

EVALUACIÓN DEL VASTAGO DE PLATANO COMO MATERIAL ADSORBENTE  
EN LA REMOCIÓN DE MERCURIO  $Hg^{2+}$  PRESENTE EN SOLUCIONES  
ACUOSAS

**SHIRLEY YANINE MELENDEZ ARANDA Cód. 064062023**

Proyecto de Grado para optar al título de Ingeniero Ambiental

Director: Rafael Nikolay Agudelo Valencia

Bogotá  
Universidad Libre  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Ambiental  
2016

## **Declaratoria de originalidad**

“La presente propuesta de trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Ambiental de la Universidad Libre no ha sido aceptado o empleado para el otorgamiento de calificación alguna, ni de título, o grado diferente o adicional al actual. La propuesta de tesis es resultado de las investigaciones del autor (es), excepto donde se indican las fuentes de Información consultadas”.



**SHIRLEY YANINE MELENDEZ ARANDA**

Códigos: 064062023

## AGRADECIMIENTOS

*A mi madre y mi querida Tía*

*Infinitamente agradecida por su amor y apoyo incondicional*

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo de grado a:

Dios, por darme la oportunidad de cumplir mis objetivos y metas que me he propuesto hasta el presente, por llenarme de sabiduría, fortaleza, paciencia, optimismo y perseverancia. Así mismo por haber puesto en mi camino personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo académico.

A mi Tía Adriana Patricia Aranda Ayala quien hizo posible que este cumpliendo uno de mis sueños y su apoyo durante el transcurso de toda mi carrera.

A mi Mami que me presto su apoyo y me tuvo paciencia durante todo este largo proceso.

A toda mi familia que a pesar de la distancia siempre estuvo pendiente de mi bienestar y rendimiento académico.

A todas y cada una de las personas que de alguna u otra manera contribuyeron a que lograra este objetivo, que me permitió crecer intelectualmente y como ser humano.

Al Ingeniero Rafael Nikolay Agudelo Valencia por su constante apoyo y ayuda no solo durante el desarrollo del proyecto sino también como parte fundamental de mi desarrollo académico y personal.

A todos mis compañeros de estudio, profesores y tutores de la universidad libre que formaran junto conmigo una generación y que perdurara para siempre en nuestras memorias.

A todos y cada uno de ustedes les doy las gracias.

## TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS .....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
RESUMEN.....	10
INTRODUCCION .....	11
1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	12
2. JUSTIFICACIÓN .....	13
3. OBJETIVOS .....	15
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	15
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
4. ANTECEDENTES .....	16
5. MARCO TEORICO .....	20
5.1. Métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con mercurio .....	21
5.1.1. Evaporación .....	21
5.1.2 Floculación y coagulación.....	22
5.1.3 Electrocoagulación.....	22
5.1.4 Intercambio iónico .....	23
5.1.5 Ultrafiltración (UF) .....	23
5.1.6 Osmosis inversa RO.....	23
5.1.7 Electrodialisis .....	24
5.1.8 Nano-filtración.....	24
5.2 BIOADSORCIÓN DE METALES NO ESENCIALES .....	25
5.2.1 Mecanismos de biosorción .....	27
5.2.2 Factores que afectan la adsorción en fase líquida.....	27
5.2.3 Propiedades de textura del adsorbente .....	27
5.2.4 Tamaño de la partícula.....	28
5.2.5 Carga superficial y punto de carga cero (PCC) para el adsorbente .....	28
5.2.6 Sitios activos de los adsorbentes .....	29
5.2.7 pH de la solución .....	29

5.2.8 Temperatura.....	29
5.2.9 Concentración.....	30
5.2.10 Equilibrio para el proceso de adsorción en modo discontinuo (batch) .....	31
5.2.11 Isotermas de adsorción.....	31
5.2.12 Cinética de adsorción.....	33
5. MARCO CONCEPTUAL.....	36
6. MARCO LEGAL Y NORMATIVO .....	38
7. DISEÑO METODOLOGICO .....	40
7.1 Diseño experimental .....	40
7.1.1 Pre tratamiento de la muestra.....	42
7.1.2 Punto de carga cero (titulación de masas).....	42
7.1.3 Ensayos de adsorción .....	42
8. MATERIALES Y REACTIVOS .....	44
8.1 Preparación del material. ....	44
8.2 Ensayos de adsorción. ....	46
9. RESULTADOS Y DISCUSION .....	47
9.1 Caracterización del vástago de plátano dominico-Hartón. ....	47
9.1 Isotermas de adsorción .....	52
9.2 Cinética .....	53
10. CONCLUSIONES.....	55
11. RECOMENDACIONES .....	56
10. BIBLIOGRAFIA .....	57
ANEXOS.....	62

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Normas referentes al vertimiento de aguas residuales. ....	39
Tabla 2 Ensayos a realizar de acuerdo al diseño experimental. ....	43
Tabla 3 Propiedades textuales del plátano Dominico-Hartón [54]. ....	47
Tabla 4 Resultados del diseño experimental para la remoción de mercurio con el Bioadsorbente.....	48
Tabla 5 Tabla del ANOVA para los datos de % de remoción. ....	48
Tabla 6 Tabla del ANOVA para los datos de capacidad de adsorción.....	51
Tabla 7 Datos obtenidos para los modelos de Isotermas. ....	52
Tabla 8 Ecuaciones obtenidos para los modelos de isotermas. ....	53
Tabla 9 Valores de las constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos estudiados.....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo biogeoquímico del mercurio [30] .....	21
Figura 2 Representación del diseño experimental de tipo central compuesto, propuesto para el proyecto. ....	41
Figura 3 Instrumento de agua ultra pura ELGA PURELAB.....	44
Figura 4 Secuencia experimental del estudio de adsorción a) lavado y secado, b) material molido, c) material tamizado. ....	45
Figura 5 Equipo de Absorción Atómica PERKIN ELMER. ....	45
Figura 6 Agitación del material y muestra madre.....	46
Figura 7 Superficies de respuesta para la adsorción de mercurio con vástago de plátano. ....	49
Figura 8 Capacidad de respuesta para la adsorción de mercurio con vástago de plátano. ....	51



## TABLA DE ANEXOS

Anexo 1 Forma linealizada de la isoterma de Langmuir. ....	62
Anexo 2 Tendencia cinética del proceso, concentración vs Tiempo.....	62
Anexo 3 Forma linealizada de la cinética de pseudo segundo orden. ....	63

## RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el vástago de plátano dominico-Hartón como material adsorbente para la remoción de  $\text{Hg}^{2+}$  presente en soluciones acuosas, para lo cual se realizaron ensayos de adsorción en modo discontinuo (Batch). Empleando un diseño experimental de tipo central compuesto, se analizó el efecto de las variables; pH y concentración de sustrato ( $\text{Hg}^{2+}$ ) sobre la capacidad de adsorción y concentración remanente de  $\text{Hg}^{2+}$  en solución. Haciendo uso de la metodología de superficie de respuesta, se determinaron las condiciones más favorables para la biosorción, que para el estudio efectuado correspondieron a una concentración inicial de mercurio de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  y pH 6. El equilibrio del proceso fue analizado por medio de los modelos de isoterma de Freundlich y de Langmuir, siendo el modelo de Langmuir el que represento adecuadamente el equilibrio de la biosorción estudiada, para el cual la capacidad de adsorción en equilibrio presentó un valor de  $11.77 \text{ mg g}^{-1}$ . El análisis de la tendencia cinética dio como resultado que el proceso es descrito adecuadamente por el modelo cinético de pseudo segundo orden, para el cual el coeficiente cinético  $K_2$  presentó un valor de  $0.0039 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , con un coeficiente de correlación 0.9908, para los resultados experimentales.

Palabras Clave: Adsorción (adsorption), Cinética (kinetic), Remoción (removal), Isoterma (isotherm), Vástago de plátano (Scion of banana).

## INTRODUCCION

El agua es un recurso vital, razón por la que el hombre ha trazado caminos y establecido asentamientos cerca de las fuentes hídricas, facilitando disposición y mejorando su calidad. La sostenibilidad de las comunidades depende del abastecimiento de agua potable y del cumplimiento de estándares de calidad, además de tener un precio favorable lo cual hace que la economía sea un factor importante en el tratamiento de aguas [1].

Una de las mayores preocupaciones sobre la seguridad del agua es la presencia de contaminantes químicos, especialmente metales pesados [2], los cuáles no son biodegradables y tienden a acumularse en organismos vivos ocasionando varios desordenes biológicos, así como también, pueden causar efectos adversos para los humanos. La problemática relacionada con la presencia de metales no esenciales en el agua tiende a aumentar debido al incremento de industrialización y urbanización [3].

En Colombia, el mercurio es de gran interés debido a el hecho que algunas empresas emplean este metal dentro de sus procesos y por lo tanto existe la posibilidad de contar la presencia de este en los efluentes líquidos industriales, además, la extracción ilegal de minerales, específicamente extracción de oro, es una problemática de magnitud considerable en la nación. De acuerdo a lo anterior, resulta imprescindible contemplar tratamientos alternativos, que involucren materiales naturales renovables, económicos y efectivos a la hora de tratar las aguas contaminadas con mercurio, es por ello que el presente trabajo busca determinar la eficiencia del residuo vástago de plátano dominico-Hartón como potencial alternativo para la adsorción de  $Hg^{2+}$  [4]

## 1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La contaminación por mercurio en el ambiente es causada tanto por fuentes naturales como antrópicas. Las fuentes naturales incluyen la actividad volcánica y erosión de los sedimentos. En cuanto a las fuentes antrópicas se puede mencionar la minería, transporte y procesamiento de minerales; vertido de desechos industriales en los ríos y lagos, combustión de combustibles fósiles, el uso de mercurio en compuestos para el tratamiento de semillas en la agricultura, y el escape de fundiciones de metales entre otras [5].

La polución de las aguas con metales como el cobre (Cu), plomo (Pb), níquel (Ni), mercurio (Hg), cromo (Cr) y zinc (Zn), representa un problema que afronta la humanidad y que afecta la disponibilidad y aprovechamiento de los recursos hídricos. Los metales no esenciales se encuentran en las descargas de distintas industrias y afectan la calidad ecológica de los ecosistemas, así como a los seres vivos que hacen parte de los ecosistemas contaminados. Los metales pueden acumularse en la cadena alimenticia y generar distintas afectaciones a la salud como alteraciones en las funciones del sistema nervioso y traer consecuencias neurofisiológicas [6]. El Mercurio  $Hg^{2+}$ , es un metal extraordinariamente tóxico incluso a bajas concentraciones y puede causar daños neurológicos y fisiológicos graves; particularmente en el desarrollo de los fetos y en los niños [7].

En general, los tratamientos utilizados en la remoción del mercurio presente en los efluentes industriales, son costosos, debido a sus altos requerimientos energéticos e insumos y el manejo de subproductos del tratamiento, además, cuando el mercurio en el vertimiento se encuentra en concentraciones muy bajas, algunos métodos son poco eficientes y se requiere de tratamientos más costosos aún. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, se plantea la realización del presente proyecto, en el cual, se desea emplear la biosorción como técnica para controlar las descargas de mercurio a las fuentes de aguas superficial y subterránea.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Las principales técnicas utilizadas para extraer los iones metálicos presentes en las aguas residuales son la precipitación química, intercambio iónico, filtración con membrana, métodos electrolíticos, ósmosis inversa, y adsorción [8]. Entre los métodos mencionados anteriormente, se destaca la adsorción, esta constituye un método eficiente, en el cual se pueden emplear materiales muy baratos como adsorbentes. Debido a su bajo costo inicial, sencillez de diseño y facilidad de operación, algunos investigadores han evaluado distintos tipos de materiales alternativos para su uso como adsorbentes, entre ellos algunos residuos industriales, residuos agrícolas y biomasa [9].

Debido al incremento en la generación de aguas residuales industriales, la ciencia se ha visto obligada a buscar alternativas para controlar, minimizar o eliminar la contaminación. El tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales no esenciales, ha sido objeto de múltiples investigaciones, muchas de ellas relacionadas con la aplicación de adsorbentes de bajo costo, utilizando para ello materiales de desecho agroindustriales y residuos orgánicos municipales. El uso de materiales de desecho presenta varias ventajas, especialmente al hacer uso de materiales alternativos de bajo costo y que provienen de fuentes renovables [10].

Entre los diferentes materiales de desechos evaluados para la retención de metales presentes en soluciones acuosas se encuentra la turba tropical, usada en la biosorción de Cr(III), este material presentó una capacidad máxima de adsorción de  $4.9 \text{ mg g}^{-1}$  [11]; cáscaras de avellana y almendra con las cuales se obtuvo una máxima adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  de  $28.18 \text{ mg g}^{-1}$  [12], residuos de madera (roble, mango, álamo, arce, pino, nuez) con los que se consiguió una capacidad máxima de adsorción de  $8 \text{ mg g}^{-1}$  para el tratamiento de una gran variedad de metales pesados [13], aserrín para remover Cr(VI) lográndose una máxima adsorción de  $41.5 \text{ mg g}^{-1}$  [14].

En este estudio se evaluó la adsorción como alternativa para la remoción de Mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) presente en soluciones acuosas, para este propósito se empleó el vástago de plátano dominico-Hartón como material biosorbente, el cual fue seleccionado por ser un material de desecho agrícola que se produce en abundante cantidad en la zona bananera de Urabá y otras partes del territorio nacional. El material se utilizó seco y constituyó el biosorbente al cual se evaluó su máxima capacidad de adsorción y tendencia cinética durante la operación. El vástago de plátano presenta 92,5 % de humedad [15], razón por la cual será previamente secado y molido. Los ensayos se realizaron en modo Batch, con soluciones acuosas que contenían una concentración de mercurio conocida.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el vástago de plátano como material adsorbente en la remoción de mercurio  $\text{Hg}^{2+}$  presente en solución acuosa.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Determinar el efecto del pH y la concentración de mercurio en solución, sobre la remoción de  $\text{Hg}^{2+}$  en solución acuosa empleando vástago de plátano como material adsorbente.

Analizar el equilibrio y la cinética para la adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  en solución acuosa sobre vástago de plátano.

#### 4. ANTECEDENTES

El mercurio es un metal no esencial que puede ocasionar serias consecuencias a la salud de los seres vivos, entre ellas síntomas como irritabilidad, nerviosismo, cambios en la visión y el oído, así como también problemas en la memoria [16]. La presencia de mercurio  $Hg^{2+}$  en el ambiente presenta diferentes causas, entre ellas, actividades industriales que generan residuos tanto sólidos, líquidos o también gaseoso que contienen contaminantes de diversos tipos y grado de peligrosidad, incluido el mercurio.

Los metales pesados o no esenciales en las aguas residuales, generalmente son procedentes de algunos efluentes como los generados en la fabricación de bactericidas, pintura, actividades mineras, industrias de aleación, entre otros ejemplos. Los iones metálicos como el mercurio, son peligrosos para el medio ambiente. Su presencia en el ecosistema acuático plantea riesgos para la salud humana y causa efectos nocivos al organismo de peces, siendo esta la manera en la cual el mercurio puede ingresar en la cadena trófica debido a que este metal tiende a acumularse en los organismos vivos, especialmente en tejido adiposo [17].

El mayor efecto negativo de la contaminación ambiental por mercurio se produce a nivel acuático, debido a que este metal, se transforma a su forma orgánica conocida como metilmercurio (toxina muy potente para los seres vivos). En los grandes peces marinos la acumulación de mercurio puede superar 500 veces la concentración en agua [18]. A nivel internacional tanto la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos) como la FSA (Agencia de Alimentación Británica), han recomendado limitar el consumo de atún en lata en mujeres gestantes por su contenido en mercurio [19].



La utilización del mercurio en la extracción del oro en el norte de Colombia constituye un verdadero riesgo ambiental y de salud para todos. La Universidad de Cartagena, ha sido pionera en caracterizar la extensión de este singular problema, y desde hace varios años realiza investigaciones tendientes a evaluar el impacto de la contaminación de los recursos naturales con mercurio, con el fin de contrarrestar y disminuir el acelerado deterioro del medio ambiente, en especial de los recursos naturales renovables [20].

Cabe aclarar que el mercurio presenta también efectos adversos para los ecosistemas, lo cual hace que este contaminante deba ser tratado con especial interés, más aún, si se tienen en cuenta los lineamientos de la Ley 1658 del 15 de julio de 2013, los cuales son claros y señalan que se debe reducir y eliminar de manera segura y sostenible, el uso de mercurio en las diferentes actividades industriales del país. Para el control de la liberación de mercurio existen múltiples técnicas, entre las cuales se incluyen, la micro filtración, la osmosis inversa, el intercambio iónico y la adsorción.

Una variación al proceso de adsorción es el que se conoce como biosorción, el cual se emplean materiales de desecho agrícola o material bacteriano residual para realizar la adsorción de los contaminantes, la biosorción puede ser considerada como alternativa de tratamiento “limpia”, haciéndose cada día objeto de mayor interés. Se han realizado diversas investigaciones para probar distintos biosorbentes y para tratar efluentes con diferentes metales, encontrándose que la biosorción ofrece distintas ventajas, entre estas se pueden mencionar el bajo costo del material adsorbente, disponibilidad, rentabilidad, facilidad de operación y eficiencia en la depuración de vertimientos [21]. Contribuyendo a la reducción de los impactos ambientales generados por los vertimientos que contiene mercurio, y así mismo conllevando a la preservación del medio ambiente [22].

Muchas de las investigaciones realizadas han sido enfocadas a la remoción de metales no esenciales presentes en el agua. La revisión que se presenta a continuación tiene por objeto mostrar algunas de las investigaciones, específicamente en el campo de la remoción de metales por medio de procesos de adsorción.

El uso potencial de las microalgas conocida como *Chlamydomonas reinhardtii* en la biosorción / desorción, se investigó la capacidad que tiene este tipo de biomasa para remover iones de  $Hg^{+2}$  encontrándose que presenta una capacidad máxima de biosorción entre 28.9 y 79.7  $mg\ g^{-1}$  a 25 °C y a pH 6. El equilibrio del sistema fue analizado por medio de las isothermas de Langmuir y Freundlich, encontrándose que el equilibrio presenta un mejor ajuste al modelo de isoterma propuesto por Langmuir. La cinética del proceso de adsorción se ajustó a un modelo de pseudo-segundo orden [23].

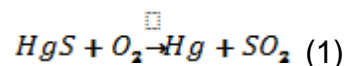
La Biosorción sobre piel o cascara de naranja modificada químicamente con hidróxido de sodio y cloruro de calcio fue el objeto de otra investigación. En esta se evaluaron los efectos de la temperatura, tiempo de contacto, concentración inicial de iones metálicos y pH sobre la biosorción de iones de Cu (II). Los resultados de la investigación mostraron que el proceso de biosorción de Cu (II) sobre cáscara de naranja tratada químicamente es de tipo exotérmico. El equilibrio de la operación fue descrito por el modelo de isoterma de Langmuir, encontrándose una máxima capacidad de biosorción ( $q_m$ ) de 72,73  $mg\ g^{-1}$  y el comportamiento o tendencia cinética fue descrito con precisión a través del modelo de pseudo-segundo. Una vez el biosorbente fue saturado, fue regenerado y nuevamente utilizado en ensayos de adsorción. La regeneración del biosorbente se realizó con HCl, el biosorbente preparado pudo ser utilizado por cinco ciclos de regeneración antes de ser desechado por perder en gran medida su capacidad de adsorción [24].

Otro estudio se encaminó a evaluar la cinética de adsorción e isothermas de adsorción, empleando como material adsorbente, cascos de alforfón, el estudio fue realizado en la región de Shandong, China. Los resultados revelaron que la cinética de adsorción se ajustó a un modelo de pseudo-segundo orden. En este estudio se demostró que la capacidad máxima de adsorción para Hg empleando el casco de alforfón, pudiese llegar a  $244 \text{ mg g}^{-1}$  a una temperatura de  $35^\circ \text{C}$ , y que el equilibrio de la biosorción es descrito con precisión a través del modelo de isoterma de Langmuir [25].

En el presente proyecto se desea evaluar el uso de un material residual de la industria agrícola como lo es el “*vástago de plátano*”. En el cultivo de plátano, la planta representa aproximadamente el 70 % del total de los residuos sólidos generados [26], el tallo de la planta es lo que se conoce como vástago y fue el material empleado como adsorbente para la retención o remoción del mercurio presente en soluciones acuosas. En Colombia, la contaminación con mercurio es de gran interés debido que es originada por la explotación artesanal del oro [27] razón por la que resulta imprescindible contemplar alternativas para el tratamiento de efluentes que contengan este elemento, preferiblemente empleando insumos de origen o fuente natural, renovable y económica.

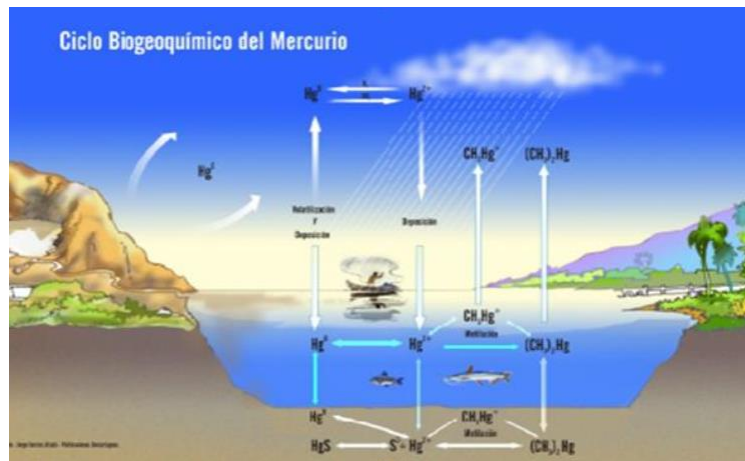
## 5. MARCO TEORICO

El mercurio se encuentra libre en la naturaleza en pequeñas cantidades, principalmente en forma del mineral de cinabrio (HgS), de color rojo, del cual se extrae por tostación en contacto con el aire:



El mercurio es el único metal que a temperatura ambiente se presenta en estado líquido. Es de color plateado brillante y el más denso de los elementos químicos. Sus propiedades no son siempre metálicas. No es un buen conductor del calor, ni de la electricidad, pero su movilidad le hace útil en contactos eléctricos y su considerable y uniforme dilatación le hace apropiado para su uso en termómetros y barómetros.

Los vapores de mercurio son muy tóxicos, e incluso en estado líquido debe evitarse una exposición prolongada. El mercurio, presenta dos estados de oxidación +1 y +2, las lámparas de vapor de mercurio son una de las fuentes más importantes de radiación visible y ultravioleta [28]. Su peligro inminente radica en la forma en que su ciclo global puede alterarse debido a otras emisiones producidas por el hombre. En la figura 1, se presenta de manera resumida el ciclo del mercurio y la forma como ocurre el intercambio de especies mercuriales de acuerdo al medio en que se encuentran (aire, agua, suelo) [29].



**Figura 1** Ciclo biogeoquímico del mercurio [30]

El cambio de la especie inorgánica ( $\text{Hg}^{2+}$ ) a las formas metiladas, es decir, metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) y dimetilmercurio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), constituye el primer paso en los procesos de bioacumulación. La metilación es realizada principalmente en los sedimentos de las aguas oceánicas y cuerpos de aguas continentales.

## 5.1. Métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con mercurio

Varios métodos para la purificación y reciclado de agua residual se han desarrollado y utilizado a través del tiempo, algunos de estos se han clasificado sobre la base de principios físicos, químicos, eléctricos, térmicos y biológicos. A continuación se dará una breve descripción de algunos métodos para el tratamiento de aguas residuales [31].

### 5.1.1. Evaporación

La evaporación es un proceso físico que consiste en el paso lento y gradual de un estado líquido al estado gaseoso, con lo cual se concentra el metal y se recupera

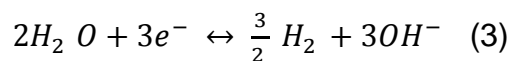
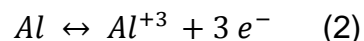
posteriormente, proporciona recuperación parcial o total de los metales. Esta aplicación se utiliza en una amplia variedad de efluentes industriales [31].

### 5.1.2 Floculación y coagulación

Puede definirse como un proceso unitario, usado para causar coalescencia o agregación de material suspendido no sedimentable en aguas residuales; este proceso reduce las fuerzas repelentes existentes entre partículas coloidales para formar partículas mayores con mejores propiedades para sedimentación, para lo cual se adicionan sustancias químicas al agua, permitiendo la formación de un *floc* (partículas aglomeradas) fácilmente sedimentable. El coagulante de mayor uso industrial es el sulfato de aluminio [31].

### 5.1.3 Electrocoagulación

La electrocoagulación se realiza por medio de una corriente eléctrica, que produce la neutralización (desestabilización) de partículas presentes en el agua; la materia desestabilizada se agrega para formar partículas de mayor peso, lo que hace más fácil su eliminación por cualquier método de separación, este método ocurre especialmente con la siguiente reacción [31].



Lo cual indica la reacción de electrodos en el agua residual, para formar hidróxido de aluminio ( $Al(OH)_3$ ). Los iones hidroxilo que se producen en el cátodo aumentan el pH en el electrolito de fase líquida incurriendo a la co-precipitación de los metales en la forma de sus correspondientes hidróxidos de aguas residuales.

#### **5.1.4 Intercambio iónico**

Es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una solución de electrolito y un complejo, Se utiliza para desionizar, desinfectar o limpiar las macromoléculas de agua, pero principalmente para el ablandamiento de aguas.

Algunos intercambiadores pueden ser zeolita, arcilla, humus del suelo, y resinas orgánicas producidas sintéticamente. Las resinas orgánicas sintéticas se utilizan con frecuencia debido a que sus características, se pueden adaptar para aplicaciones específicas. También hay intercambiadores anfóteros que son capaces de intercambiar cationes y aniones simultáneamente [31].

#### **5.1.5 Ultrafiltración (UF)**

Es un tipo de filtración por membrana en la que la presión hidrostática obliga a un líquido a pasar a través de una membrana semi-permeable. El tamaño de los poros de las membranas varía entre 0.001 a 0.02 micras y puede procesar aguas con concentración de sólidos relativamente importantes. Este proceso de separación se utiliza en la industria para purificar y concentrar soluciones especialmente proteínas y metales, este proceso se utiliza como una etapa de pre-tratamiento a la osmosis inversa o como un proceso independiente [31].

#### **5.1.6 Osmosis inversa RO**

Es el método más efectivo en la eliminación de 90-99% de todos los contaminantes presentes en un agua residual. La estructura de poros de las membranas de osmosis inversa es mucho más estrecha que las membranas de UF ya que estas son capaces de rechazar prácticamente todas las partículas, bacterias, y compuestos orgánicos de peso moléculas > 300 Da. En los sistemas de purificación de agua, la presión hidráulica se aplica a la solución concentrada

para contrarrestar la presión osmótica, impulsado a partir de la solución concentrada que recoge aguas debajo de la membrana [31].

### **5.1.7 Electrodiálisis**

Es un proceso de separación por membranas en el que estas son selectivas y dejan pasar los iones pero no el agua. La solución salina se sitúa entre un par de membranas, aniónicas y catiónicas, a través del cual fluyen los iones bajo el campo eléctrico de una corriente directa, con el cual el agua queda parcialmente desalinizada. Su principal aplicación está en las aguas salobres de hasta unos 7.000 ppm de salinidad, pero su mayor competitividad está por debajo de los 2.000 ppm sin embargo el proceso solo produce agua de unos 500 ppm de salinidad remanente y por su constitución no elimina las impurezas no iónicas [26].

Dentro de una unidad de electrodiálisis, las soluciones están separados por membranas de intercambio aniónicas dispuestas alternativamente unos permeables solo para aniones, y otros solamente para los cationes. Por esto, se forman dos tipos de compartimentos, para distinguir el tipo de membrana hacia el cátodo [32].

### **5.1.8 Nano-filtración**

Es un proceso relacionado con la presión durante el cual ocurre una separación basada en el tamaño molecular, esta técnica es aplicada principalmente para la eliminación de sustancias orgánicas tales como microcontaminantes e iones multivalentes, impidiendo a su vez sales univalentes. En la actualidad no existe un proceso único capaz de realizar un tratamiento adecuado, debido a la naturaleza compleja de los efluentes. En la práctica, una combinación de diferentes procesos a menudo se utiliza para lograr la calidad del agua mejor aceptada en forma más económica. Por eso la adsorción en fase líquida es uno de los métodos más convencionales para la eliminación de metales presente en aguas residuales,



debido a que cumple con los parámetros y diseño de operación adecuada para producir un agua con condiciones de calidad óptimas. Este proceso ofrece una alternativa atractiva, especialmente si el sorbente es barato y no requiere de un pre-tratamiento adicional paso antes de su aplicación [32].

## **5.2 BIOADSORCIÓN DE METALES NO ESENCIALES**

La adsorción es un proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidos en la superficie de una fase opuesta, como resultado se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida. La cantidad de material adsorbido depende de las tasas de adsorción y desorción de la sustancia y del punto en el cual se alcance el equilibrio entre ambas, cuanto mayor sea la adsorción y menor sea la desorción, se halla mayor cantidad de material adsorbido en equilibrio.

El término biosorción se refiere a un proceso de control ambiental el cual consiste en la retención de contaminantes con base en ciertos tipo de biomasa viva o muerta, a través de fenómenos físicos como adsorción, intercambio iónico o procesos metabólicos, por lo que puede ser un método preciso y selectivo, que requiere de poco tiempo para el tratamiento; además este proceso resulta ser altamente efectivo para la eliminación de especies metálicas, involucrando una fase solida (biosorbente) y una fase liquida (solvente) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato), ya que el biosorbente tiene gran afinidad para retener iones a través de diferentes mecanismos. La cantidad biosorbida de una determinada especie depende no solo de la composición del biosorbente sino también de la especie química que se quiere remover y de su concentración en la solución [33].

En la superficie de los sólidos, hay un desequilibrio de fuerzas de atracción que son responsables de la adsorción. En los casos en que la adsorción es debido a fuerzas débiles de Van der Waals, esto implica el uso de materiales biológicos que forman complejos con los iones metálicos por medio de ligando o grupos funcionales. El uso de biosorbentes provenientes de desechos agrícolas lignocelulósicos, resulta ser un enfoque constructivo, puesto que son materiales con propiedades adsorbentes a las que se les puede realizar modificaciones con el fin de potencializar su uso [34].

La biosorción de iones de metales pesados se ve afectada por muchos factores experimentales, tales como el pH ya que la posibilidad de extracción del metal se da según la especie química de biosorción, la remoción de algunos metales aumenta cuando se incrementa el pH (3 a 5) y un pH óptimo es el que corresponde a la retención máxima del metal, para un tiempo determinado, la concentración de biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención. Cuando la concentración de ion metálico se incrementa, el porcentaje del metal retenido se reduce [35] y la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). La adsorción es un proceso exotérmico y se produce, por tanto, de manera espontánea, si el adsorbente no se encuentra saturado.

La variabilidad de estos factores en las aguas residuales reales hace que sea necesario conocer la forma en que influyen en el rendimiento de biosorción. Como consecuencia de las posibles interacciones múltiples, la comprensión de los fenómenos de biosorción es muy compleja y requiere estudio tanto de la química de la solución y los mecanismos de la absorción de metales.

### **5.2.1 Mecanismos de biosorción**

En la superficie de los sólidos, se presenta un desequilibrio de fuerzas de atracción que son responsables de la adsorción. En los casos en que la adsorción es debido a fuerzas débiles de Van der Waals, se le puede llamar adsorción física llevando a cabo una atracción entre los iones metálicos en solución y los grupos funcionales presentes en el material adsorbente [36]. Por otro lado, puede haber una unión química entre el adsorbente y la molécula de adsorbato y tal tipo de adsorción se conoce como quimisorción dado que las moléculas adsorbidas están unidas a la superficie por enlaces de valencia, que por lo general ocupa ciertos sitios de adsorción en la superficie formando una monocapa de adsorción, es este caso cuando el adsorbente se agita con la sustancia contaminante establece un equilibrio después de pasado un determinado tiempo [37].

### **5.2.2 Factores que afectan la adsorción en fase líquida**

Debido a que la remoción de metales contaminantes por acción de biomasa se da por diferentes procesos de biosorción, este proceso se ve afectado por varios factores físicos y químicos. Dentro de los cuales se encuentra [38], las propiedades de textura del adsorbente: tales como área superficial y diámetro promedio de los poros; propiedades fisicoquímicas del adsorbente como la carga superficial, concentración y tipos de sitios activos. Características químicas y físicas del sorbente; destacando la solubilidad, tamaño de la molécula y concentración del adsorbato en la solución. Características de la fase líquida; como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad [38].

### **5.2.3 Propiedades de textura del adsorbente**

Teniendo en cuenta que la adsorción es un fenómeno superficial, es importante que los adsorbentes sólidos tengan un área considerable de contacto por unidad de masa del adsorbente, debido a esto, la única manera de lograr esto es que el

material sea poroso, cumpliendo con las propiedades e textura, las cuales incluye área superficial específica y diámetro promedio [39]. El área específica de un material adsorbente corresponde al área interna de los poros y al área externa de las partículas del adsorbente, por lo tanto un área de superficie específica grande es preferible para proporcionar gran capacidad de adsorción, pero la creación de un área de superficie interna grande limita el número de pequeños poros entre las superficie de adsorción [40].

#### **5.2.4 Tamaño de la partícula**

El tamaño de la partícula del adsorbente normalmente no afecta la capacidad de adsorción de un sorbente en fase líquida, a menos que la disponibilidad y accesibilidad de los poros sea función del tamaño de la partícula. Como sugerencia un buen sólido debe tener una combinación de las dos gamas de poro: la gama de micro poros y la gama de macro poros. Dentro de la clasificación se recomienda por la IUPAC lo siguiente:

Micro poros  $d < 2 \text{ nm}$

Macro poros  $d > 50 \text{ nm}$

Esta aplicación es arbitraria y se ha desarrollado sobre la base de la adsorción de nitrógeno a su punto de ebullición normal en una amplia gama de sólidos porosos [41].

#### **5.2.5 Carga superficial y punto de carga cero (PCC) para el adsorbente**

Al contactar un adsorbente sólido de cualquier tipo con una solución acuosa se genera una carga en la superficie del adsorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La carga cero está en función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y del pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información muy importante, para explicar el mecanismo y adsorción de iones. El

análisis de carga superficial y punto de carga cero del material, permite evaluar el comportamiento que tiene el biosorbente en un medio ácido y básico [42].

Las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  retenidos sobre la superficie son iguales en el PCC y por lo tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera la carga superficial de material es positiva para valores de pH mayores al PCC. El punto de carga cero de sorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos [43].

### **5.2.6 Sitios activos de los adsorbentes**

En solución acuosa las características de la superficie del adsorbente dependen de las interacciones entre los complejos superficiales y el agua, según el pH de la solución, unos grupos funcionales de la superficie ceden protones y otros los aceptan. Los grupos que ceden se conocen como sitios ácidos, y los que reciben, como básicos [44].

### **5.2.7 pH de la solución**

La capacidad de adsorción de un adsorbente en solución acuosa depende principalmente del pH de la solución ya que la posibilidad de extracción del metal se da según la especie química de biosorción, la remoción de algunos metales aumenta cuando se incrementa el pH (de 3 a 5) y un pH óptimo es el que corresponde a la retención máxima del metal, para un tiempo determinado, lo cual se facilita en soluciones ácidas. Cuando el pH se incrementa por encima del valor óptimo, la eficiencia de la biomasa decrece a valores bajos de pH, compitiendo los cationes y protones por los mismos sitios de intercambio en las paredes celulares, dando como resultado una menor captación del metal [45].

### **5.2.8 Temperatura**

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). La adsorción es un proceso exotérmico y se produce, por tanto, de manera espontánea, si el adsorbente no se encuentra saturado. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se puede liberar. El efecto de la temperatura para cada clase de sitio puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del metal. Para la mayoría de los metales el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del sorbente. Normalmente, la capacidad de adsorción de un adsorbente disminuye aumentando la temperatura. Esto significa que el equilibrio de adsorción se favorece al disminuir la temperatura [46].

### **5.2.9 Concentración**

Para determinar la efectividad de un material adsorbente hay que conocer cuál es la cantidad máxima de metal que puede adsorber. Los materiales establecen diferentes equilibrios de extracción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal. Idealmente los modelos teóricos que se utilizan para describir los resultados experimentales deben ser capaces de predecir los procesos de biosorción a bajas y altas concentraciones, además de permitir una interpretación física del mecanismo de biosorción.

Se ha reportado que la eficiencia del metal removido es mayor a concentraciones bajas del metal en solución. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en la superficie externa del biosorbente es el principal mecanismo de retención. Cuando la concentración de ion metálico se incrementa, el porcentaje del metal retenido se reduce [46].

### **5.2.10 Equilibrio para el proceso de adsorción en modo discontinuo (batch)**

La adsorción es una operación en la cual se pone en contacto un sólido y un líquido, después de cierto tiempo de contacto alcanza un equilibrio solido-liquido. Esta operación puede ser hecha en, modo discontinuo, semicontinuo o continuo. La relación apropiada entre la solución y la fase solida puede ser llevada en recipientes de agitación, donde el adsorbente se pone en contacto con disolución que contiene la sustancia a remover, con un grado de agitación tal que asegure homogeneidad y buena transferencia de materia entre la fase sólida y líquida [47]. Una vez que la sustancia es retenida por el biosorbente, este ha de ser retenido mediante un sistema de separación solido líquido, lo que puede ser una desventaja para este tipo de proceso. En este proyecto la obtención de la isoterma de adsorción a temperatura ambiente y la cinética del proceso fueron realizados mediante pruebas de tipo batch en las que se controla la concentración y velocidad de agitación [48].

### **5.2.11 Isotermas de adsorción**

Se define como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. Las isotermas de adsorción se caracterizan por ciertas constantes, Proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente, que es el parámetro más importante para el sistema de adsorción. Existen varias ecuaciones que describen el equilibrio y las más comunes de éstas son las de Langmuir y Freundlich.

Para obtener la isoterma de un determinado adsorbato se realiza experimentos en los cuales la solución de concentración ( $C_0$ ) conocida se (pone en contacto con distinta masa de biosorbente). Después de la adsorción se mide la concentración

de la solución filtrada ( $C_e$ ), y la diferencia de concentraciones es la cantidad de sustancia disuelta que ha sido adsorbida por el material. Esta diferencia se divide entre la cantidad del adsorbente utilizado y la relación obtenida representa la capacidad de intercambio en el equilibrio ( $q_e$ ), la cual se grafica contra la concentración de equilibrio ( $C_e$ ), que es la concentración (ideal) del adsorbato a la cual en teoría se detiene el proceso de adsorción [49].

La ecuación general de la formulación matemática de la isoterma de Langmuir es la que aparece a continuación:

$$q_e = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + (b * C_e)} \quad (4)$$

En la ecuación anterior,  $C_e$  representa la concentración de equilibrio del metal que permanece en la solución ( $\text{mg l}^{-1}$ );  $q_e$ , la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio y  $q_{max}$  y  $b$ , son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y la energía de adsorción ( $\text{l mg}^{-1}$ ), respectivamente [49]. La forma linealizada de la isoterma de Langmuir se emplea para determinar los valores de las constantes  $q_{max}$  y  $b$ , la isoterma en su forma linealizada es la siguiente.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * b} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (5)$$

Las variables ya fueron definidas, cabe aclarar que esta ecuación se emplea para determinar si los resultados experimentales se ajustan a este tipo de isoterma, y a la vez para determinar las dos constantes que hacen parte de la expresión general de la isoterma.

El modelo de isoterma anterior, es aplicado a la adsorción de especies en materiales micro poroso, donde se idealiza la superficie al considerarla una serie



de centros activos capaces de adsorber una sola molécula todos con la misma posibilidad de llegada. Se desarrolló principalmente para representar una superficie ideal, su funcionamiento depende de la atracción entre el soluto y la superficie del adsorbente, se fundamenta en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de van der Waals) y en su aplicación se asume, que la adsorción ocurre en sitios activos idénticos de la superficie del adsorbente y por otro, que una vez el soluto ocupa un lugar, no puede ocurrir otra adsorción en este mismo sitio (adsorción en monocapa) o isoterma de Langmuir.

Con respecto al otro modelo de isoterma que servirá para el análisis de los resultados de este proyecto, se menciona la isoterma de Freundlich, el cual en su forma linealizada, presenta la siguiente forma.

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_f) + (n * \text{Log}(C_e)) \quad (6)$$

Dónde n es la constante de Freundlich, y  $K_f$  es el coeficiente de adsorción, q es el peso adsorbido por unidad de peso del adsorbente y  $C_e$  es la concentración de equilibrio del metal en el fluido [39]. Este modelo supone que la superficie del sorbente es heterogéneo y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, ocupando las de mayor afinidad y luego el resto. El modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis: no hay quimisorción y no hay interacción entre moléculas.

### **5.2.12 Cinética de adsorción**

La cinética describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de este, en la interface sólido – líquido, además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve

del efluente tratado. La tendencia cinética de un proceso se determina por experimentación.

Los resultados de los ensayos fueron analizados para determinar a qué modelo de isoterma se ajustan, dando lugar a una mejor comprensión del fenómeno. Generalmente en los procesos de adsorción, por ser procesos heterogéneos, los modelos cinéticos para procesos homogéneos como lo son los modelos de primer y segundo orden, no son necesariamente la mejor aproximación a la tendencia cinética. Para la adsorción, es muy común que los modelos que mejor describen la tendencia cinética del proceso sean aproximados de acuerdo al número de lugares vacíos en la superficie del material, los modelos más utilizados son los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. El modelo de pseudo primer orden [50], se define por medio de la ecuación que aparece a continuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (7)$$

En la expresión anterior,  $q_e$  y  $q_t$ , corresponden a la capacidad de adsorción en el equilibrio y en el tiempo, y  $K$ , es la constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ ). La solución de la anterior ecuación diferencial y la manipulación algebraica de la solución analítica, permiten determinar los valores de  $q_e$  y  $k_1$ , a partir de los resultados experimentales.

Con respecto al modelo de pseudo segundo orden [50] la forma linealizada de la representación matemática que lo obedece a la siguiente expresión.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Donde,  $q_t$ , representa la cantidad de metal adsorbido ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $t$ , el tiempo (min),  $q_e$ , es la capacidad de adsorción en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $k_2$  es la constante cinética ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Al graficar  $t/q_t$  Vs  $t$ , se puede obtener el valor de  $k_2$ .

## 5. MARCO CONCEPTUAL

**Adsorción:** fenómeno que ocurre cuando moléculas en solución golpean la superficie de un sólido adsorbente y son adheridas a esta, es el proceso por el cual moléculas de un fluido son concentradas sobre la superficie de otra fase mediante fuerzas químicas o físicas o por ambas [51].

**Biosorción:** Término empleado para describir el fenómeno de captación pasiva, de sustancias contaminantes, con base en la propiedad que presentan ciertos tipos de biomasas inactivas o muertas de poder enlazar y acumular diferentes tipos de contaminantes sobre su superficie [52].

**Isoterma de adsorción:** proporcionan información sobre la capacidad de adsorción del adsorbente, que es el parámetro más importante para el sistema de adsorción. Las isotermas de adsorción se caracterizan por ciertas constantes y la expresión matemática describe la relación entre la cantidad de adsorbente y la concentración de adsorbato en equilibrio en la solución. Existen varias ecuaciones que describen el equilibrio y las más comunes de éstas son las de Langmuir y Freundlich [53].

**Adsorbato:** Sustancia en solución que es adsorbida sobre la superficie de un sólido poroso.

**Adsorbente:** es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracterizan por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se van a utilizar.

**Metal no esencial:** son sustancias propias de la naturaleza de peso molecular alto, muy difundidos y en muchos casos muy útiles, como por ejemplo, el plomo

que se utiliza mucho para tubería, y el cadmio. Hablando en términos de contaminación, los metales no esenciales tienen efectos en la salud y afectan diferentes órganos [53].

## 6. MARCO LEGAL Y NORMATIVO

En lo que respecta a las normas para el vertimiento de aguas residuales, las normas que se deben tener en cuenta son las que se presentan en la tabla 1.

<b>Norma</b>	<b>Año</b>	<b>Concepto</b>
Ley 2811	1974	Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección del Medio Ambiente.
Ley 99	1993	Por el cual se crea el ministerio del medio ambiente, se reordena el sector público encargado de la gestión y conservación del medio ambiente y los recursos naturales renovables, se organiza el Sistema Nacional Ambiental, SINA y se dictan otras disposiciones.
Resolución 3956	2009	Por la cual se establece la norma técnica, para el control y manejo de los vertimientos realizados al recurso hídrico en el Distrito Capital. Secretaria Distrital de Ambiente de Bogotá.
Decreto 3930	2010	Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI- Parte III-Libro II del Decreto –ley 2811 de 1974 en cuanto a sus usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones.
Decreto 2667	2012	Por el cual se reglamenta la tasa retributiva por la utilización directa e indirecta del agua como receptor de los vertimientos puntuales, y se toman otras determinaciones.
Ley 1658	2013	Por medio de la cual se establecen disposiciones para la comercialización y el uso de mercurio en las diferentes actividades industriales del país.

Resolución 631	2015	Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.
----------------	------	---

**Tabla 1** Normas referentes al vertimiento de aguas residuales.

## 7. DISEÑO METODOLOGICO

### 7.1 Diseño experimental

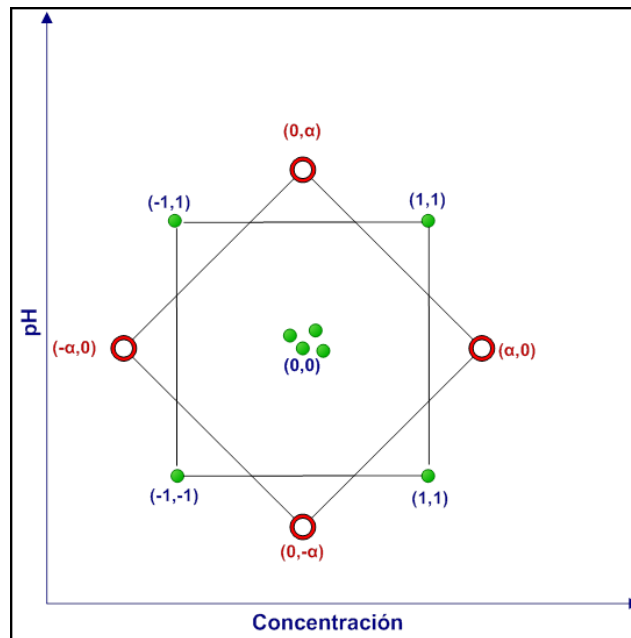
Se realizó un diseño experimental de tipo central compuesto con 5 réplicas del punto central. Este tipo de diseño experimental en el cual se considerara dos factores (pH y Concentración) y dos niveles, responde al arreglo de composición central  $2^2 + (2*2) + 5$ , con repetición del punto central, para un total de 13 experimentos. Se analizó el efecto de la concentración de  $Hg^{2+}$  y el pH sobre la eficiencia de la biosorción en términos de porcentaje de retención. La concentración de  $Hg^{2+}$  fue variada entre  $50 \text{ mgL}^{-1}$  y  $100 \text{ mg L}^{-1}$  y el pH entre 3.0 y 5.0.

A partir del diseño experimental, se determinaron las condiciones más favorables para el proceso, es decir, el pH y concentración de soluto a las cuales se logro la mayor eficiencia en la retención de mercurio, condiciones que se determinaron a partir de la metodología conocida como superficie de respuesta. Todos los ensayos que se realizaron en este proyecto fueron hechos en modo discontinuo o batch, el procedimiento fue el siguiente.

En un Erlenmeyer de 250 mL, se adiciono 50 mL de solución acuosa conteniendo  $Hg^{2+}$  a una concentración conocida, se ajustó el pH a lo deseado de acuerdo al diseño experimental y se llevó a una plancha con agitación, en la cual la solución, se puso en contacto con 1 g de material adsorbente, que luego fue agitado. Después de un periodo de agitación y contacto de 1 hora, el contenido del Erlenmeyer se filtró para analizar el contenido de mercurio en el filtrado.

La figura 2, corresponde a una representación del arreglo para la realización de los ensayos.





**Figura 2** Representación del diseño experimental de tipo central compuesto, propuesto para el proyecto.

Una vez determinadas las condiciones más favorables para el proceso se evaluó el equilibrio, para lo cual se realizaron varios ensayos en los cuales se varió la cantidad de material adsorbente a una concentración de mercurio y pH fijos, correspondientes a los valores más favorables para el proceso obtenidos a partir de la metodología de superficie de respuesta, el equilibrio se analizó a partir de los modelos de isoterma propuestos por Freundlich y Langmuir.

Determinado o establecido el tipo de isoterma al cual se ajustan los resultados experimentales se procedió a evaluar la tendencia cinética de la biosorción, en estos ensayos el pH y concentración de  $Hg^{2+}$  se fijaron a los valores óptimos para lograr la mayor retención. Los ensayos para establecer o determinar la tendencia cinética del proceso se realizaron de la siguiente manera.

En distintos recipientes se pusieron en contacto de manera simultánea, cantidades iguales de adsorbente y de solución a la misma concentración y pH, se retiró un

recipiente cada 5 minutos durante 120 minutos, con el fin de establecer la concentración remanente en la solución en función del tiempo. Los resultados de los ensayos para determinar el comportamiento cinético fueron analizados a través de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula. Las determinaciones de mercurio fueron hechas por espectrometría de absorción atómica.

### **7.1.1 Pre tratamiento de la muestra**

La caracterización del material se llevo a cabo retirando cuerpos extraños y suciedad a través del lavado con agua destilada y alcohol etílico para retirar alguna sustancia orgánica presente en este, posteriormente fue secado a 103 °C y se almaceno en un recipiente hermético para su posterior uso en los ensayos de adsorción en modo discontinuo o batch.

### **7.1.2 Punto de carga cero (titulación de masas)**

Para determinar el punto de carga cero del vástago de plátano se peso cantidades del material adsorbente en un rango de 0,1000 a 0,5000 g, cada una de las cuales se colocaron en frascos y se les adiciona 10,0 mL de cloruro de sodio 0,1M. Las muestras se taparon y se dejaron a temperatura ambiente durante 48 horas, tiempo después de lo cual se midió el pH de cada solución.

### **7.1.3 Ensayos de adsorción**

Se prepararon soluciones acuosas de concentración conocida de cada metal a evaluar (Hg), a las cuales se les ajusto el valor del pH con soluciones valoradas del material adsorbente (vástago de plátano) para determinar el tiempo de equilibrio, cuantificando por medio de espectrofotometría de absorción atómica. Para establecer las condiciones experimentales óptimas que permitan llevar a

cabo una retención eficiente del metal contaminante se realizaron las respectivas isothermas de adsorción teniendo en cuenta el diseño experimental seleccionado.

La concentración de mercurio en las soluciones acuosas fue variada entre 50 mg L<sup>-1</sup> y 100 mg L<sup>-1</sup>, siendo estos los dos niveles alto y bajo para el diseño experimental, con respecto al pH de las soluciones, este variara entre 3 y 5. De acuerdo a esto y teniendo en cuenta que el diseño experimental es del tipo central compuesto, el número de ensayos que se realizaron fueron 13 y las características o condiciones de cada uno se presentan en la tabla 2.

Ensayo	pH	Concentración (mg/L)
1	4.5	110.4
2	5	50
3	4	100
4	5.2	75
5	5	100
6	4.5	75
7	4.5	75
8	3.8	75
9	4	50
10	4.5	75
11	4.5	75
12	4.5	39.6
13	4.5	75

**Tabla 2** Ensayos a realizar de acuerdo al diseño experimental.

## 8. MATERIALES Y REACTIVOS

Las soluciones acuosas que contenían mercurio fueron preparadas a partir de Chlorure de Mercure (II) marca E. Merck D-6100 Darmstadt, F.R. Germany. El agua de dilución fue agua ultra pura, obtenida a partir de un equipo ELGA PURELAB Capacidad 25 litros,



**Figura 3** Instrumento de agua ultra pura ELGA PURELAB.

### 8.1 Preparación del material.

El material de trabajo fue sometido a un proceso de adecuación, consistente en lavado y secado durante un periodo de 48 horas para simular el proceso natural. Luego el material seco, se redujo de tamaño en un molino y finalmente fue seleccionado con un tamiz de malla 200. Y almacenado en un desecador para su posterior utilización en las etapas del proyecto (diseño experimental, ensayos de adsorción, cinética).



a) Lavado y secado



b) Material molido



c) Material tamizado

**Figura 4** Secuencia experimental del estudio de adsorción a) lavado y secado, b) material molido, c) material tamizado.

Para determinar la concentración de mercurio en la solución acuosa se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica, Marca PERKIN ELMER Analyst 300.



**Figura 5** Equipo de Absorción Atómica PERKIN ELMER.

## 8.2 Ensayos de adsorción.

Los ensayos de adsorción fueron llevados a cabo a temperatura ambiente de 20 °C y el pH de la solución madre fue ajustado a un valor de 6. Para cada ensayo se utilizó un volumen de 50 mL de solución, la solución fue llevada a un Erlenmeyer de 150 mL y a cada frasco le fue adicionado 0.1 g de vástago de plátano seco y molido.

La mezcla anterior fue introducida en erlenmeyers de 150 mL ubicados sobre una plancha con agitación magnética, marca IKA RT 15P S1, en la cual se ajustó la velocidad de agitación a 200 rpm, permitiendo el contacto entre la solución y el sólido durante una hora. Una vez transcurrido el tiempo de contacto el contenido de cada Erlenmeyer fue filtrado y la solución clarificada fue empleada para el respectivo análisis de  $\text{Hg}^{2+}$  en solución.



**Figura 6** Agitación del material y muestra madre.

## 9. RESULTADOS Y DISCUSION

### 9.1 Caracterización del vástago de plátano dominico-Hartón.

Los datos presentados en esta parte fueron tomados de un estudio previo, realizado con el mismo material adsorbente. En la tabla 3, se presentan los resultados del análisis BET para el vástago de plátano hartón.

Adsorbente	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (m <sup>3</sup> /g).	Diámetro promedio de poros (m)
Plátano	1.065	6.04x10 <sup>-10</sup>	1.479x10 <sup>-8</sup>

**Tabla 3** Propiedades textuales del plátano Dominico-Hartón [54].

Con base en los datos obtenidos en la Tabla 3, el área del bioadsorbente es baja, de esta forma se dificulta la adsorción intraparticular entre el adsorbente y el adsorbato.

De acuerdo con la literatura [55] el diámetro de poros del vástago de plátano dominico-Hartón (14.9 nm) se clasificaría como mesoporoso al encontrarse en el rango de 2 nm < diámetro de poros < 50 nm. La baja área y el escaso volumen y tamaño de poro, no ofrecen una gran superficie de contacto entre el adsorbente y la solución lo que puede dar lugar a la rápida saturación del material biosorbente.

A continuación, se hace la presentación de los resultados de los ensayo realizados para el diseño experimental, análisis de equilibrio de la operación (isotermas de adsorción) y cinética del fenómeno evaluado en este proyecto. La Tabla 4 se presentan los resultados de los ensayos experimentales con respecto a los datos

generados por el diseño experimental. Sus respectivos promedios para cada uno. El porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción

Ensayo	pH	Concentración (mg/L)	concentracion final	Remoción (%)	Capacidad de adsorción (mg/g)
1	4,5	110,4	89,23	19,14	10,563
2	5	50	38,95	22,10	5,525
3	4	100	80,51	19,49	9,745
4	5,2	75	58,67	21,77	8,165
5	5	100	81,56	18,44	9,220
6	4,5	75	57,83	22,89	8,585
7	4,5	75	57,12	23,84	8,940
8	3,8	75	62,34	16,88	6,330
9	4	50	40,78	18,44	4,610
10	4,5	75	57,45	23,40	8,775
11	4,5	75	57,34	23,55	8,830
12	4,5	39,6	30,74	22,46	4,452
13	4,5	75	57,58	23,23	8,710

**Tabla 4** Resultados del diseño experimental para la remoción de mercurio con el Bioadsorbente.

Los resultados de los ensayos fueron analizados por medio de un análisis de varianza (ANOVA), los resultados de dicho análisis son mostrados en la tabla 5.

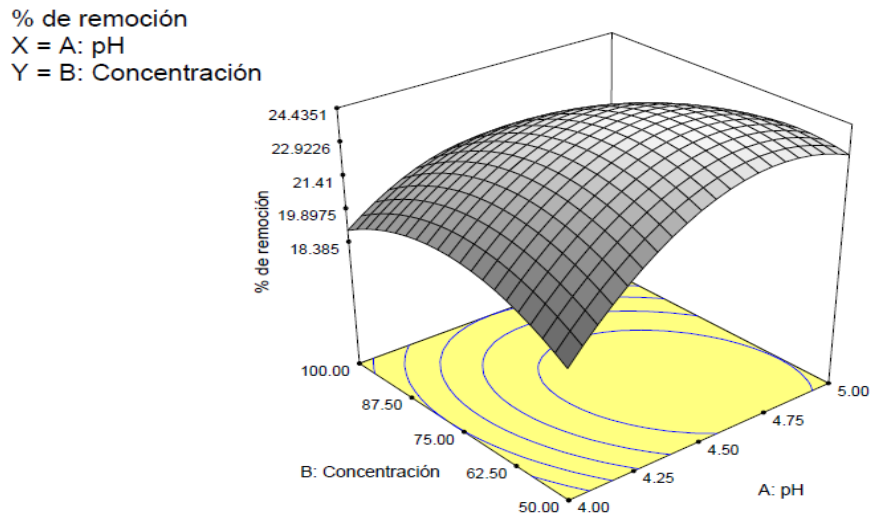
Fuente de Variacion	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	F	Prob.>F
Modelo	80.89	5	16.18	9.20	0.0055
A	11.35	1	11.35	6.46	0.0386
pH B	6.67	1	6.67	3.79	0.0925
A <sup>2</sup>	42.98	1	42.98	24.45	0.0017
B <sup>2</sup>	21.26	1	21.26	12.09	0.0103
AB	5.55	1	5.55	3.15	0.1190
Residual	12.31	7	1.76		
Falta de ajustes	3.26	3	1.09	0.48	0.7129
Error	9.04	4	2.26		
Total	93.20	12			

**Tabla 5** Tabla del ANOVA para los datos de % de remoción.



De acuerdo a lo anterior y conforme a los resultados, se puede establecer que el factor o variable A (concentración) es menos representativo para el porcentaje de remoción de mercurio en solución, es decir, de las dos variables analizadas, el análisis estadístico, de los resultados señala que el factor o variable (pH) es la variable más relevante en el proceso de adsorción, analizándolo en términos de porcentaje de remoción de mercurio en solución.

Con base en los resultados obtenidos a partir de la etapa del diseño experimental se generó la superficie de respuesta para el porcentaje de remoción como variable de respuesta, contra las variables concentración de soluto y pH, el ajuste de los datos experimentales se logró a través de un polinomio de segundo orden en función de los dos factores analizados (ecuación 9), con un coeficiente de correlación de 0.8680. A partir de este polinomio se pueden determinar los valores de las variables para los cuales se consigue el mayor porcentaje de remoción, la Figura 7 presenta la superficie de respuesta obtenida.



**Figura 7** Superficies de respuesta para la adsorción de mercurio con vástago de plátano.

De la gráfica de superficie de respuesta se puede apreciar que el mayor porcentaje de remoción de mercurio se presenta a concentración media (75 mg L<sup>-1</sup>) y pH aproximado de 4.5, con el fin de comprobar esta observación se empleó el software, Design-Expert 6.0.8 Portable, para realizar la optimización del porcentaje de remoción con respecto a las dos variables analizadas, el resultado de la optimización dio como resultado que el porcentaje de remoción se maximiza a 75 mg L<sup>-1</sup> de concentración de mercurio y pH de 4.5 unidades, condiciones para las cuales el porcentaje de remoción alcanzo un valor máximo de 23.55 %.

$$\% \text{ de remocion} = -232.77628 + 98.93351 * \text{pH} + 0.80691 * \text{concentracion} - 9.94288 * \text{pH}^2 - 2.79681 * 10^{-3} * \text{concentracion}^2 - 0.094200 * \text{pH} * \text{Concentracion} \quad (9)$$

La tabla 6, contiene los datos del ANOVA de los resultados experimentales con respecto a la variable capacidad de adsorción como variable de respuesta, para determinar las condiciones más favorables para la adsorción, en terminos de transferencia de masa.

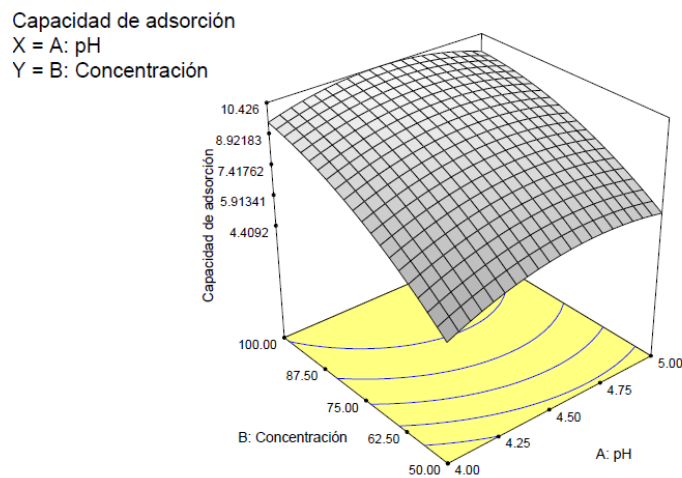
<b>Fuente de Variacion</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Media de Cuadrados</b>	<b>F</b>	<b>Prob.&gt;F</b>
Modelo	48.77	5	9.75	35.84	<0.0001
A	1.11	1	1.11	4.09	0.0827
B	38.16	1	38.16	140.22	<0.0001
A <sup>2</sup>	5.84	1	5.84	21.44	0.0024
B <sup>2</sup>	4.30	1	4.30	15.79	0.0054
AB	0.52	1	0.52	1.91	0.2100
Residual	1.90	7	0.27		
Falta de ajustes	0.63	3	0.21	0.66	0.6164
Error	1.27	4	0.32		

Total	50.67	12			
-------	-------	----	--	--	--

**Tabla 6** Tabla del ANOVA para los datos de capacidad de adsorción.

De la tabla 6, se aprecia que la variable o factor que tiene mayor influencia sobre la capacidad de adsorción es la concentración de soluto en solución, hecho que no contradice la transferencia de masa, de acuerdo a la cual, la fuerza guía para el proceso es la diferencia de concentración. Es decir, a mayor concentración de soluto, la transferencia de masa será más fuerte a causa de la diferencia de concentración del soluto entre la solución y la superficie del sólido poroso.

La figura 8, corresponde a la superficie de respuesta para la capacidad de adsorción, como variable de respuesta, frente a la concentración de soluto y pH de la solución, la gráfica permite ver claramente como la capacidad de adsorción aumenta en la medida que se incrementa la concentración del soluto en la solución, también se puede apreciar como el pH no genera una variación significativa sobre la capacidad de adsorción, dentro del rango de pH analizado en el proyecto.



**Figura 8** Capacidad de respuesta para la adsorción de mercurio con vástago de plátano.

La superficie de respuesta mostrada en la figura 8, se represento matematicamente a partir de un polinomio de segundo orden, teniendo como variables independientes al pH y la concentración de soluto y como variable dependiente la capacidad de adsorción del material. En la ecuación 10 se presenta la formula matematica del mencionado polinomio, obtenido por regresión de los daros experimentales, el coeficiente de correlación obtenido fue de 0.9624, valor que se puede considerar como una muy buena representación de los datos experimentales.

$$\text{Capacidad de adsorcion} = -91.86071 + 35.87777 * \text{pH} + 0.40557 * \text{Concentracion} - 3.66350 * \text{pH}^2 - 1.25740 * 10^{-3} * \text{Concentracion} \quad (10)$$

### 9.1 Isotermas de adsorción

A partir de las condiciones óptimas para conseguir el máximo porcentaje de remoción posible y de acuerdo a los resultados experimentales, se realizaron los ensayos para determinar el equilibrio de la biosorción de mercurio sobre vástago de plátano, la tabla 7, contiene los resultados de los ensayos para poder evaluar el equilibrio del proceso, las condiciones para las cuales fueron realizados los ensayos fueron pH 4.5 y 75 mg L<sup>-1</sup> de concentración de mercurio en la solución acuosa.

Volumen de muestra (mL)	50	pH		4.5
Concentración Inicial	masa de adsorbente	Ce	q	% de remoción
75	0.01	70.00	25.00	6.67
75	0.025	68.00	14.00	9.33
75	0.05	65.00	10.00	13.33
75	0.075	59.90	10.07	20.13
75	0.08	58.70	10.19	21.73
75	0.09	56.97	10.02	24.04
75	0.1	55.01	10.00	26.65

**Tabla 7** Datos obtenidos para los modelos de Isotermas.

Los resultados de los ensayos fueron analizados y graficados para establecer el modelo de isoterma para el cual se presenta el mejor ajuste estadístico, Con base en los datos de la tabla 6 se obtuvo el mejor ajuste estadístico para el modelo de isoterma de Langmuir, la tabla 8 presenta las constantes obtenidas para los modelos de isoterma analizados, así como el coeficiente de correlación calculado para cada modelo.

Freundlich	R <sup>2</sup>	Langmuir	R <sup>2</sup>
$q = 8.36 * 10^{-5} * c_e^{2.88}$	0,767	$q = \frac{11.77 * 0.10 * c^*}{1 + 0.10 * c^*}$	0,979

**Tabla 8** Ecuaciones obtenidos para los modelos de isotermas.

De acuerdo a los resultados experimentales y al ajuste estadístico de los datos, el proceso de biosorción que se presenta es del tipo mono capa, es decir, el material se satura y a partir de ese instante, no adsorbe más soluto.

## 9.2 Cinética

Cumpliendo con el tercer objetivo específico, los resultados de los ensayos para la determinación de la tendencia cinética del proceso fueron analizados empleando dos modelos cinéticos, el modelo de pseudo primer orden y el modelo de pseudo segundo orden, el análisis estadístico de los resultados experimentales señalo que el mejor ajuste estadístico fue logrado para el modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación de 0.9909 contra 0.8612 del modelo de pseudo primer orden. La tabla 9 presenta las ecuaciones obtenidas y los respectivos coeficientes de correlación.

Modelo Cinético		
pseudo primer orden	$q_e$ (meq g <sup>-1</sup> )	169,84
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,03
	$R^2$	0,86
pseudo segundo orden	$q_e$ (meq g <sup>-1</sup> )	11,24
	$k_2$ (g meq <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,00397
	$R^2$	0,99

**Tabla 9** Valores de las constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos estudiados.

En la tabla 9 se puede apreciar que el modelo de pseudo segundo orden fue el que presentó la mejor correlación, de acuerdo a algunos autores, este modelo típicamente se asocia con la adsorción de tipo químico [56], lo que permite asociar este resultado con el equilibrio de la operación, descrito a través de la isoterma de Langmuir [56].

## 10. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados experimentales y con base en el ANOVA, se puede concluir que el pH fue el factor que más influencia presentó sobre el proceso de biosorción, en términos de porcentaje de remoción de soluto. Con respecto a la capacidad de adsorción, la variable que presenta la mayor influencia es la concentración de soluto, lo cual es coherente con la transferencia de masa.

El equilibrio del proceso analizado, fue descrito por medio del modelo de isoterma propuesto por Langmuir, para el cual se determinó, una máxima capacidad de adsorción de  $11.77 \text{ mg L}^{-1}$  con un coeficiente de correlación de 0.9787, de acuerdo al modelo de isoterma, la biosorción de mercurio sobre vástago de plátano hartón, se realizó en monocapa.

Los datos experimentales permiten determinar que la tendencia cinética del proceso se ajusta al modelo cinético de pseudo segundo orden, para el cual la capacidad de adsorción " $q_e$ " presentó un valor de  $12.97 \text{ mg g}^{-1}$  y coeficiente de correlación de 0.9663, lo cual conforme a la bibliografía, puede ser un indicio de adsorción química, conformando el modelo de isoterma al cual se ajustaron los datos de equilibrio.

El tiempo para el cual se alcanzó el equilibrio fue aproximadamente de 120 minutos, lo cual se puede considerar moderadamente eficiente en comparación a otros materiales de desecho agrícola, los cuales aunque alcanzan capacidades de adsorción superiores a la encontrada con el material vástago de plátano, requieren tiempos de contacto superiores para alcanzar la estabilidad del proceso. A pesar de ello, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en el proceso analizado puede ser una desventaja para el uso del material a nivel industrial.

## **11.RECOMENDACIONES**

Realizar estudios a magnitudes mayores tanto en cantidades de bioadsorbente como en las concentraciones y volúmenes de solución, de esta forma establecer parámetros que permitan escalar el proceso.

Realizar experimentos que conduzcan a determinar el equilibrio del proceso a diferentes temperaturas para evaluar los parámetros termodinámicos del fenómeno.

Se recomienda analizar el proceso incrementando la cantidad de material en cada uno de los ensayos. Esto con el fin de obtener la calidad de agua deseada para dar cumplimiento con los parámetros permisibles exigidos por la autoridad ambiental competente.

Evaluar el material para la retención de otros contaminantes presente en solución acuosa.



## 10. BIBLIOGRAFIA

- [1] e. a. OLADOJA N, «Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation.,» *Desalination* , vol. 227, pp. 190-203, 2008.
- [2] R. W. PLAZINSKI Wojciech, «Modeling the Effect of pH on Kinetics of Heavy Metal Ion Biosorption. A Theoretical Approach Based on the Statistical Rate Theory.,» *Langmuir* , vol. 25, pp. 298-304, 2009.
- [3] N. R. AGOUBORDE Lina, «Heavy metals retention capacity of a non conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes.,» *Journal of Hazardous Materials* , vol. 167, pp. 536-544, 2009.
- [4] A. S. T. F. ARSLANOGLU Hasan, «Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals.,» *Bioresource Technology* , vol. 99, pp. 2699-2705., 2008.
- [5] T. T. S. A. S.M Ullrich, «Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation,» *Environ.Sci.Technol*, pp. 241-293, 2001.
- [6] M.-. Y. W.G.Landis, «Introduction to environmental Toxicology:Impacts of Chemical Upon Ecological Systems,» *CRC Press LLC*, 1999.
- [7] S. D. C. M. M.E. Argun, «Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics,» *J.Hazard.Mater*, pp. 77-85, 2007.
- [8] S. W. Orjuela.Luz.C, «Estudio nacional del agua,» 2010. [En línea]. Available: <https://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/Bvirtual/021888/ENA2010Cap6-pdf>. [Último acceso: 17 Junio 2016].
- [9] S. M. Bhatnagara A, «Utilizacion of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review,» *Chemical Engineering Journal*, pp. 277-296, 2010.
- [10] S. C. J. H. C. M. L. a. W. Y. Lee, «Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues,» *Process Biochem*, pp. 205-211, 1998.
- [11] V. a. K. P. Sarin, «Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark,» *Bioresource Tecnology* , pp. 15-20, 2006.
- [12] G. A. P. a. G. T. Cimino, «Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution

by hazelnut shell,» *Water Research* , pp. 2955-2962, 2000.

- [13] F. I. L. C. A. Y. G. Pavan, «Use of pokan Mandarin Peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions,» *J. Hazardous Materials* , pp. 527-533, 2006.
- [14] A. V. M. Z. J. O. M. A. J. S. a. M. L. Perez Marin, «Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orangewaste,» *J. Hazardous Materials* , pp. 122-131, 2007.
- [15] Observatorio Agro cadenas Colombia, «Caracterizacion de la cadena de platano en Colombia,» Bogota , 2004.
- [16] A. D. G. D. Gaiolia Marisa, «Impacto del Mercurio sobre la salud humana y el ambiente,» Bogota , 2002.
- [17] M. D. H. L. I. M. Domènech Xavier, «Remoción de Contaminantes metálicos,» Universidad Nacional San Martin.
- [18] A. Jose, Interviewee, *Contaminación de las aguas por mercurio*. [Entrevista]. 15 febrero 2008.
- [19] C. G. P. M. I. V. Carlos Escudero, «Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes,» *Journal of Hazardous Materials* , pp. 476-485, 2008.
- [20] e. a. BOZIC. D, «Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduos tres.,» *Journal of Hazardous Materials* , pp. 684-627, 2009.
- [21] B. B. Gupta Suresh, «Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetic and regeneration studies,» *Chemical engeneering journal*, vol. 150, pp. 365-365, 2009.
- [22] P. A, «Biosorption of chromium (III) by orange (citrus cinensis) waste: Batch and continuous studies,» *Chemical Enginnering Journal* , pp. 199-206, 2009.
- [23] M. G. A. M. Farinella N, «Grape bagasse as a potential biosorbent of in effluent treatments,» *Bioresource Technology* , pp. 1940-1946, 2007.
- [24] L. Sisca O, «Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater,» *Biochemical Engineering journal* , pp. 19-41, 2009.
- [25] C. B. M. G. Patricia Alvarez, «The adsorption of chromium (VI) from industrial

wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues,» *journal of hazardous materials* , pp. 400-405, 2007.

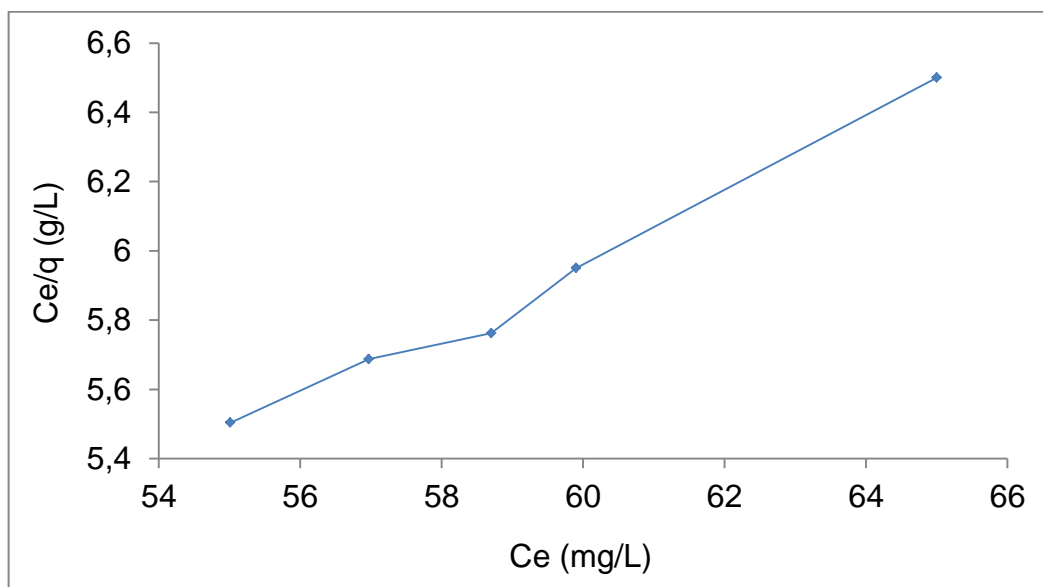
- [26] A. G. a. P. I. V. Salvatore Cataldo, «Mercury (II) removal from aqueous solution by sorption onto alginate, pectate and polygalacturonate calcium gel beads. Akinetic and speciation based equilibrium study,» *Reactive & Functional Polymers* , pp. 207-217, 2013.
- [27] N. R. Agouborde Line, «Heavy metals retention capacity of a non conventional sorbent developed from a mixtura of industrial and agricultural wastes,» *Journal of Hazawords Materials* , pp. 536-544, 2009.
- [28] S. a. G. P. Srivastava, «Novel Biomaterials Descontamination of toxic metals from wastewater Berlin Heidelberg: Springer-Verlang,» *Environmental science and engineering* , pp. 43-46, 2010.
- [29] A. F. C. P. Miretzky, «Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review,» *journal of Hazardous materials*, pp. 10-23, 2009.
- [30] Ministerio de Ambiente , «INVENTARIO NACIONAL DE EMISIONES DE MERCURIO Y PRODUCTOS QUE CONTIENEN MERCURIO,» ECUADOR, Agosto, 2008.
- [31] C. P. B. A. D. S. Naiya Tarum, « Saw dust and neem bark as low cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions,» *Chemical Engineering Journal*, pp. 68-79, 2009.
- [32] A. S. T. F. Arslanoglu Hasan, «Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals,» *Bioresource Technology* , pp. 2699-2705, 2008.
- [33] J. J. P. K. V. M. Vijayaraghavan K, «Removal and recovery of cooper from aqueous solution by eggshell in a packed column,» *Minerals Engineering* , pp. 545-547, 2005.
- [34] C. Kortenkamp, «Heavy metals in the environment,» *Marcel Derker* , pp. 0-8247-0630-7, 2002.
- [35] S. Bibudhendra, «Heavy metals in the environment,» *Marcel Derker* , pp. 0-8247-0630-7, 2002.
- [36] A. T. P. S. Pehlivan Erol, «Utilization of barley straws as biosorbents for Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 982-296, 2009.
- [37] F. Al-Sulaiman, «Evaluation of the performance of local fibers in evaporative cooling,» *Energy coversion and management* , pp. 2267-2273, 2002.

- [38] G. S. Krishna, «Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review,» *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 114-131, 2011.
- [39] S. G. P. Srivastava, Novel biomaterial-Descontamination of toxic metals from wastewater, *Environmental Science Engineering*, 2010.
- [40] A. Hidalgo Vazquez, «biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio),» Michoacan, 2010.
- [41] J. V. Esquivel. Patricia, «Functional properties of coffee and coffee by-products.,» *Food Research International*, pp. 488-495, 2012.
- [42] A. A. Y. M. M. O. Mohamed E. Mahmoud, «Dowex anion exchanger-loaded-baker's yeast as bi-functionalized biosorbents for selective extraction of anionic and cationic mercury (II) species,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 1036-1044, 2009.
- [43] L. Roberto, «Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida,» Ediciones Uniandes, Bogotá, 2007.
- [44] J. C. F. T. J. I. M. F. C. Izquierdo, «Cinética de reacciones químicas,» *Balmes Metodología* 16, p. 269, 2004.
- [45] S. R. I. C. S. Taha, «Kinetic study and modeling of heavy metals removal by adsorption onto peanut husks incinerated residues,» *Energy Procedia*, p. 143–152, 2011.
- [46] L. S. Y. Z. Y. Q. J. Z. Qin Li, «Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II) and Cr (VI) by polyaniline/humic acid composite,» *Desalination*, pp. 188-194, 2011.
- [47] S. L., «Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust,» *Journal of Hazardous Materials*, p. 236–24, 2010.
- [48] L. D. Z. Y. X. Z. H. Zheng, «Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk,» *Journal of Hazardous Materials*, p. 650–656, 2010.
- [49] U. y. B. M. Kumar, «Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk,» *Bioresource Technology*, p. 104–109., 2005.

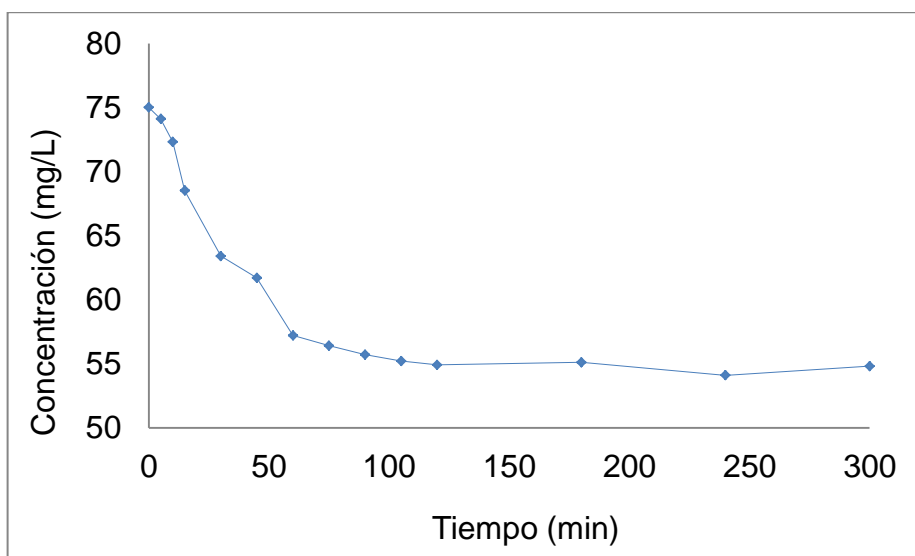
- [50] J. M. A. A. A. M. L. a. V. G. J. Aguado, «Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica.» *Journal of hazardous materials*, vol. 163, pp. 213-216, 2009..
- [51] e. a. GHIACI M, «Adsorption of organic Pollutants from Aqueous Solutions on Cereal Ashes.» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, pp. 2707-2709, 2008.
- [52] O. C. SAHA Bidyut, «Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents.» *Coordination Chemistry Reviews* , vol. 254, p. 2959–2972., 2010.
- [53] M. Z. V. P. J. a. B. BASHA Shaik, «Sorption of Hg(II) from Aqueous Solutions onto Carica papaya: Application of Isotherms.» *Ind. Eng. Chem.* , vol. 47, pp. 980-986., 2008.
- [54] S. d. J. V. Martinez., «Remocion de plomo presente en sluciones acuooas mediante adsorcion con residuos del platano Musa AAB Simonds.» Bogota D.C., 2014.
- [55] J. Moreno-Pirajan, «Solidos porosos.» *Bogota D.C. Ediciones Uniandes.*, 2007.
- [56] Z. W. Z. L. Tang. Hu, «Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels.» *Journal of Hazardous Materials* , vol. 209– 210., p. 218– 225, 2012.

## ANEXOS

**Anexo 1** Forma linealizada de la isoterma de Langmuir.



**Anexo 2** Tendencia cinética del proceso, concentración vs Tiempo.



**Anexo 3** Forma linealizada de la cinética de pseudo segundo orden.

