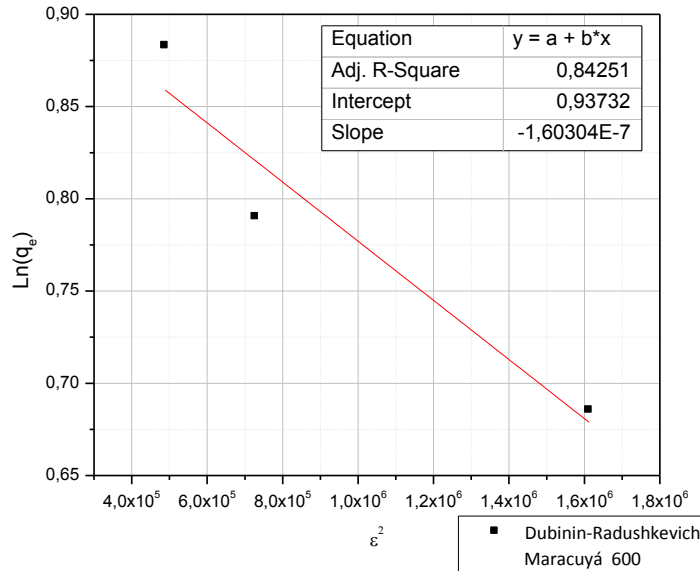


Figura 27: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente maracuyá de tamaño 600  $\mu\text{m}$

#### 4.1.2. BIOSORBENTE DE NARANJA

Como se puede observar en la tabla 11, el biosorbente de naranja igualmente logró retener la totalidad del metal en las concentraciones de 10 a 60 mg/L en ambas granulometrías, mostrando una alta efectividad, especialmente la granulometría de 600  $\mu\text{m}$ , donde logró disminuir una concentración de 100mg/L en 0,45mg/L, reteniendo más del 99% en la concentración más alta:

Tabla 11: Concentraciones finales del experimento termodinámico con biosorbente de naranja y Cr (VI)

Concentración inicial de cromo en fase líquida (mg/L)	Concentración inicial real de Cr(VI) en fase líquida (mg/L)	$C_e$	$C_e$
		Naranja 300	Naranja 600
10	9,5	0,00	0,00
20	19,8	0,00	0,00
30	30,3	0,00	0,00
40	40,7	0,00	0,00
50	50,6	0,00	0,00
60	60,1	0,00	0,00
70	70,9	0,00	0,15
80	80,8	1,75	0,19
90	90,5	2,04	0,40
100	99,7	2,59	0,46

Fuente: Autor

El paso a seguir es el cálculo de las isothermas de adsorción y sus constantes, en el caso de Langmuir, en la tabla 12 los resultados indican que la capacidad de retención del metal es mayor en la granulometría de 300 $\mu\text{m}$ , sin embargo, la afinidad es muy baja, aumentando la posibilidad de que los enlaces entre el biosorbente y los iones metálicos sean más débiles y puedan volver a la fase líquida. En cuanto a la granulometría de 600 $\mu\text{m}$ , a pesar de que la capacidad de retención es mucho más baja, tiene una afinidad considerable que puede hacer el tratamiento más efectivo, enlazándose fuertemente con el metal y evitando que vuelva a la solución.

Tabla 12. Constantes de Langmuir para biosorbente de naranja

Granulometría ( $\mu\text{m}$ )	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)
300	4,51	0,45
600	2,89	10,85

Fuente: Autor

En cuanto a las isothermas de adsorción de este modelo, ilustradas en las figuras 28 y 29, estas indican que ambas granulometrías se ajustan correctamente por su valor arrojado de  $R^2$ , el mayor tamaño de partícula tiene una saturación mucho mayor y tiene un mayor ajuste al modelo. En resumen, ambas granulometrías se ajustan correctamente al modelo Langmuir, indicando un comportamiento de adsorción en monocapa.

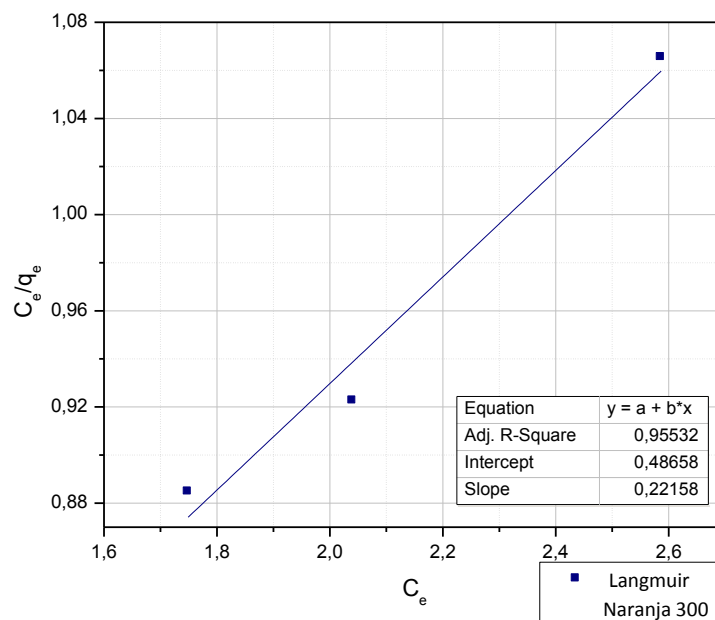


Figura 28: Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 300  $\mu\text{m}$

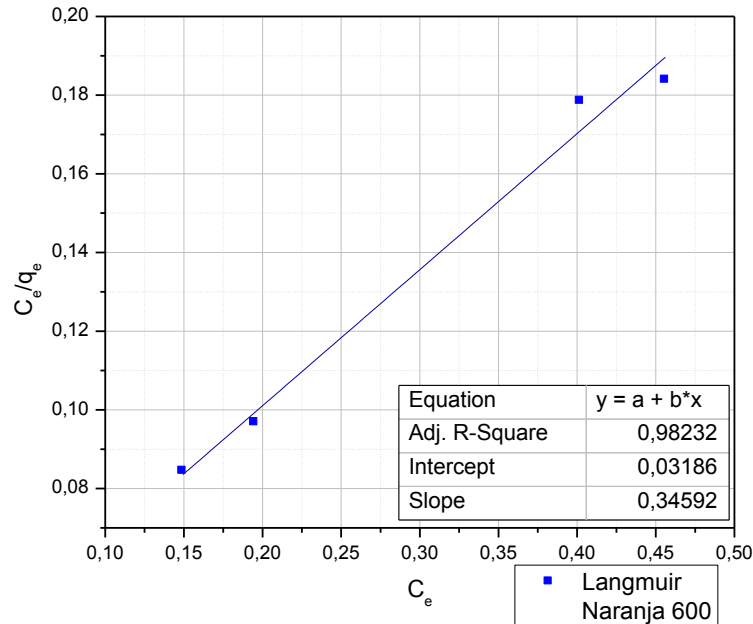


Figura 29: Modelo Langmuir aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 600 µm

El siguiente modelo aplicado fue el de Freundlich, el cual tuvo un ajuste deseable, como puede observarse en la tabla 13, las constantes indican que la granulometría más grande tiene una mayor capacidad de retención del metal, al igual que la afinidad es mucho más alta, esto permite que este tamaño de partícula sea más apto para un tratamiento más eficiente, a pesar de que ambos tamaños lograron retener más del 90% del metal, la granulometría de 600µm podría retener mayor cantidad del metal y crearía enlaces más fuertes en los sitios activos.

Tabla 13. Constantes de Freundlich para biosorbente de naranja

Granulometría (µm)	$K_f$ (mg/g)	n
300	1,50	1,95
600	2,96	3,87

Fuente: Autor

Las isotermas de Freundlich descritas en las figuras 30 y 31, indican que ambos tamaños de partícula se ajustan correctamente a este modelo, el  $R^2$  en los dos casos es mayor a 0,9 demostrando un comportamiento de adsorción energéticamente heterogénea en donde los sitios activos son independientes entre sí..

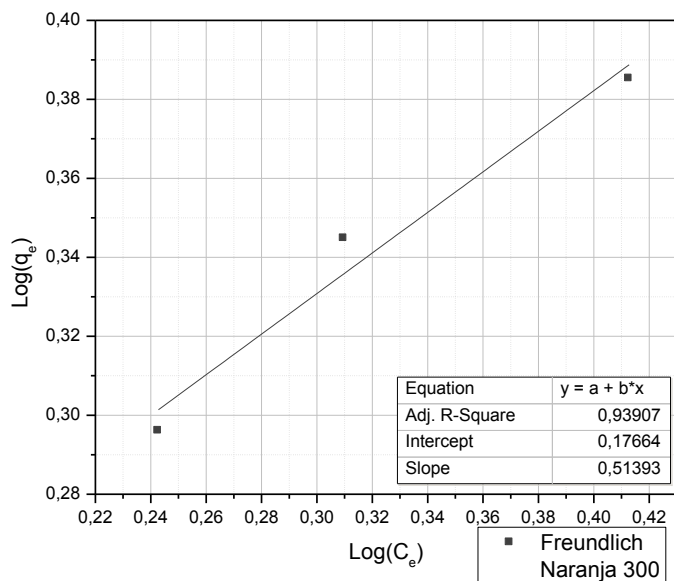


Figura 30: Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 300  $\mu\text{m}$

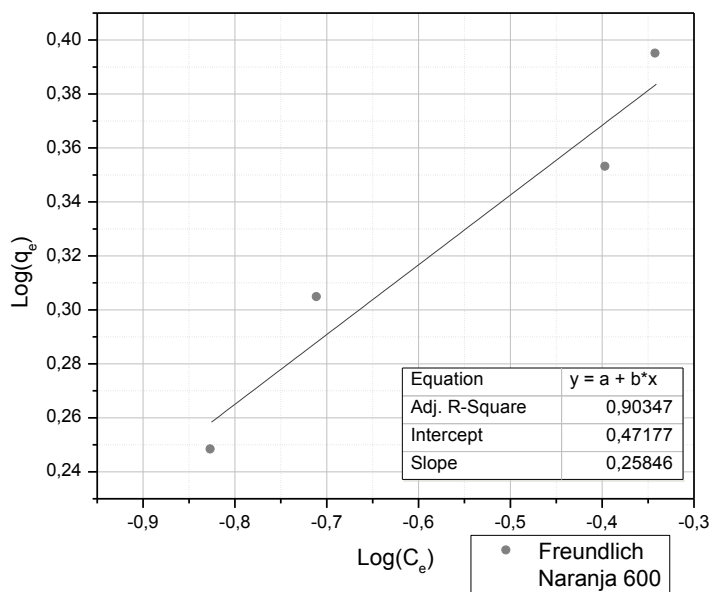


Figura 31: Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 600  $\mu\text{m}$

El modelo Dubinin-Radushkevich, igualmente logró ajustarse correctamente a este tipo de biosorbente, esto indica un comportamiento de adsorción donde además de formar una monocapa (Langmuir) y además de tener sitios activos heterogéneos (Freundlich), también existe sobre esta superficie heterogénea superficies porosas en la estructura del sólido como lo indica el presente modelo, las constantes calculadas se presentan en la tabla 14:

Tabla 14. Constantes de Dubinin-Radushkevich para biosorbente de naranja

Granulometría( $\mu\text{m}$ )	$K_{DR}$ ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )	$q_d$ (mg/g)	ED (kJ/mol)
300	3,58E-07	3,05	1181
600	2,01E-08	2,92	4983

Fuente: Autor

Estas constantes reflejan una capacidad de retención favorable y una gran cantidad de energía disponible en la adsorción, sin embargo, la constante de Dubinin-Radushkevich ( $K_{DR}$ ) presenta valores más bajos que los demás biosorbentes estudiados. En cuanto a las isothermas es posible afirmar que el modelo tiene un ajuste considerable en ambos casos, con  $R^2$  mayores a 0,98. Por otra parte, la energía promedio de adsorción tiene valores elevados que indican que la intensidad de adsorción es alta, además estos valores sugieren un proceso de quimisorción. Las isothermas construidas pueden observarse en las figuras 32 y 33:

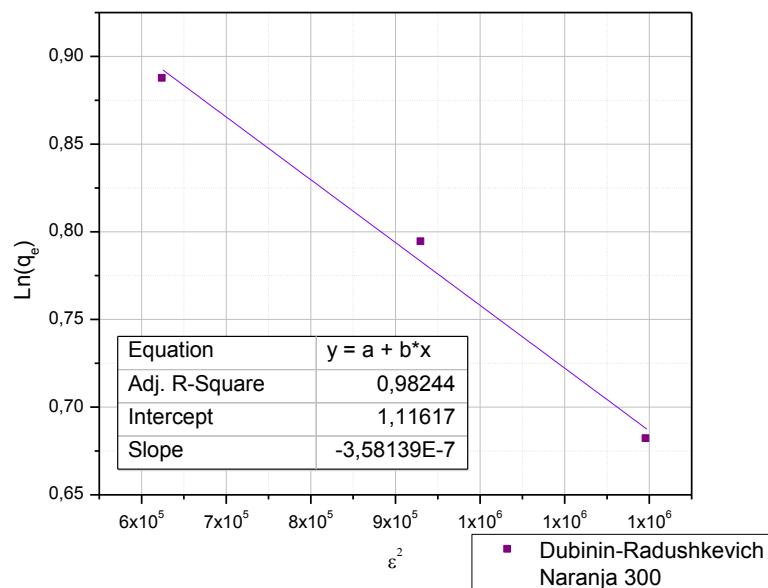


Figura 32: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 300  $\mu\text{m}$ .

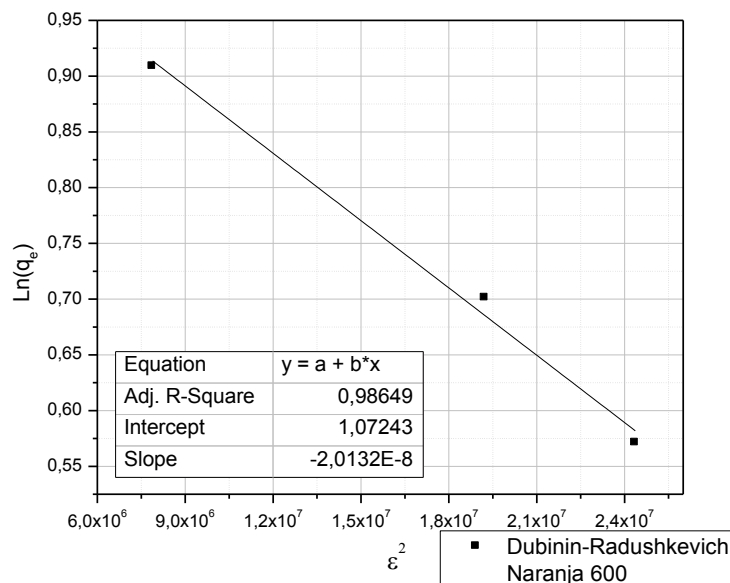


Figura 33: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente naranja de tamaño 600µm.

#### 4.1.3. BIOSORBENTE DE CASCARILLA DE ARROZ NATURAL

Con el biosorbente de cascarilla de arroz solo se retuvo la totalidad del cromo (VI) a los 10mg/L, sin embargo, en todos los casos y en ambas granulometrías fue posible retener aproximadamente el 90% del metal, lo que indica una alta eficacia al reducir en un alto porcentaje la concentración de cromo en cada muestra de agua sintética. Las concentraciones obtenidas para cada granulometría se presentan en la tabla 15:

Tabla 15. Concentraciones finales para el experimento termodinámico de biosorbente de cascarilla de arroz natural y Cr (VI)

Concentración inicial de cromo en fase líquida (mg/L)	Concentración inicial real de Cr(VI) en fase líquida (mg/L)	C <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>
		C.A.N. 300	C.A.N. 600
10	9,51	0,00	0,00
20	19,8	0,00	3,80
30	30,3	2,12	4,77
40	40,7	4,23	5,32
50	50,6	5,19	6,21
60	60,1	5,79	6,58
70	70,9	5,66	7,23
80	80,8	6,85	7,57
90	90,5	6,88	7,92
100	99,7	7,16	7,86

Fuente: Autor

La aplicación del modelo de Langmuir no fue posible en este caso, debido a que los datos arrojados presentaron una dispersión alta, por lo que no se logró un ajuste de los datos a este modelo, lo cual fue observado a través del valor de  $R^2$  de 0,65, esto indica que la cascarilla de arroz natural no tiene un comportamiento de adsorción por monocapa, que es el postulado de este modelo. En ninguna de las granulometrías se logró un ajuste lineal de los datos experimentales al modelo, por lo que no fue posible construir la isoterma Langmuir. En el caso del modelo de Freundlich, sí fue posible ajustar el modelo a este biosorbente, logrando un  $R^2$  mayor a 0,9 para ambos tamaños de partícula. Las constantes calculadas arrojaron los siguientes resultados en la tabla 16.

Tabla 16. Constantes de Freundlich para biosorbente de cascarilla de arroz natural

Granulometría ( $\mu\text{m}$ )	$K_f$ (mg/g)	$n$
300	7,29E-02	0,58
600	2,10E-02	0,45

*Fuente: Autor*

Los valores de las constantes de Freundlich en este caso indican que la capacidad de retención del metal del biosorbente es mucho más baja que los anteriores, al igual que la afinidad del biosorbente por el metal, ya que el valor de  $n$  en este modelo indica una adsorción indeseable siendo menor a 2. Por esta razón este biosorbente no logró tener la misma eficacia que los demás sustratos utilizados, a pesar de retener gran cantidad del metal, puede que este vuelva a la fase líquida por la poca afinidad entre el sorbato y el sorbente. Sin embargo, el comportamiento de la adsorción se ajusta al modelo de Freundlich, es decir que existen varios sitios activos heterogéneos que tienen distintas afinidades y capacidades de retención asociadas en la superficie.

Los datos experimentales de la granulometría de 600 $\mu\text{m}$  lograron ajustarse más a este modelo, con un  $R^2$  de 0,995. Al realizar la comparación con el modelo de Langmuir, es posible concluir que en este biosorbente no existe la formación de una monocapa energéticamente homogénea, sino de la ocupación de sitios activos heterogéneos. En las figuras 34 y 35 pueden observarse las isotermas aplicadas a este sustrato:

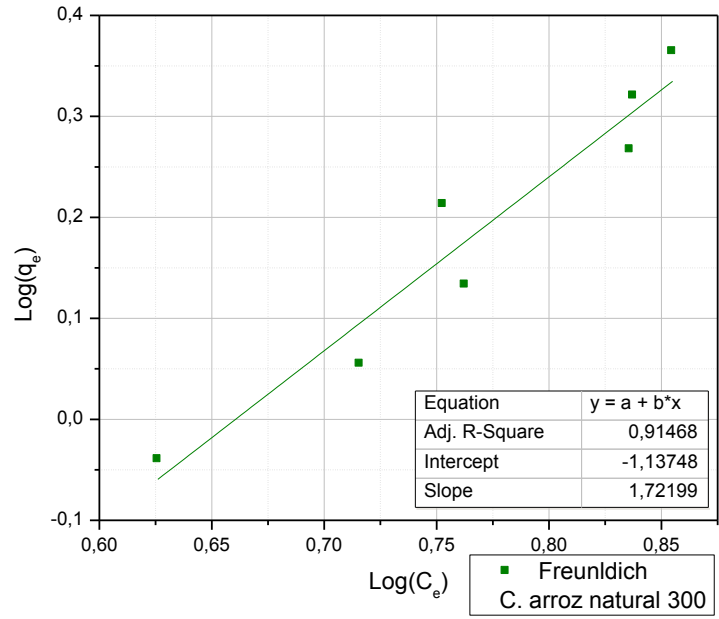


Figura 34: Modelo Freundlich en la adsorción de cromo hexavalente con cascarilla de arroz natural de tamaño 300µm

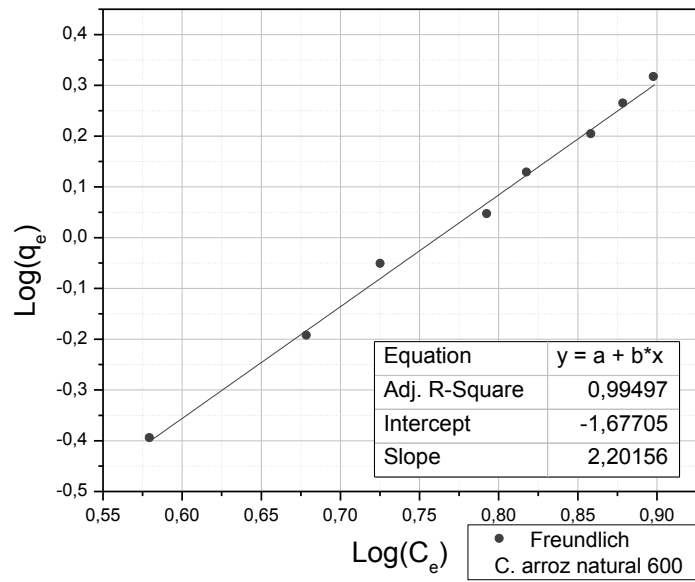


Figura 35: Modelo Freundlich aplicado a la adsorción de cromo hexavalente con cascarilla de arroz natural de tamaño 600µm

El modelo de Dubinin-Radushkevich tuvo un ajuste menor para el tamaño de partícula de 300µm, mientras que para 600µm logró tener un  $R^2$  mayor a 0,9, esto indica la presencia de poros en la estructura del biosorbente, teniendo en cuenta que es una superficie energéticamente heterogénea, las constantes calculadas se presentan en la tabla 17:

Tabla 17. Constantes de D-R para el biosorbente de cascarilla de arroz n.

Granulometría(µm)	$K_{DR}$ ( $mol^2/kJ^2$ )	$q_d$ (mg/g)	ED (kJ/mol)
300	7,7E-06	4,67	254
600	6,494E-06	2,87	277

Fuente: Autor

En el caso de la cascarilla de arroz natural la energía en la adsorción es mucho menor que el resto de los biosorbentes, como los de maracuyá o naranja que presentan energías promedio de adsorción superiores a los 1000kJ/mol. Esto describe una formación de interacciones débiles entre el cromato y este material. Sin embargo, aplicando este modelo la granulometría de 300µm tiene una capacidad de retención mucho mayor que la de 600µm y que los biosorbentes anteriores. Las isothermas aplicadas (figuras 36 y 37) indican que el tamaño de partícula mayor tiene un mejor ajuste a este modelo, esto se debe a que al tener una mayor superficie existe un mayor número de sitios activos energéticamente heterogéneos en la misma.

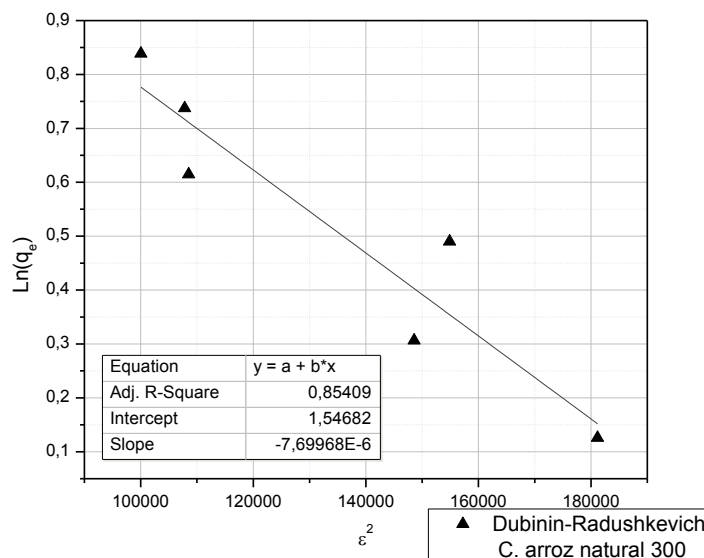


Figura 36: Modelo Dubinin-Radushkevich en la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente cascarilla de arroz natural de tamaño 300 µm

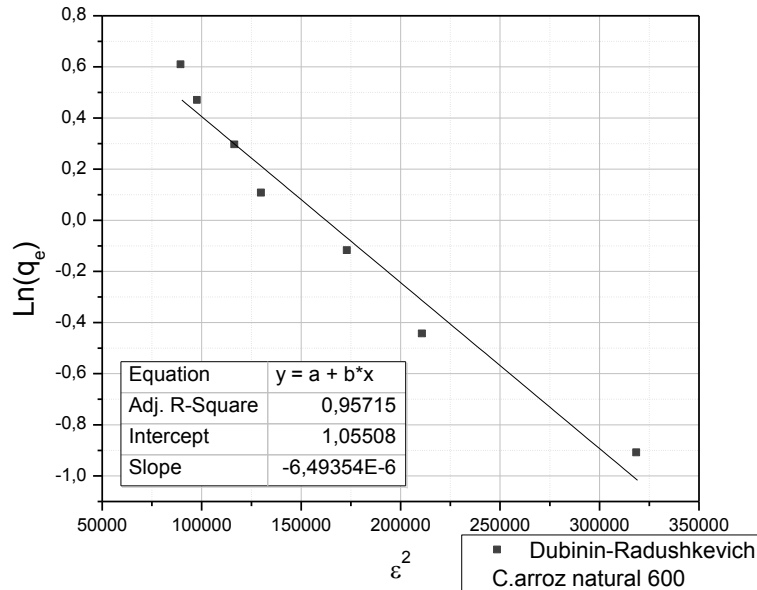


Figura 37: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con biosorbente cascarilla de arroz natural de tamaño 600µm

#### 4.1.4. BIOSORBENTE DE CASCARILLA DE ARROZ TOSTADA

A diferencia de la cascarilla de arroz natural, la cascarilla tostada logró una retención de cromo hexavalente más significativa, especialmente en el caso de la granulometría de 300µm, en donde fue retenido más del 99% del metal en todo el intervalo de concentraciones estudiado (10 a 100mg/L), asimismo la granulometría de 600µm retuvo más del 97% del metal. La diferencia en las eficiencias de adsorción entre ambos tipos de cascarilla puede deberse a la presencia de partes carbonizadas de la cascarilla de arroz tostada, sabiendo que el carbón tiene una alta afinidad a los metales pesados y aumenta la retención de los mismos, mejorando la adsorción frente a la cascarilla natural.

Tabla 18. Concentraciones finales para el ensayo termodinámico de cascarilla de arroz tostada y cromo hexavalente

Concentración inicial de cromo en fase líquida (mg/L)	Concentración inicial real de Cr(VI) en fase líquida (mg/L)	C <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>
		C.A.T. 300	C.A.T. 600
10	9,5	0,00	0,00
20	19,8	0,00	0,14
30	30,3	0,00	1,18
40	40,7	0,08	1,93
50	50,5	0,10	2,71
60	60,1	0,09	2,71
70	70,9	0,11	3,70
80	80,8	0,13	3,73
90	90,5	0,12	3,78
100	99,7	0,12	3,83

Fuente: Autor

Al igual que la cascarilla de arroz natural, la cascarilla tostada tampoco logró ajustarse al modelo Langmuir, debido a que los datos no pudieron acomodarse al modelo con adecuada calidad de ajuste, esto indica que este sustrato no forma una monocapa del cromato en la superficie energéticamente heterogénea. En el caso del modelo Freundlich esta cascarilla tostada se ajustó correctamente en ambos casos, especialmente en la granulometría de 600µm. Las constantes calculadas se describen en la tabla 19:

Tabla 19. Constantes de Freundlich para el biosorbente de cascarilla de arroz tostada

Granulometría (µm)	K <sub>f</sub> (mg/g)	n
300	89,49	0,57
600	1,64	1,25

Fuente: Autor

En las figuras 38 y 39 se observan las isotermas de Freundlich para este adsorbente, estas indican que la capacidad (K<sub>f</sub>) de adsorción de la granulometría de 300µm es mucho mayor que la de 600µm, lo cual puede corroborarse al observar las concentraciones finales de cada ensayo, en donde el tamaño de partícula más pequeño retuvo casi la totalidad del metal hasta en las concentraciones más altas del intervalo estudiado (10 a 100mg/L), sin embargo, el valor de la afinidad (n) es considerablemente bajo, lo que indica que la interacción entre ambas fases de la adsorción es muy baja, es decir que es probable que parte del cromo (VI) vuelva a la fase líquida si los enlaces son débiles.

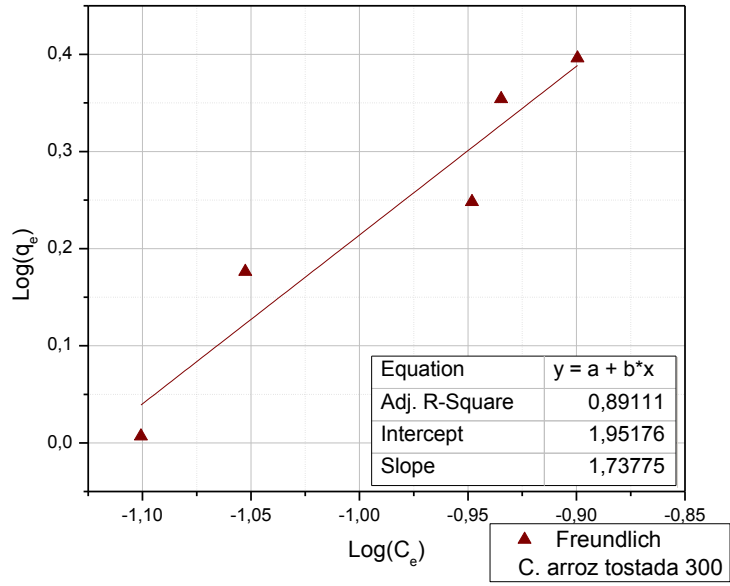


Figura 38: Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo (VI) con biosorbente de cascarilla de arroz tostada de tamaño 300µm

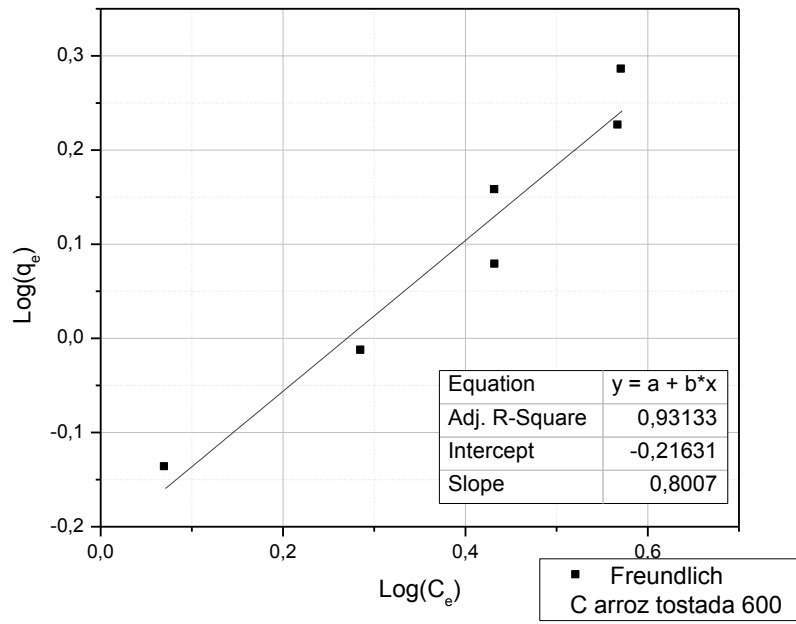


Figura 39: Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo (VI) con biosorbente cascarilla de arroz tostada de tamaño 600µm

El modelo de Dubinin-Radushkevich tuvo un ajuste menor para la granulometría más pequeña, sin embargo, alcanza a ajustarse a este modelo en ambos casos, indicando un comportamiento de adsorción por llenado de poros, teniendo en cuenta también que al ajustarse al modelo Freundlich tiene sitios activos independientes. Las isotermas presentadas en las figuras 40 y 41 muestran una saturación rápida del sólido al tener pendientes elevadas, especialmente la granulometría de 300 $\mu$ m. Por otra parte, las constantes de este modelo se describen en la tabla 20:

Tabla 20. Constantes de Dubinin-Radushkevich para el biosorbente de cascarilla de arroz tostada

Granulometría ( $\mu$ m)	$K_{DR}$ ( $mol^2/kJ^2$ )	$q_d$ (mg/g)	ED (kJ/mol)
300	6,799E-08	16,34	2711
600	1,629E-05	404,50	175

Fuente: Autor

Las constantes de Dubinin-Radushkevich tienen comportamientos muy diferentes en ambos tamaños de partícula, en el caso de 300 $\mu$ m la capacidad es buena y la energía de adsorción es relativamente alta, esto quiere decir que existe una afinidad fuerte entre el biosorbente y el cromo (VI). Para el siguiente tamaño de partícula la capacidad es mucho más alta que todos los biosorbentes anteriores (404 mg/g), sin embargo, la energía de adsorción es mucho más baja, lo que indica una afinidad menor entre el adsorbente y el cromo hexavalente. Esta energía de adsorción para la cascarilla de arroz tostada puede compararse con valores obtenidos en otros estudios, por ejemplo *Vieira et al* [22] afirman que este mismo biosorbente presenta una energía de 0,65 kJ/mol y una capacidad de 0,033mmol/g para la adsorción de plomo y una energía de 1,16kJ/mol con una capacidad de 0,054mmol/g para la adsorción de cobre, mientras que *Dada et al* [23] presentan una energía de adsorción de 0,707kJ/mol para la remoción de zinc. Esto indica que la cascarilla de arroz tostada tiene la capacidad de remover una gran variedad de metales pesados, con capacidades favorables, sin embargo puede resaltarse la energía de adsorción obtenida en el presente estudio, la cual es muy favorable ya que indica una alta intensidad en la adsorción de cromo hexavalente con este material al comparar con la adsorción de otros metales.

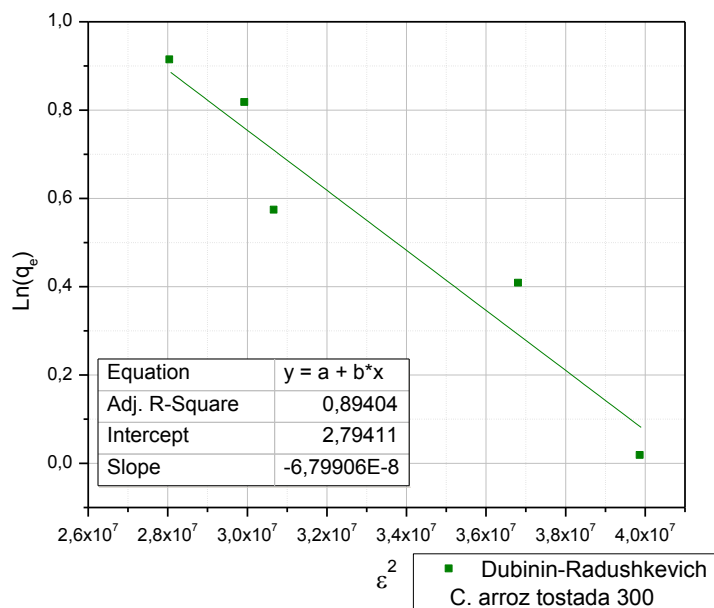


Figura 40: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de cromo (VI) con biosorbente cascarilla de arroz tostada de tamaño 300 $\mu$ m

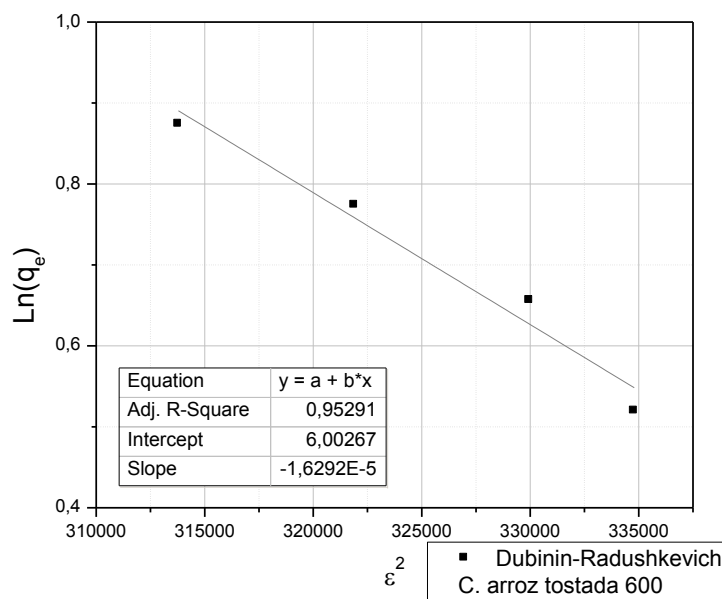


Figura 41: Aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de cromo hexavalente con biosorbente cascarilla de arroz tostada de tamaño 600  $\mu$ m

#### 4.1.5. BIOSORBENTE DE ZEOLITA MODIFICADA CON SURFACTANTE

Este sustrato mineral arrojó resultados óptimos al adsorber hasta el 95% del cromo hexavalente en ambas granulometrías, la de 300µm logró disminuir mucho más la concentración de este metal en la solución, sin embargo, no logró disminuir la concentración a cero en ninguno de los casos, a diferencia de los sustratos vegetales como los biosorbentes de naranja o de maracuyá, en la tabla 21 puede observarse la comparación de las concentraciones finales en ambos experimentos:

Tabla 21. Concentraciones finales para el experimento termodinámico de SMZ y cromo hexavalente

Concentración inicial de cromo en fase líquida (mg/L)	Concentración inicial real de Cr(VI) en fase líquida (mg/L)	C <sub>e</sub>	
		SMZ 300	SMZ 600
10	9,5	1,90	2,50
20	19,8	1,42	1,32
30	30,3	1,32	1,18
40	40,7	1,28	1,53
50	50,5	1,22	2,33
60	60,1	1,18	2,35
70	70,9	1,75	3,23
80	80,8	2,39	3,93
90	90,5	3,36	3,91
100	99,7	3,63	4,54

Fuente: Autor

Los modelos termodinámicos lograron ajustarse en todos los casos, en el caso de Langmuir, para la granulometría de 300µm se logró obtener un  $R^2$  mayor a 0,9 y una pendiente mayor, lo que indica su saturación más rápida. La granulometría de 600µm tuvo un ajuste menor, en resumen, el tamaño de partícula más pequeño tiene un comportamiento de adsorción que forma una monocapa, mientras que a mayor tamaño de partícula su comportamiento varía, las constantes de este modelo se presentan en la tabla 22:

Tabla 22. Constantes de Langmuir para biosorbente SMZ

Granulometría (µm)	Q <sub>máx</sub> (mg/g)	b (L/mg)
300	3,62	0,49
600	9,58	0,07

Fuente: Autor

Estas constantes muestran el comportamiento en la adsorción en ambos tamaños de partícula, el de 300µm tiene una capacidad menor de adsorción pero cuenta con una afinidad mayor con el metal, lo que permite crear enlaces más fuertes que impiden que los iones cromato vuelvan a la fase líquida. En el caso de 600µm la capacidad de retención es mucho mayor pero la intensidad de la adsorción es mucho más baja, al formar enlaces débiles con el cromato es probable que este vuelva a la solución impidiendo un tratamiento eficaz. Otros estudios como el realizado por *Hannachi et al*

[24] describen numéricamente la alta afinidad entre la clinoptilolita y los metales pesados, como una capacidad  $q_{m\acute{a}x}$  de 39,7 mg/g para la retención de níquel, siendo capacidades más altas que las obtenidas en el presente estudio. En las figuras 42 y 43 se observan las isotermas de Langmuir construidas para ambas granulometrías de SMZ:

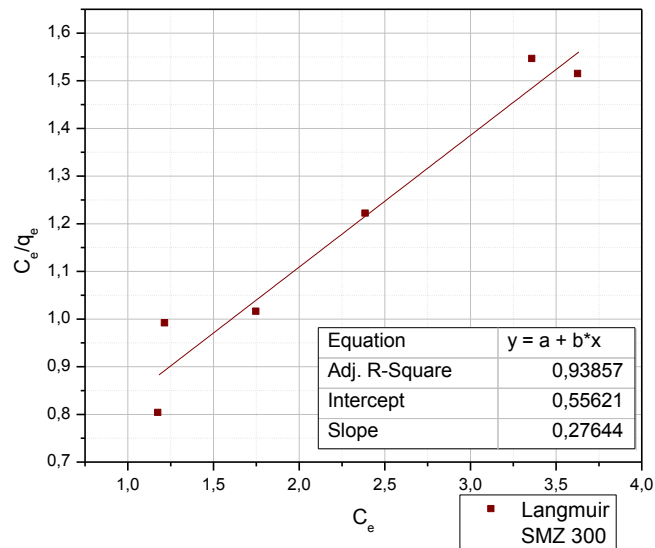


Figura 42: Modelo Langmuir aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 300  $\mu\text{m}$

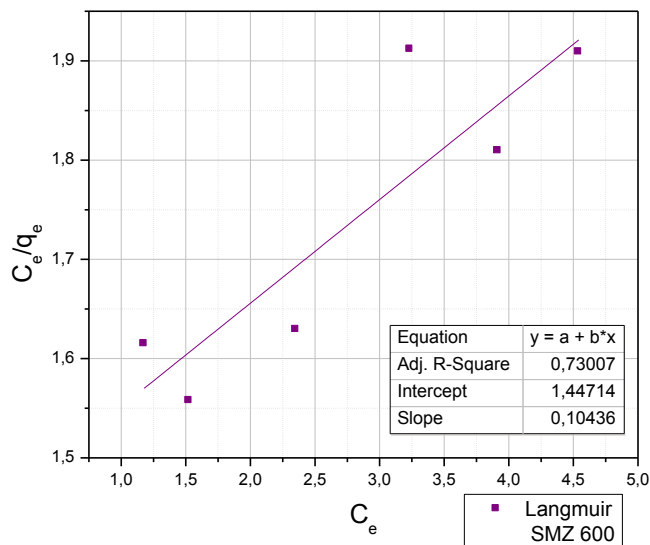


Figura 43: Modelo Langmuir aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 600  $\mu\text{m}$

Para el modelo Freundlich fue posible obtener un ajuste muy favorable de los datos en ambos tamaños de partícula, con  $R^2$  mayores a 0,97. Por otra parte, la granulometría más pequeña tiene una saturación más lenta de sus sitios activos a tener una pendiente menor, las isotermas elaboradas se presentan en las figuras 44 y 45 a continuación:

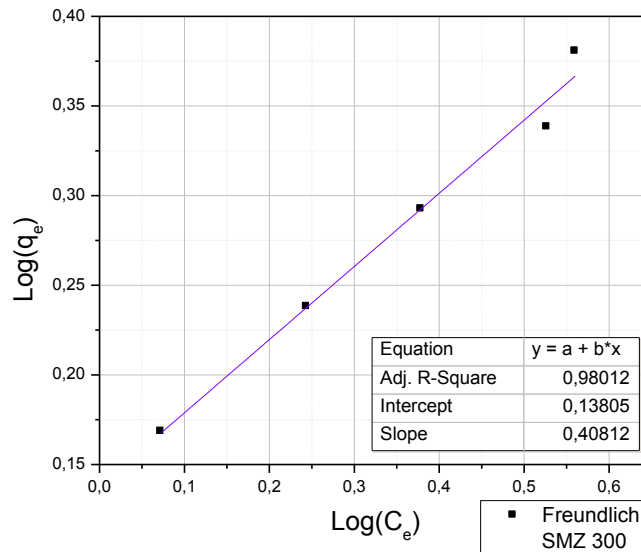


Figura 44: Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 300 $\mu$ m

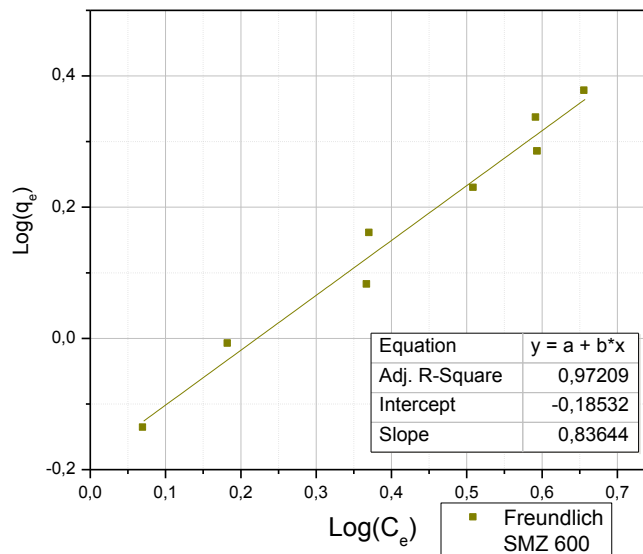


Figura 45: Modelo Freundlich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 600 $\mu$ m

En cuanto al cálculo de las constantes de Freundlich obtenidas (tabla 23) estas reflejan comportamientos diferentes para ambas granulometrías, para 300µm se obtiene una mayor capacidad de retención del cromato, al igual que la intensidad de adsorción superior, siendo mucho más eficaz la adsorción con este tamaño de partícula.

Tabla 23. Constantes de Freundlich para el biosorbente SMZ

Granulometría (µm)	$K_f$ (mg/g)	n
300	1,37	2,45
600	0,65	1,195

Fuente: Autor

Las capacidades de retención obtenidas de este modelo son relativamente bajas comparadas con otros estudios realizados, por ejemplo, el estudio realizado por *Hannachi et al* [24] presenta una variable n de 4,4 mg/g para la adsorción de níquel, esto quiere decir que a pesar del alto ajuste de los datos al modelo, la capacidad de retención es relativamente baja para cromo hexavalente.

Por otra parte, el modelo de Dubinin-Radushkevich es conocido por ser el más afín a este tipo de mineral como biosorbente, ya que su estructura es porosa y el modelo describe más fácilmente este tipo de superficies, las constantes calculadas del modelo se describen a continuación en la tabla 24.

Tabla 24. Constantes de D-R para el biosorbente SMZ

Granulometría(µm)	$K_{DR}$ ( $mol^2/kJ^2$ )	$q_d$ (mg/g)	ED (kJ/mol)
300	3,338E-07	2,54	1223
600	8,446E-07	2,63	769

Fuente: Autor

La capacidad de retención  $K_{DR}$  presentada en la tabla 24 es similar en ambos casos, con valores que se consideran aceptables, por otra parte, la energía de adsorción es alta, especialmente en la granulometría de 300µm a pesar de tener una capacidad menor. En cuanto al ajuste de los datos a las isothermas, estos lograron ajustarse satisfactoriamente en ambas granulometrías, confirmando el comportamiento del modelo por llenado de poros. Al realizar la comparación de resultados de los tres modelos es posible concluir que la adsorción con SMZ funciona por la formación de una monocapa, sin embargo, esta capa tiene sitios activos individuales entre sí que a su vez contiene poros en su estructura que son llenados en primera instancia, las isothermas de Dubinin-Radushkevich elaboradas se presentan en las figuras a continuación:

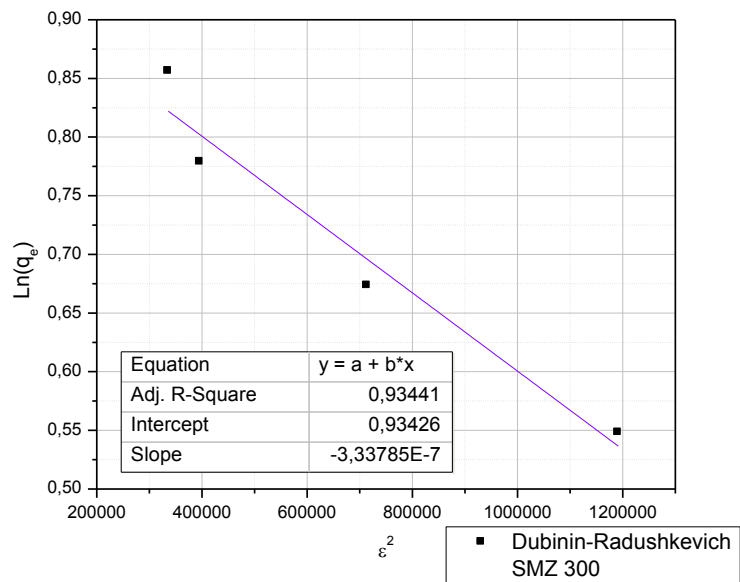


Figura 46: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de cromo hexavalente con zeolita modificada con surfactante de tamaño 300  $\mu\text{m}$

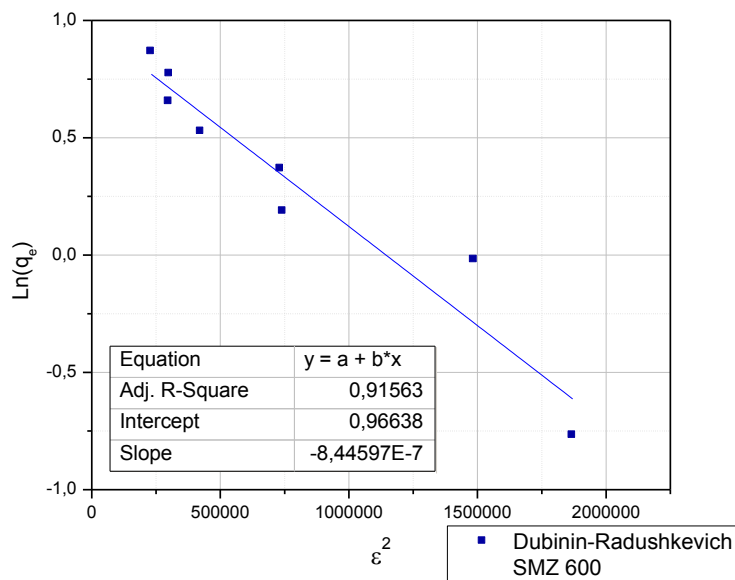


Figura 47: Modelo Dubinin-Radushkevich aplicado a la remoción de Cr (VI) con zeolita modificada con surfactante de tamaño 600  $\mu\text{m}$

## 4.2. ENSAYO TERMODINÁMICO PARA CROMO HEXAVALENTE: DISCUSIÓN

### 4.2.1. MODELO LANGMUIR

Los tres modelos aplicados para los biosorbentes del presente estudio son los más comúnmente utilizados en la modelación de la adsorción, estos modelos de dos parámetros indican cómo es su comportamiento en cada caso, en la tabla 25 presentada a continuación, se observan todos los valores obtenidos del modelo Langmuir para todos los biosorbentes elaborados:

**Tabla 25. Valores de variables obtenidos para el modelo Langmuir en los biosorbentes elaborados**

Biosorbente	Granulometría	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	B(L/mg)
Maracuyá	300 $\mu\text{m}$	2,69	2,22
	600 $\mu\text{m}$	2,48	4,66
Naranja	300 $\mu\text{m}$	4,51	0,45
	600 $\mu\text{m}$	2,89	10,85
SMZ	300 $\mu\text{m}$	3,62	0,49
	600 $\mu\text{m}$	9,58	0,07

*Fuente: Autor*

Comenzando con el modelo Langmuir, con los resultados presentados anteriormente es posible afirmar que los datos que mejor se ajustaron al modelo fueron los obtenidos para los biosorbentes de maracuyá, naranja y SMZ con unos coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de 0,96, de 0,955 y de 0,938 respectivamente para la granulometría de 300 $\mu\text{m}$ , y de 0,98 para maracuyá y de 0,98 para naranja en la granulometría de 600 $\mu\text{m}$ . Esto evidencia un comportamiento de adsorción similar en cada sustrato en donde se forma una monocapa de iones de Cr (VI) sobre su superficie y ocupando el número finito de sitios activos en cada uno.

Sin embargo, la formación de esta capa depende de la superficie del sustrato, ya que debe tenerse en cuenta que este modelo originalmente fue desarrollado a partir de los trabajos realizados con carbón activado para monocapas ideales como adsorbente para especies moleculares, por tanto, la capa monomolecular considerada por el modelo implica una adsorción basada en la superficie, la cual no se aplica completamente a los fenómenos de bioadsorción [25], es decir que el modelo fue originalmente ideado para la adsorción de moléculas de gases ideales distribuidos en una monocapa

energéticamente homogénea sin interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, donde las condiciones son diferentes a la biosorción en muestras líquidas. Por esta misma razón, no siempre aplica uno de los postulados de este modelo, el cual es asumir la distribución uniforme de la energía de adsorción, debido a que dicha situación depende de la superficie de cada biosorbente, que en la mayoría de los casos son superficies heterogéneas con sitios activos individuales que pueden tener mayor o menor capacidad y afinidad. Por tanto, una energía de adsorción, capacidad y afinidad uniformes no pueden garantizarse al elaborar el adsorbente. Por último, sí puede cumplirse el siguiente postulado del modelo Langmuir que es la no transmigración del adsorbato en la superficie [23], esto indica que no existe una relación entre sitios activos y es imposible que un ion enlazado por uno de estos pueda desplazarse a otro. Por otra parte, para el caso de los biosorbentes de cascarilla de arroz natural y tostada no fue posible obtener un ajuste al modelo, debido a que la gran dispersión de los datos medidos y los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) menores a 0,7 indican que el comportamiento de adsorción de cromo hexavalente de estos materiales no se da por la formación de una monocapa sobre la superficie de estos sólidos.

El modelo Langmuir también permite conocer la capacidad máxima de retención del metal ( $Q_{m\acute{a}x}$ ). Según los resultados obtenidos los biosorbentes de maracuyá, naranja y SMZ de 300 $\mu$ m presentaron capacidades máximas entre 2 y 4,5 mg/g, siendo valores favorables para cada sustrato. Sin embargo la mayor capacidad registrada en el presente estudio es la del biosorbente zeolita modificada con surfactante de 600 $\mu$ m, con 9,5 mg/g indicando que este sustrato reduce más fácilmente los iones metálicos en el experimento, a pesar de ser el sólido estudiado con menor ajuste al modelo, sugiriendo un comportamiento en la adsorción más afín a los demás modelos aplicados.

Por otra parte, los valores obtenidos de afinidad sugieren diferentes relaciones entre cada biosorbente y el cromato. Comenzando con la afinidad más baja, que corresponde a la SMZ de 600 $\mu$ m con un  $b=0,07$ , este valor representa interacciones débiles entre ambas fases, a pesar de que este sustrato tiene la capacidad más alta obtenida, es decir que las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente se forman con mayor facilidad, sin embargo estos enlaces son débiles y pueden romperse y devolver el metal a la solución, haciendo inefectiva la remoción. Este caso también se presenta en los biosorbentes de naranja y SMZ de 300 $\mu$ m con valores bajos de  $b$  entre 0,4 y 0,5. El biosorbente de maracuyá presentó mayores valores para el parámetro que representa la afinidad adsorbato-adsorbente, con valores de  $b$  obtenidos entre 2 y 5 que indican una afinidad favorable, teniendo en cuenta que entre mayor sea el valor de  $n$  implica una interacción fuerte entre el biosorbente y el adsorbato [17]. Por último, el biosorbente de naranja

presenta la mayor afinidad con un valor  $b$  de 8,6 L/mg, a pesar de que no presenta una capacidad considerable. Los valores obtenidos sugieren fuertes interacciones entre el cromato y este adsorbente, factor que debe tenerse en cuenta ya que se impide que los iones metálicos enlazados regresen a la solución.

#### 4.2.2. MODELO FREUNDLICH

La aplicación de este modelo arrojó resultados distintos para cada biosorbente, sin embargo fue posible lograr un ajuste considerable para la totalidad de los mismos, la mayoría con coeficientes de correlación similares ( $R^2$ ) mayores a 0,9. Los valores de las variables obtenidos de este modelo para todos los biosorbentes elaborados se presentan en la tabla 26:

**Tabla 26. Valores de variables obtenidas para el modelo Freundlich**

Biosorbente	Granulometría	$K_f$ (mg/g)	n
Maracuyá	300 $\mu$ m	1,60	2,56
	600 $\mu$ m	1,89	4,98
Naranja	300 $\mu$ m	1,50	1,95
	600 $\mu$ m	2,96	3,87
C. Arroz natural	300 $\mu$ m	7,29E-02	0,58
	600 $\mu$ m	2,10E-02	0,45
C. Arroz tostada	300 $\mu$ m	89,49	0,57
	600 $\mu$ m	1,64	1,25
SMZ	300 $\mu$ m	1,37	2,45
	600 $\mu$ m	0,65	1,195

*Fuente: Autor*

Los valores más altos de  $R^2$  obtenidos pertenecen a la cascarilla de arroz natural de 600 $\mu$ m (0.99) a la SMZ de 300 $\mu$ m (0.98) y a la de 600 $\mu$ m (0.97). Estos valores al sugerir un ajuste a Freundlich indican que el comportamiento de adsorción de Cr (VI) se da por la ocupación de sitios activos de una superficie heterogénea, con cada sitio independiente, cada uno con una energía de adsorción diferente. Por otra parte, los biosorbentes que tienen un ajuste alto al modelo Langmuir y a Freundlich tienen un comportamiento de adsorción donde forma una monocapa del metal sobre la superficie, pero a su vez esta superficie es heterogénea y cada sitio activo tiene una intensidad y capacidad de adsorción distinta.

Las dos constantes de este modelo presentan valores distintos en cada caso. Para la contante de Freundlich ( $K_f$ ) que representa la capacidad de retención del metal del sólido, se encontraron valores muy bajos entre 0.02 y 0.07,

como es el caso de la cascarilla de arroz natural, material que tiene la capacidad más baja del modelo en el presente estudio. Los demás biosorbentes como la naranja, el maracuyá y la SMZ lograron obtener capacidades de retención entre 0.6 y 3, facilitando la formación de enlaces entre el metal y cada sitio activo de la superficie de sólido. El caso a resaltar en este modelo es el de la cascarilla de arroz tostada, la cual a pesar de tener el menor ajuste al modelo (0.89) obtuvo una capacidad considerablemente mayor de 89.5 mg/g. Esta facilidad de adsorción de la cascarilla de arroz puede corroborarse a través del alto valor de las pendientes de la isoterma de Freundlich de este material (figuras 34, 35, 38 y 39), con valores desde 1,70 hasta 2,2, estos valores se consideran altos al compararse con los valores de pendiente de los demás biosorbentes con este modelo, los cuales oscilan entre 0,2 y 0,9. La pendiente al ser alta indica una mayor saturación de todos los sitios activos. En general, los valores para la constante  $K_f$  fueron favorables indicando que todos los biosorbentes elaborados de este estudio tienen la capacidad de retener el metal utilizado en el experimento.

La segunda constante del modelo Freundlich ( $n$ ) que representa la afinidad entre el cromato y cada biosorbente igualmente presentó valores distintos en cada caso, es necesario tener en cuenta que si el valor de  $n$  se encuentra entre 1 y 10, quiere decir que el proceso de adsorción es favorable [23]. Los valores más bajos de  $n$  fueron obtenidos para la cascarilla de arroz natural con valores entre 0.4 y 0.6. Este biosorbente se ajusta al modelo Freundlich, sin embargo la intensidad de la adsorción es baja, al igual que la capacidad mencionada anteriormente, por tanto el comportamiento de adsorción de este material se da en una superficie heterogénea como lo describe el modelo, pero es un proceso poco efectivo. Por su parte, los biosorbentes de maracuyá, naranja y SMZ presentaron valores de  $n$  mayores a 1, describiendo enlaces fuertes entre cada uno y el metal, haciendo el proceso de adsorción favorable. Para esta constante el valor a resaltar es el de la cascarilla de arroz tostada de 300 $\mu$ m, la cual obtuvo una capacidad mayor a 80 mg/g pero una constante menor a 1. Esto indica que a pesar de la alta capacidad del sólido los enlaces son débiles, por tanto según este modelo se deben considerar como mejores alternativas los adsorbentes con mayor afinidad ( $n$ ) al metal.

#### **4.2.3. MODELO DUBININ-RADUSHKEVICH**

El modelo Dubinin-Radushkevich es especialmente aplicado a adsorbentes con superficies porosas y/o energéticamente heterogéneas, donde es posible conocer por medio de las constantes del mismo la energía promedio de

adsorción ( $E$ ), la intensidad ( $K_{DR}$ ) y la capacidad de retención del sólido ( $q_d$ ). Esta isoterma es más general que la de Langmuir debido a que esta desconsidera la suposición de una superficie homogénea y un potencial de adsorción constante [22], una ventaja adicional del modelo es que además permite conocer el tipo de adsorción en cada experimento, si es física, por intercambio iónico o química. Para la construcción de las isotermas y para la comprensión del modelo es necesario conocer la variable  $\mathcal{E}$  que representa el potencial de Polanyi mencionado en la tabla 6, esta variable es el trabajo requerido para remover una molécula del metal de la solución y llevarlo hasta la superficie del adsorbente independientemente de la temperatura [26]. A partir de esta variable y de la concentración del metal retenido por el biosorbente se procede a construir las isotermas de Dubinin-Radushkevich presentadas en los resultados (numeral 4.1). Los valores de sus variables obtenidos para los biosorbentes elaborados se presentan en la tabla 27:

**Tabla 27. Valores de variables obtenidos para el modelo Dubinin-Radushkevich**

Biosorbente	Granulometría	$K_{DR}$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$Q_d$ (mg/g)	ED (kJ/mol)
Maracuyá	300 $\mu$ m	2,58E-07	2.73	1392
	600 $\mu$ m	1,60E-07	2.55	1766
Naranja	300 $\mu$ m	3,58E-07	3.05	1181
	600 $\mu$ m	2,01E-08	2.92	4983
C. Arroz natural	300 $\mu$ m	7,7E-06	4.67	254
	600 $\mu$ m	6,494E-06	2.87	277
C. Arroz tostada	300 $\mu$ m	6,799E-08	16.34	2711
	600 $\mu$ m	1.629E-05	404.30	175
SMZ	300 $\mu$ m	3,38E-07	2.54	1223
	600 $\mu$ m	8,446E-07	2.63	769

*Fuente: Autor*

En cuanto al ajuste al modelo, los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos indican que todos los biosorbentes de 600 $\mu$ m lograron un ajuste favorable con valores desde 0,91 hasta 0.98. Este tamaño de partícula al ser mayor tiene una superficie más grande, heterogénea y porosa en algunos casos, adaptándose con más facilidad a este modelo. En cuanto a la granulometría de 300 $\mu$ m los biosorbentes de naranja y SMZ fueron los más ajustados, con coeficientes de correlación de 0,98 y 0,93 respectivamente.

La constante más importante de este modelo es la energía promedio de adsorción  $E$ , la cual permite conocer el tipo de adsorción en cada experimento, si es fisiosorción, si existe un intercambio iónico o si se da por quimiosorción. Para valores de  $E$  menores que 8 kJ/mol, se infiere que el proceso de biosadsorción es de naturaleza física en la que intervienen las fuerzas de interacción débiles electrostáticas de Van der Waals; valores entre

8 y 16 kJ/mol, indican que en el proceso de bioadsorción predomina el intercambio de iones y para valores de  $E$  superiores a 16kJ/mol, entonces se considera que la bioadsorción es de naturaleza química, predominando la formación de enlaces estables entre el adsorbente y los iones metálicos [25]. En los experimentos realizados, los valores de  $E$  obtenidos oscilan entre los 175 y los 4985kJ/mol, esto indica que todos los biosorbentes utilizados tienen un proceso de quimiosorción en donde los valores considerablemente altos de energía en cada proceso permiten la formación de enlaces químicos estables entre el adsorbente y el metal.

El parámetro  $q_d$  de este modelo, permite estimar la capacidad de retención de cromato sobre el biosorbente. Los valores encontrados para esta constante para los experimentos realizados oscilan entre los 2 y 3 mg/g, a excepción del biosorbente de cascarilla de arroz tostada de 300 $\mu$ m y la de 600 $\mu$ m, con 16,4 y 404 mg/g, respectivamente. Estos valores encontrados para  $q_d$  muestran un fenómeno de adsorción de alta estabilización, asimismo la cascarilla de arroz tostada presenta una capacidad y una energía promedio de adsorción sobre la superficie favorables para la remoción del metal estudiado.

Por otra parte, existen otros factores a tener en cuenta que influyen en la adsorción como los compuestos y grupos funcionales de cada sustrato. Cada tipo de biosorbente, según el sustrato utilizado, puede tener diferentes grupos funcionales y otros componentes en su superficie que permiten formar los enlaces químicos entre el mismo y el metal en solución. Según literatura consultada, la zeolita (clinoptilolita) contiene elementos como dióxido de silicio en más de un 70%, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de potasio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de magnesio [24], estos compuestos influyen en la adsorción del metal. Por otra parte, está comprobado que los elementos como la lignina, pectina y celulosa encontrados en la cáscara de naranja facilitan la adsorción con el biosorbente de este sustrato, además, en esta cáscara también se encuentran compuestos como carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre [27], estos compuestos también se encuentran en la cáscara de maracuyá, por tanto, el proceso de adsorción es similar con ambos biosorbentes

La cascarilla de arroz por su parte tiene en su estructura compuestos como silanoles (SiOH), grupos metilo debido a la presencia de lignina, compuestos de silicio, al igual que compuestos de carbono, especialmente en la cascarilla tostada, en ambos tipos de cascarilla se encuentran los mismos compuestos, la calcinación prácticamente no cambia la estructura de la cascarilla de arroz [22], además, predomina la presencia de celulosa y hemicelulosa.

## 5. CONCLUSIONES

Por medio de los resultados obtenidos en el presente proyecto es posible concluir que los biosorbentes naturales modificados son una excelente alternativa para la remoción de cromo hexavalente en agua, se logró una adsorción satisfactoria en todos los biosorbentes estudiados. Sin embargo, estos tienen diferentes capacidades de retención, afinidades o energía de adsorción entre sí, esto fue comprobado por medio de la aplicación de los modelos termodinámicos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich, a los cuales los datos lograron ajustarse satisfactoriamente en todos los casos a excepción de la cascarilla de arroz natural en el modelo Langmuir.

En el caso del modelo de Langmuir, el biosorbente que presentó una mayor capacidad de adsorción del cromato fue el de SMZ con una capacidad  $q_{m\acute{a}x}$  de 9,6 mg/g con la granulometría de 600 $\mu$ m, esta capacidad es relativamente alta comparada con los biosorbentes de maracuyá y naranja que tienen capacidades de retención entre 2 y 5 mg/g. En cuanto a la cascarilla de arroz a pesar de no lograr un ajuste de los datos a este modelo en el presente estudio, otros autores como *Vieira et al.* [22] lograron obtener capacidades de retención  $q_{m\acute{a}x}$  alrededor de 0,06 mmol/g y una afinidad  $b$  de 19 y 22 para la retención de cobre y plomo respectivamente. Esto indica que la cascarilla de arroz tanto natural como tostada sí puede ajustarse al modelo a pesar de que en el presente estudio la dispersión de los datos no permitió la construcción de esta isoterma. Los valores de afinidad  $b$  entre el adsorbato y el adsorbente de este modelo indican que el biosorbente de SMZ tiene presentas interacciones más débiles que los demás sustratos, con valores entre 0,07 y 0,5 L/mg, mientras que el biosorbente de maracuyá tiene una mayor afinidad por el cromato con valores de  $b$  entre 2 y 5 L/mg. El caso a resaltar en cuanto a afinidad es el de la naranja, que en la granulometría de 300 $\mu$ m presenta un valor de  $b$  de 0,45L/mg y en el de 600 $\mu$ m tiene un valor de  $b$  de 10,8 L/mg, esto puede deberse a que el tamaño de partícula mayor presenta un mayor desarrollo superficial, es decir, un mayor número de sitios activos disponibles por gramo de biosorbente. Este modelo permite concluir que a pesar de que los biosorbentes tienen capacidades relativamente bajas comparadas con otros estudios, (como *Hannachi et al* [24] con  $q_{m\acute{a}x} = 39,7$  mg/g para la adsorción de níquel con clinoptilolita o como *Dada et al* [23] con  $q_{m\acute{a}x} = 101$  mg/g para la adsorción de zinc con cascarilla de arroz modificada con ácido fosfórico) estos presentan afinidades buenas que indican una interacción favorable entre el cromato y cada uno de estos materiales, teniendo en cuenta que un valor de  $b$  entre 1 y 10 indica una adsorción favorable [17].

Para el modelo de Freundlich aplicado a todos los biosorbentes fue posible obtener resultados satisfactorios, la capacidad de retención del cromato que es representada por el parámetro  $K_f$  presentó valores normales entre 0,4mg/g y 5 mg/g para los biosorbentes de maracuyá, naranja, SMZ y cascarilla de arroz natural, sin embargo, cabe resaltar el valor de la capacidad de retención de cromato de la cascarilla de arroz tostada de 300 $\mu$ m tiene una capacidad de 89 mg/g, lo cual sugiere su excelente potencial para la remoción de este metal de las muestras preparadas. Otros estudios presentan valores similares de capacidades de adsorción con biosorbentes y metales pesados, como el de *Rajeev et al.* [28] con una capacidad  $K_f$  de 1,64 mg/g para la adsorción de hierro (II) con cáscara de nuez. En conclusión para este modelo, el ajuste de los todos datos obtenidos para todos los biosorbentes a este modelo indica que todos tienen una superficie energéticamente heterogénea con sitios activos que tienen capacidades de retención diferentes y con un buen desarrollo superficial, es decir una cantidad favorable de sitios activos por gramo de biosorbente, estos se ve reflejado por la gran capacidad de retención de todos estos sustratos.

Por otra parte, el modelo de Dubinin- Radushkevich es el modelo más utilizado conocer el comportamiento de la energía de adsorción, para este estudio fue posible ajustar todos los datos obtenidos a este modelo, esto indica que en todos los biosorbentes la superficie de adsorción es energéticamente heterogénea, además, en todos los casos la energía promedio de adsorción se encontró entre los 170 y los 5000kJ/mol, esto permite concluir que en ninguno de los casos la adsorción se da por medio de un proceso físico o de intercambio iónico, sino que las interacciones son de carácter químico [25]. El ajuste favorable a este modelo permite confirmar lo afirmado por el modelo de Freundlich que es la existencia de una superficie heterogénea en sitios activos.

En conclusión, todos los biosorbentes estudiados en el presente proyecto tienen una capacidad favorable para retener y eliminar de una fase líquida los iones de cromo hexavalente que se encuentren en la misma. Los biosorbentes más recomendables para la retención de este metal son los de cascarilla de arroz tostada, de maracuyá y de naranja, debido a sus buenas capacidades de retención y sus afinidades con el cromato. Sin embargo, es necesario tener en cuenta las ventajas y desventajas que trae el uso de biosorbentes para la retención de metales pesados, Según *Tejada Tovar et al* [1] las ventajas de utilizar biomasa inerte para el proceso de adsorción son que no es necesario el uso de nutrientes, no existen limitaciones metabólicas como en el caso de la biomasa viva y son procesos que toman

poco tiempo y son eficientes, además existe la posibilidad de recuperar el metal pesado adsorbido por medio de un proceso de desorción, permitiendo además reutilizar el biosorbente.

Entre las desventajas del uso de biosorbentes para la retención de metales pesados como el cromo hexavalente se encuentra la rápida saturación de los sitios activos de la superficie [1], por tanto, si la concentración del metal a retener es demasiado alta, no alcanzarán los sitios activos para hacer un tratamiento efectivo. La principal desventaja de este tratamiento alternativo es que si no se realiza una desorción del biosorbente o si no es reutilizado este se convierte en un residuo sólido potencialmente peligroso. A pesar de estas desventajas, es recomendable utilizar esta novedosa herramienta para remover metales pesados en aguas debido a su bajo costo y alta efectividad, teniendo en cuenta también que pueden utilizarse residuos vegetales que pueden aprovecharse, concluyendo así que con el presente estudio se ofrece un aporte a la investigación de estos biosorbentes para su posible uso industrial a futuro.

## **6. PERTINENCIA SOCIAL**

La ejecución del presente proyecto trae beneficios a nivel social como el aporte a la investigación sobre el uso de herramientas de la biotecnología como es el uso de biosorbentes. Al investigar y presentar resultados sobre la utilidad de los sustratos estudiados se recomiendan los mismos como una opción económica y eficaz para remover cromo hexavalente de aguas residuales. Además, la elaboración y uso de estos materiales permiten aplicar principios de la ecología industrial como la reutilización de los residuos vegetales, que al ser sobrantes de un proceso industrial ingresan a ser materia prima de otro, reduciendo la generación de residuos que no son aprovechados. Por otra parte, la presencia de cromo hexavalente en cuerpos de agua es una realidad que no ha sido lo suficientemente observada por los generadores de efluentes como empresas de curtiembres o cromado de metales ni por autoridades ambientales en el país, por su parte los generadores de estos efluentes en su mayoría no cuentan con los recursos necesarios para implementar plantas de tratamiento que eliminen estos iones metálicos, debido a su alto costo de instalación, operación y mantenimiento. Por tanto, el uso de biosorbentes al ser más económica puede ser la opción más utilizada a futuro para evitar el vertimiento de estas aguas con metales pesados a cuerpos de agua, evitando así para empresas que las utilicen posibles sanciones económicas y evitando la contaminación de los cuerpos de agua que reciben los efluentes de las mismas, el eliminar previamente los

iones metálicos con ayuda de biosorbentes. Los biosorbentes son una alternativa poco utilizada actualmente, sin embargo a futuro puede ofrecer grandes beneficios a la sociedad y al ambiente, reduciendo costos y evitando sanciones a nivel de industria, mientras que a nivel ambiental los cuerpos de agua son protegidos de la contaminación por metales, al igual que las personas expuestas a los mismos al consumir o utilizar aguas que han recibido vertimientos con cromo hexavalente.

## Bibliografía

- [1] C. Tejada Tovar, Á. Villabona Ortiz y L. Garcés Jaraba, «Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico,» *Tecno Lógicas*, vol. 18, nº 34, pp. 109-123, 2015.
- [2] A. Baysal, N. Ozbek y S. Akman, «INTECH,» 2013. [En línea]. Available: <http://www.intechopen.com/books/waste-water-treatment-technologies-and-recent-analytical-developments/determination-of-trace-metals-in-waste-water-and-their-removal-processes>.
- [3] J. A. Romero Rojas, Acuitratamiento por lagunas de estabilización, Bogotá: Departamento de publicaciones Escuela Colombiana de Ingeniería, 1994.
- [4] P. Lazo, «Determination of Cr(VI) in Environmental Samples Evaluating Cr (VI) Impact in a contaminated area,» *J Int Environmental Application & Science*, vol. 4, nº 207-213, p. 7, 2009.
- [5] A. Netzahuatl-Muñoz, M. Cristiani Urbina y E. Cristiani Urbina, «Estudio cinético de la remoción de cromo hexavalente y cromo total por la corteza de árbol de pirul,» *Revista cubana de química*, vol. XXII, nº 3, pp. 3-8, 2010.
- [6] K. P. Nickens, S. R. Patierno y S. Ceryak , «Chromium genotoxicity; A double-edged sword,» *Chemico-Biological Interactions*, vol. 188, pp. 276-288, 2010.
- [7] J. Kotás y Z. Stasicka, «Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation,» *Environmental Pollution*, vol. 107, pp. 263-283, 2000.
- [8] O. Abdi y M. Kazemi, «A review study of biosorption of heavy metals and comparisn between different biosorbents,» *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 6, pp. 1386-1399, 2015.
- [9] A. Rubio Clemente, E. L. Chica y G. A. Peñuela, «Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico,» *Ingeniería y competitividad*, vol. 16, nº 2, pp. 211-223, 2014.
- [10] J. Qin, Y. li, M. Feng, H. Li y C. Lin, «Fenton reagent reduces the level of arsenic in paddy rice grain,» *Geoderma*, vol. 307, pp. 73-80, 2017.
- [11] B. Saha y C. Orvig, «Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, pp. 2959-2972, 2010.
- [12] L. F. Sala, S. I. García, J. C. González, M. I. Frascaroli, S. Bellú, F. Mangiameli , P. Blanes, M. H. Mogetta, V. Andreu, A. M. Atria y J. M. Salas Peregrin, «Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho,» *Química y medio ambiente*, vol. 106, nº 2, pp. 114-120, 2010.
- [13] C. Nguyen, «Underlying mechanism of DR equation for adsorption in activated carbon». *Department of Chemical Engineering-University of Queensland*.

- [14] A. F. Chamorro y R. A. Sánchez Andica, «Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de Buenos Aires en el departamento del Cauca, Colombia,» *Revista de Ciencias*, pp. 145-160, 2012.
- [15] M. Litter, M. Armienta y S. Farías, IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, CYTED, 2009.
- [16] J. M. Parnis y K. B. Oldham, «Beyond the Beer-Lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 267, pp. 6-10, 2013.
- [17] N. T. Valbuena Gallego, «COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE ELIMINACION DE CROMO (VI) CONTENIDO EN AGUAS A NIVEL DE LABORATORIO A TRAVES DE LAS PROPIEDADES DE RESIDUOS PROVENIENTES DE UNA AGROINDUSTRIA POR MEDIO DE LA TECNICA DE BIOSORCION,» UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS, Bogotá D.C., 2016.
- [18] J. Liu, X. Cheng, Y. Zhang, X. Wang y Q. Zou, «Zeolite modification for adsorptive removal of nitrite from aqueous solutions,» *Microporus and Mesoporus Materials*, vol. 252, pp. 179-187, 2017.
- [19] J. C. Muñoz Carpio, «Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pretratada,» Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, 2007.
- [20] N. Eggs, S. Salvarezza, R. Azario, N. Fernández y M. d. C. García, «Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, nº 3, pp. 141-151, 2012.
- [21] C. T. López Farfán, «Especiación y determinación de cromo en agua potable mediante el análisis por inyección en flujo con microcolumna acoplada (FIA) y detección espectrofotométrica en el ultravioleta-visible (UV-Vis),» 2015.
- [22] M. Viera, A. de Almeida Nieto, M. Carlos da Silva, C. Nóbrega y A. Melo Filho, «Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, nº 03, pp. 619-633, 2012.
- [23] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya y O. DADA, «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,» *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, nº 1, pp. 38-45, 2012.
- [24] Y. Hannachi, A. Ghorbel, T. Lasram y T. Boubaker, «Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,» *Chemistry and Ecology*, vol. 28, nº 5, pp. 481-495, 2012.
- [25] A. Díaz-Puig, A. Guillarte-Gainza, A. Chaviano-Beitra y R. M. Pérez-Silva, «Bioadsorción de níquel en residuales de empresa minera por biomasa de *Phyllanthus Orbicularis*,» *Revista Científica de Tecnología Química*, vol. 37, nº 1, pp. 51-66, 2017.
- [26] F. Granados-Correa y J. Serrano-Gómez, «Removal of chromium hexavalent ions from aqueous solution by retention onto iron phosphate,» *Journal of the Chilean Chemical*

- Society*, vol. 55, nº 3, pp. 312-316, 2010.
- [27] M. Izquierdo, P. Marzal y N. Lens, «Effect of organic ligands of copper(II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents,» *Water Air Soil Pollution*, vol. 28, nº 5, pp. 1-15, 2013.
- [28] A. Rajeev Kaveeshwar, S. Kumar Ponnusamy, E. D. Revellame, D. D. Gang, M. E. Zappi y R. Subramaniam , «Pecan Shell based activated carbon for removal of iron (II) from fracking wastewater: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 114, pp. 107-122, 2018.
- [29] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès y M. Krimissa, «Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,» *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp. 249-275, 2007.
- [30] G. Tenorio Rivas, «Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna,» Editorial de la Universidad de Granada, 2006.
- [31] P. Nanta, K. Kasemwong y W. Skolpap, «Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 794-802, 2018.
- [32] B. S. Stromer, B. Woodbury y C. F. Williams, «Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models,» *Chemosphere*, vol. 193, pp. 912-920, 2018.
- [33] N. D. Hutson y R. T. Yang, «Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation,» vol. 3, pp. 189-195, 1997.