



UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE BIOPOLÍMERO BASADO EN RAQUIS DE BANANO -
POLIETILENGLICOL PARA ADSORCIÓN DE PLOMO Y CADMIO

MARQUEZ BANDERAS DARWIN MARCELO
INGENIERO QUÍMICO

MORA TORRES RAMIRO OSWALDO
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2019



UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA
SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE BIOPOLÍMERO BASADO EN RAQUIS DE
BANANO - POLIETILENGLICOL PARA ADSORCIÓN DE PLOMO
Y CADMIO

MARQUEZ BANDERAS DARWIN MARCELO
INGENIERO QUÍMICO

MORA TORRES RAMIRO OSWALDO
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2019



UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA
SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

APLICACIÓN DE BIOPOLÍMERO BASADO EN RAQUIS DE BANANO -
POLIETILENGLICOL PARA ADSORCIÓN DE PLOMO Y CADMIO

MARQUEZ BANDERAS DARWIN MARCELO
INGENIERO QUÍMICO

MORA TORRES RAMIRO OSWALDO
INGENIERO QUÍMICO

LAPO CALDERON BYRON

MACHALA, 11 DE FEBRERO DE 2019

MACHALA
2019

Nota de aceptación:

Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado APLICACIÓN DE BIOPOLÍMERO BASADO EN RAQUIS DE BANANO - POLIETILENGLICOL PARA ADSORCIÓN DE PLOMO Y CADMIO, hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.



LAPO CALDERON BYRON
0704203439
TUTOR - ESPECIALISTA 1



ARIAS TORO DANIEL
1757974462
ESPECIALISTA 2



PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO
0702078825
ESPECIALISTA 3

Machala, 11 de febrero de 2019

Urkund Analysis Result

Analysed Document: Tesis Mora - Márquez (1).docx (D47336021)
Submitted: 1/28/2019 3:56:00 PM
Submitted By: rmora_est@utmachala.edu.ec
Significance: 1 %

Sources included in the report:

Trabajo de Titulación - tesis (Urkund).docx (D47253206)
YESENIA SÀNCHEZ.docx (D41036342)

Instances where selected sources appear:

4

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, MARQUEZ BANDERAS DARWIN MARCELO y MORA TORRES RAMIRO OSWALDO, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado APLICACIÓN DE BIOPOLÍMERO BASADO EN RAQUIS DE BANANO - POLIETILENGLICOL PARA ADSORCIÓN DE PLOMO Y CADMIO, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

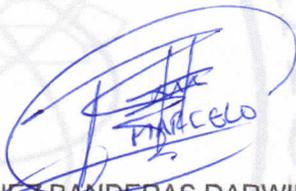
Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 11 de febrero de 2019



MARQUEZ BANDERAS DARWIN MARCELO
0705786028



MORA TORRES RAMIRO OSWALDO
0706056488

DEDICATORIA

En primer lugar, dedico este trabajo a Dios por permitirme día a día levantarme y seguir adelante para continuar con mi carrera universitaria. A mis padres y hermanos por sus consejos y continua motivación, por estar para mí con su apoyo y amor incondicional, siendo ellos el pilar fundamental para conseguir este objetivo.

A mi novia, por siempre estar al pendiente, por creer en mí, por su amor, por jamás dejarme desmayar a pesar de que las circunstancias no sean las mejores, por su apoyo incondicional y desinteresado.

A mi tutor por su importante guía durante todo el proceso de titulación y a todos los docentes por impartir sus conocimientos durante mi periodo universitario.

En especial dedico este trabajo a mi abuelito porque siempre creyó en mí, ahora me apoya desde el cielo, pero mientras estuvo a mi lado siempre me brindó la confianza y motivación para cumplir mis metas.

Mora Torres Ramiro

Al finalizar esta etapa universitaria quiero dedicar este logro a todos quienes han sido un pilar fundamental en mi formación profesional, en primer lugar, a Dios por brindarme salud y vida para concluir con mi meta, a mis padres y familia en general quienes siempre me brindaron su apoyo incondicional, brindándome motivación para seguir adelante a pesar de las adversidades, ya que con su ayuda me he permitido superarme día a día en mis estudios y por último, a mi novia quien ha sido parte esencial en la culminación de mi carrera universitaria, apoyándome, aconsejándome y sobre todo brindándome su cariño cada día.

Márquez Banderas Marcelo

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, a Dios por permitirme disfrutar de la vida por gozar con salud y cumplir mis objetivos planteados.

A mi tío, Ing. Bismark Torres por haberme dado el primer empujón con sus sabios consejos, por su apoyo desinteresado para que retome mis estudios sin duda es uno de los principales artífices de este logro.

A mis padres y hermanos por ser incondicionales, porque me enseñaron las fortalezas de la vida, por haberme guiado por un buen camino y hacerme un hombre de bien.

A mi abuela y todos los miembros de mi familia por sus oraciones y su constante apoyo.

A mi novia porque me acompañó durante casi toda mi carrera universitaria, por su amor y cariño, por aconsejarme y motivarme para seguir adelante, por estar a mi lado en los momentos difíciles y siempre darme esa palabra de aliento de que todo estará bien.

Mora Torres Ramiro

En primer lugar, quiero agradecer a mi madre quien siempre me brindó su apoyo incondicional, en los momentos buenos y sobre todo en momentos difíciles, por guiarme por el camino correcto para llegar a ser un gran profesional.

En segundo lugar, al Ing. Byron Lapo quien me impartió sus conocimientos siendo un excelente tutor y guía en la culminación de mi tesis, por último, a todos mis amigos, compañeros y grandes profesionales con los cuales he compartido gratas experiencias en el transcurso de mi formación profesional.

Márquez Banderas Marcelo

RESUMEN

APLICACIÓN DE BIOPOLÍMERO BASADO EN RAQUIS DE BANANO - POLIETILENGLICOL PARA ADSORCIÓN DE PLOMO Y CADMIO

AUTORES

Egdo. Darwin Marcelo Márquez Banderas

Egdo. Ramiro Oswaldo Mora Torres

TUTOR

Ing. Byron Lapo Calderón Mg.Sc

Los recursos renovables de residuos lignocelulósicos pueden ser aprovechados para diversos procesos que sean amigables con el ambiente, y uno de ellos es la adsorción de metales pesados en afluentes acuosos. La presente investigación tiene como objetivo la remoción de metales Pb^{+2} y Cd^{+2} en solución acuosa, utilizando como material adsorbente un residuo agroindustrial proveniente del raquis de banano.

El banano constituye una de las principales actividades económicas en nuestra provincia y país, lo que genera grandes cantidades de estos residuos que son desechados por el agricultor después de la cosecha, ya que a los productores solo les interesa el fruto (banano). Este residuo de raquis de banano, por su composición basada en lignina, celulosa, holocelulosa y hemicelulosa puede ser empleado en la adsorción de metales pesados en aguas contaminadas.

Para el desarrollo del material adsorbente se recolectó los residuos agroindustriales de una finca situado en el Cantón El Guabo y fue llevado a los laboratorios de investigación de la Universidad Técnica de Machala. El material en mención fue troceado, lavado, secado y molido. Para la transformación a biomasa polimerizada (BPEG), se realizó un tratamiento previo donde se añadió tampón citrato a pH 4.8, polietilenglicol 4000 (PEG) y la enzima celulasa, para con ello obtener un material de mayor reusabilidad, mayor estabilidad y disminuir el contenido de celulosa conforme al raquis puro, así conseguir que el material adsorbente retenga un mayor porcentaje de lignina para una eficaz remoción de metales Pb^{+2} y Cd^{+2} .

La caracterización del material BPEG consistió en la determinación de potencial de carga cero, lignina por la norma TAPPI-T222, celulosa por la norma TAPPI-T203, holocelulosa por el método ASTM-D-1104. Por su parte, para la evaluación de adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} se efectuó diversos estudios que incluyeron estudio de pH, isothermas de equilibrio, cinética de adsorción y adsorción-desorción.

El análisis del potencial de carga cero dio como resultado que el punto de equilibrio corresponde a un pH de 6, por su parte en la determinación de lignina se obtuvo un porcentaje de 32.9% para el material BPEG, y el porcentaje de celulosa 30.66%, la holocelulosa que tuvo un previo tratamiento de blanqueo dio resultados después del análisis de 55.83% para BPEG, en cambio la determinación de hemicelulosa se conoció por diferencia entre los resultados ya antes conocidos de celulosa y holocelulosa dando 32.73%. Posteriormente se realizó el análisis de adsorción en el equipo de espectrofotometría de absorción atómica SHIMADZU AA-6300, donde inicialmente se midió el efecto de pH que es el que establece el pH óptimo para el mayor porcentaje de remoción de metales pesados en este caso Pb^{+2} y Cd^{+2} por lo que en el estudio se realizó a diferentes pH (2, 3, 4, 6, 8) (2, 4, 6, 8, 9) para ambos metales respectivamente y una concentración inicial de 50ppm en las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} , las muestras se desarrollaron por triplicado y se determinó mediante cálculos que el mayor porcentaje de remoción de Pb^{+2} fue a pH 5.5 y para Cd^{+2} fue de 7.10. Una vez obtenidos los resultados de pHs óptimos para los dos metales estudiados se pasó a el análisis de Isotermas de equilibrio y de cinética de adsorción.

El estudio de equilibrio, donde el modelo matemático de Freundlich para el Pb^{+2} dando como resultado una $Q_{experimental}= 37$ mg/g y de un coeficiente de correlación $r^2= 0.89$, y para Cd^{+2} el modelo matemático que mejor se ajusto fue el de Langmuir con una $Q_{max}= 48.85$ mg/g y un $r^2= 0.92$. En cambio, en la cinética de adsorción para el Pb^{+2} el modelo matemático que mejor supo ajustarse fue la de Pseudo segundo orden obteniendo resultados de $q_e= 46.85$ mg/g y $r^2= 0.90$, y para Cd^{+2} el pseudo primer orden fue el modelo matemático de mejor ajuste dando resultados de $q_e= 41.65$ mg/g y $r^2= 0.76$.

En cuanto a la evaluación de la reusabilidad del material, se logró 5 ciclos de adsorción-desorción para Pb^{+2} con recuperación del 40% al final de los 5 ciclos, mientras que para Cd^{+2} se obtuvo 5 ciclos de un 17% de adsorción y de 8% en desorción al final de la experimentación.

La presente investigación da indicios de que el material utilizado como adsorbente BPEG proveniente de raquis de banano es de alta eficacia para el proceso de adsorción de metales pesados, conforme a comparaciones con otras investigaciones ya citadas, debido a la polimerización con hidrolisis enzimática alcanzando altos porcentajes de remoción de Pb^{+2} y Cd^{+2} .

Palabras claves: Celulosa, raquis de banano, lignina, punto de equilibrio, caracterización, polimerización, adsorción.

ABSTRACT

APPLICATION OF BANANA RACHIS-BASED BIOPOLYMER-POLYETHYLENE GLYCOL FOR LEAD AND CADMIUM ADSORPTION

AUTHORS

Egdo. Darwin Marcelo Márquez Banderas

Egdo. Ramiro Oswaldo Mora Torres

TUTOR

Ing. Byron Lapo Calderón Mg.Sc

The renewable resources of lignocellulosic waste can be used for various processes that are environmentally friendly, and one of them is the adsorption of heavy metals in aqueous tributaries. This research aims at the removal of Pb^{+2} and Cd^{+2} metals in aqueous solution, using as an adsorbent material an agro-industrial residue from the rachis of banana.

The banana is one of the main economic activities in our province and country, which generates large quantities of these wastes that are discarded by the farmer after the harvest, because the producers are only interested in the fruit (banana). This residue of banana rachis, due to its composition based on lignin, cellulose, holocelulosa and hemicellulose can be used in the adsorption of heavy metals in contaminated waters.

For the development of adsorbent material, agro-industrial waste was collected from a farm located in El Guabo Canton and was taken to the research laboratories of the Technical University of Machala. The material in mention was cut, washed, dried and ground. For the transformation to polymerized biomass (BPEG), a previous treatment was performed where citrate buffer was added to PH 4.8, polyethylene glycol 4000 (PEG) and the cellulase enzyme, thus obtaining a material of greater reusability, greater stability and decrease the Cellulose content according to the pure spine, thus making the adsorbing material retain a higher percentage of lignin for effective removal of metals Pb^{+2} and Cd^{+2} .

The characterization of the material BPEG consisted in the determination of potential load zero, lignin by the standard TAPPI-T222, cellulose by the standard TAPPI-T203, Holocelulosa by the method ASTM-D-1104. For its part, the evaluation of adsorption of Pb^{+2} and Cd^{+2} was carried out several studies that included study of PH, isotherms of equilibrium, kinetics of adsorption and adsorption-desorption.

The analysis of the zero load potential resulted in the equilibrium point corresponding to a pH of 6, for its part in the determination of lignin was obtained a percentage of 32.9% for the material BPEG, and the percentage of cellulose 30.66%, the holocelulosa that had a P Revio bleaching treatment yielded results after the analysis of 55.83% for BPEG, however the determination of hemicellulose was known by difference between the previously known results of cellulose and holocelulosa giving 32.73%. Subsequently, the adsorption analysis was carried out in the atomic absorption spectrophotometry equipment SHIMADZU AA-6300, where the pH effect was initially measured, which establishes the optimum pH for the highest percentage of heavy metal removal in this case. Pb^{+2} and Cd^{+2} So the study was performed at different PH (2, 3, 4, 6, 8) (2, 4, 6, 8, 9) for both metals respectively and an initial concentration of 50ppm in the solutions of Pb^{2+} and Cd^{2+} , the samples were developed in triplicate and determined by Calculations that the highest percentage of removal of Pb^{+2} was at PH 5.5 and for Cd^{+2} was 7.10. Once obtained the optimal pHs results for the two metals studied was passed to the analysis of isotherms equilibrium and adsorption kinetics.

The equilibrium study, where the Freundlich mathematical model for Pb^{+2} resulting in a $Q_{experimental} = 37$ mg/g and a correlation coefficient $r^2 = 0.89$, and for Cd^{+2} , the mathematical model that best s adjust was the Langmuir with a $Q_{max} = 48.85$ mg/g and an $r^2 = 0.92$. On the other hand, in the adsorption kinetics for Pb^{+2} , the mathematical model that best knew how to adjust was the pseudo second order obtaining results of $q_e = 46.85$ mg/g and $r^2 = 0.90$, and for Cd^{+2} , the pseudo first order was the mathematical model of better adjustment giving results of $q_e = 41.65$ mg/g and $r^2 = 0.76$.

As for the evaluation of the reusability of the material, 5 adsorption-desorption cycles were achieved for Pb^{+2} with recovery of 40% at the end of the 5 cycles, while for Cd^{+2} 5 cycles of 17% adsorption and 8% desorption were obtained at the end of the experimentation.

This research indicates that the material used as adsorbent BPEG from Banana rachis is of high efficacy for the process of adsorption of heavy metals, according to the compared with other research already mentioned, due to the Polymerization with enzymatic hydrolysis reaching high by percentages of removal of Pb^{+2} and Cd^{+2} .

Key words: Cellulose, banana rachis, lignin, equilibrium point, characterization, polymerization, adsorption.

INDICE

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN.....	III
ABSTRACT	VI
ÍNDICE GENERAL.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE DIAGRAMAS.....	XI
ÍNDICE DE GRAFICOS.....	XII
ÍNDICE DE TABLAS	XIII
ÍNDICE DE ANEXOS.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos	3
CAPÍTULO I	4
1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1. Metales Pesados	4
1.1.1. Contaminación por metales pesados.....	4
1.1.2. Plomo	5
1.1.2.1. Impacto negativo del plomo a nivel mundial	5
1.1.2.2. Consecuencias a la salud del plomo.....	5
1.1.3. Cadmio.....	6
1.1.3.1. Impacto negativo del cadmio a nivel mundial	6
1.1.3.2. Consecuencias a la salud por cadmio	6
1.1.4. Límites máximos permisibles de Cadmio y Plomo.....	6
1.2. Biomasa	7
1.2.1. Residuos agroindustriales o lignocelulósicos	7
1.2.2. Biomasa lignocelulósica.....	8
1.2.2.1. Lignina.....	9
1.2.2.2. Celulosa	10
1.2.2.3. Hemicelulosa	10

1.3.	Métodos de remoción.....	10
1.3.1.	Adsorción.....	10
1.4.	Isotermas de adsorción.....	11
1.4.1.	Isoterma de Langmuir	11
1.4.2.	Isoterma de Freundlich	12
1.5.	Cinética de adsorción.....	12
1.5.1.	Modelo cinético pseudo primer orden (PPO).....	12
1.5.2.	Modelo cinético pseudo segundo orden (PSO).....	13
1.6.	Hidrólisis Enzimática	13
1.7.	Polietilenglicol	13
1.7.1.	Tipos de Polietilenglicol	14
1.8.	Equipo empleado para la determinación de metales pesados adsorbidos	14
1.8.1.	Equipo de adsorción atómica.....	14
CAPÍTULO II		15
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
2.1.	Materiales	15
2.2.	Reactivos	15
2.3.	Equipos	16
2.4.	Lugar de recolección del raquis de banano	16
2.5.	Desarrollo experimental.....	17
2.5.1.	Preparación de la muestra	17
2.5.2.	Obtención del material biomasa polimerizada (BPEG)	18
2.6.	Estudio de adsorción.....	20
2.6.1.	Estudio de pH.....	20
2.6.2.	Isotermas de adsorción.....	20
2.6.3.	Cinética de adsorción.....	21
2.6.4.	Adsorción – Desorción.....	22
2.6.5.	Caracterización	22
2.6.5.1.	Extraíbles	22
2.6.5.2.	Lignina	23
2.6.5.3.	Holocelulosa	24
2.6.5.4.	Celulosa	25
2.6.5.5.	Hemicelulosa	26
CAPÍTULO III		27

3. RESULTADOS.....	27
3.1. Caracterización del material.....	27
3.1.1. Cálculo de extraíbles.....	27
3.1.2. Cálculo de Lignina.....	28
3.1.3. Cálculo de Holocelulosa.....	29
3.1.4. Cálculo de Celulosa.....	29
3.1.5. Cálculo de Hemicelulosa.....	30
3.1.6. Potencial de carga cero (PZC).....	31
3.2. Estudio de pH.....	32
3.2.1. Estudio de pH para el Pb^{+2}	32
3.2.2. Estudio de pH para el Cd^{+2}	33
3.3. Isotermas de adsorción.....	34
3.3.1. Isotherma de Pb^{+2}	34
3.3.2. Isotherma de Cd^{+2}	36
3.4. Cinética de adsorción.....	38
3.4.1. Cinética de Pb^{+2}	38
3.4.2. Cinética de Cd^{+2}	39
3.5. Adsorción – Desorción.....	40
3.5.1. Adsorción – Desorción de Pb^{+2}	41
3.5.2. Adsorción – Desorción de Cd^{+2}	42
4. CONCLUSIONES.....	43
5. RECOMENDACIONES.....	44
6. BIBLIOGRAFÍA.....	45
7. ANEXOS.....	53

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Marco de la biomasa lignocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina.	8
Figura 2. Forma estructural de la biomasa lignocelulósica.....	8
Figura 3. Representación de la estructura química de la lignina.	9
Figura 4. Ubicación de la finca “La Silva”	17

INDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Flujo del proceso de la preparación del raquis de banano.....	18
Diagrama 2. Flujo del proceso para la obtención de la biomasa polimerizada.	19
Diagrama 3. Esquema del estudio de adsorción.....	20

INDICE DE GRAFICOS

Gráfica 1. Potencial de carga cero (PZC) de la BPEG.....	31
Gráfica 2. Estudio pH del Pb^{+2} con BPEG.	32
Gráfica 3. Estudio pH del Cd^{+2} con BPEG.	34
Gráfica 4. Estudio de equilibrio del Pb^{+2} con BPEG.	35
Gráfica 5. Estudio de equilibrio del Cd^{+2} con BPEG.....	37
Gráfica 6. Estudio cinético del Pb^{+2} con BPEG.....	39
Gráfica 7. Estudio cinético del Cd^{+2} con BPEG.....	40
Gráfica 8. Ciclo Adsorción/Desorción del Pb^{+2} con BPEG.....	41
Gráfica 9. Ciclos Adsorción/Desorción del Cd^{+2} con BPEG.	42

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales actividades industriales y comerciales que generan contaminación de plomo y cadmio.	4
Tabla 2. Límites máximos permisibles de Cd^{+2} y Pb^{+2} en diferentes tipos de aguas.	6
Tabla 3. Datos obtenidos para determinar el porcentaje de eliminación de extraíbles.	27
Tabla 4. Cálculo del porcentaje de Lignina.	28
Tabla 5. Comparación del porcentaje de lignina en diferentes materiales.	28
Tabla 6. Cálculo del porcentaje de holocelulosa.	29
Tabla 7. Cálculo del porcentaje de celulosa.	29
Tabla 8. Comparación del porcentaje de celulosa con otros materiales.	30
Tabla 9. Cálculo del porcentaje de hemicelulosa.	30
Tabla 10. Comparación de diferentes materiales en cuanto a su porcentaje de remoción de Pb^{+2}	33
Tabla 11. Parámetros de los modelos matemáticos de isotermas para el Pb^{+2}	35
Tabla 12. Comparación de la capacidad de adsorción del Pb^{+2} en diferentes materiales.	36
Tabla 13. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para el Cd^{+2}	37
Tabla 14. Capacidad máxima de adsorción para el Cd^{+2} en diferentes materiales.	38
Tabla 15. Parámetros de los modelos cinéticos ajustados para el Pb^{+2}	39
Tabla 16. Parámetros de los modelos PPS y PSO ajustados para el Cd^{+2}	40

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Troceado del material lignocelulósico.....	53
Anexo 2. Secado del material lignocelulósico.....	53
Anexo 3. Molienda del material lignocelulósico.....	54
Anexo 4. Almacenamiento del material lignocelulósico.....	54
Anexo 5. Peso de ácido cítrico.....	55
Anexo 6. Tampón citrato 50 nM.....	55
Anexo 7. Ajuste de del pH del tampón citrato.....	56
Anexo 8. Preparación del BPEG.....	56

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación por metales pesados en el medio acuático ha atraído la atención mundial debido a su toxicidad medioambiental, abundancia y persistencia. Se han liberado grandes cantidades de productos químicos peligrosos, especialmente metales pesados, en ríos de todo el mundo debido al crecimiento demográfico acelerado global, así como la expansión de la producción industrial y agrícola. Durante el transporte en los efluentes de agua, los metales pesados pueden sufrir numerosos cambios, por ejemplo, fenómenos de disolución, precipitación, sorción y complejación que afectan su comportamiento y biodisponibilidad ¹. La contaminación por Pb^{+2} y Cd^{+2} representan una gran amenaza a los recursos hídricos se indicó que el agua de los efluentes contaminados no es seguro para propósitos de beber y/o cocinar, debido a que el plomo ocasiona daños severos a los riñones, hígado y sistema nervioso ². Al ingerir cadmio se pueden ocasionar enfermedades óseas y cancerígenas ³.

Los residuos Lignocelulósicos se encuentran en abundancia, provienen de plantas, algas y producciones agropecuarias, tienen la capacidad para cumplir con la demanda energética del mundo ⁴, además del aprovechamiento por el bajo costo de estos residuos se pueden obtener productos como alcoholes, plásticos entre otros y considerar el impacto positivo que tiene con el medio ambiente y la economía de la nación ⁵. Se pueden encontrar diversos tipos de residuos lignocelulósicos por ejemplo de la caña de azúcar, el residuo de maíz, residuo de agave, raquis de banano, entre otros ⁶. El raquis de banano va desde el primer fruto hasta la yema masculina del racimo, se caracteriza por sus componentes lignina, celulosa, hemicelulosa, carbono, hidrogeno, nitrógeno, azufre, además de cenizas, humedad entre otras y es abundante existe un aproximado de 351.031 toneladas métricas de residuos lignocelulósicos que provienen del raquis de banano en El Ecuador al año. Nuestro país por la elevada producción de banano es uno de los mayores exportadores a nivel mundial con un estimado del 30%, siendo las provincias de Los Ríos y El Oro los mayores productores de este cultivo ⁷.

La bioadsorción es un método físico mediante el cual una sustancia sólida se pega a una zona superficial de compuestos inertes, vivos u orgánicos, este proceso se determina por la fusión inmediata de ciertos iones metálicos a la superficie del adsorbente ⁶. El proceso de adsorción ha sido probado como una de las mejores tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas en todo el mundo, la mayoría de

los precursores utilizados para la producción de materiales adsorbentes son los desechos agrícolas y naturales, se consideran importantes ya que son económicamente viables y fuentes renovables ⁸, capaces de eliminar importantes cantidades de iones de metales pesados de desechos acuosos, los parámetros que afectan fuertemente a el proceso de adsorción, es la dosis del material adsorbente, el ajuste de pH y tiempo de contacto con el agua contaminada ⁹. El autor ¹⁰, utilizó como material adsorbente cáscara de cacao para la remoción de metales Pb^{+2} y Cd^{+2} , en cambio ¹¹, uso cáscara de naranja como residuo agroindustrial para la adsorción de Pb^{+2} y Cr.

La polimerización de un material agroindustrial resulta ser un problema y la solución puede ser que en la formación entre la fase lignocelulósica y la matriz polimérica se adhieran partículas de fibras, es decir que un tercer componente, el supuesto compatibilizador debe ser utilizado como es el caso de ¹², el polietileno (PE) fue tratado con anhídrido maleico para formar el polietileno maletead, en cambio ¹³, aplica tratamientos químicos por purificación e hidrólisis-ácida (H_2SO_4) es el método de extracción más conocida, eficiente y ampliamente utilizada. En condiciones controladas, este proceso permite romper y eliminar las regiones de fibras celulósicas.

El objetivo del presente estudio es la remoción de metales pesados Pb^{+2} y Cd^{+2} aguas contaminadas aplicando procesos de polimerización o tratamiento al material puro a través de hidrólisis enzimática agregando PEG 4000 y enzima celulasa con el fin de eliminar los azúcares como celulosa y conseguir un material estable aprovechando los materiales lignocelulósicos en este caso raquis de banano.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar un biomaterial lignocelulósico a partir de raquis de banano aplicado a la remoción de metales plomo y cadmio.

Objetivos específicos

- Obtener el biomaterial sometiéndolo a hidrólisis enzimática utilizando celulasa y polimerización simultánea con polietilenglicol 4000.
- Determinar la composición del biopolímero y su comparación con el raquis de banano puro.
- Aplicar el material obtenido a adsorción de plomo y cadmio en solución acuosa.
- Realizar el estudio de Adsorción/Desorción para la determinación de la reusabilidad del biopolímero.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Metales Pesados

Los metales pesados son tóxicos para la flora y la fauna acuáticas, incluso en concentraciones relativamente bajas causan un gran daño al medio ambiente en general. En las industrias como la minería o la galvanoplastia los niveles de metales pesados son de gravedad para el medio ambiente; así como los efluentes no tratados ¹⁴, en aguas residuales se encuentran en grandes cantidades siendo altamente perjudiciales para la salud humana ¹⁵.

Los metales pesados tóxicos que son adsorbidos por el organismo humano a través de los alimentos, pueden desarrollar patologías en las personas, entre los cuales se encuentran el plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo (Cr), el arsénico (As), el zinc (Zn), el cobre (Cu) y el níquel (Ni) ¹⁶.

1.1.1. Contaminación por metales pesados

Las industrias son las principales fuentes de contaminación al medio ambiente ya que estas desechan grandes cantidades de metales y afecta directamente al aire, suelo y aguas subterráneas o superficiales, el aire es afectado principalmente por procesos de combustión, las aguas por descargas de residuos líquidos con altos niveles de contaminación, mientras que los suelos principalmente por las actividades agropecuarias donde se utilizan un sin número de sustancias tóxicas ¹⁷.

La tabla 1, detallará las fuentes principales que ocasionan contaminación por metales pesados (plomo y cadmio), en aguas tanto de actividades comerciales como industriales ^{17,18}.

Tabla 1. Principales actividades industriales y comerciales que generan contaminación de plomo y cadmio.

Fuente	Pb ⁺²	Cd ⁺²
Minería	Si	Si
Electrónica	Si	Si
Agricultura y ganadería	Si	Si
Extracción de minerales	Si	Si

Fundición	Si	Si
Galvanizados	Si	Si
Pinturas y pigmentos	Si	No
Motores de vehículos	No	Si
Metalurgia	Si	No

Fuente: ^{17,18}

1.1.2. Plomo

Uno de los metales pesados que se conoce es el Plomo y se encuentra en la corteza terrestre también se encuentra presente en el agua, aire, suelo, entre otros lugares en la naturaleza. En el medio acuático los metales pesados se encuentran en bajas concentraciones, pero igual es preocupante debido a su toxicidad ¹⁹.

1.1.2.1. Impacto negativo del plomo a nivel mundial

La exposición de las poblaciones humanas al plomo medioambiental fue relativamente baja antes de la revolución industrial, pero ha aumentado con la industrialización y la minería en gran escala ²⁰.

La contaminación por plomo del medio ambiente es alta en relación con la de otros elementos no esenciales. A nivel mundial, se estima que el extenso procesamiento de los minerales de plomo ha liberado alrededor de 300 millones toneladas de plomo en el medio ambiente durante los últimos cinco milenios, principalmente en los últimos 500 años ²⁰.

Tras el advenimiento de los vehículos de motor a comienzos del siglo XX, hubo un aumento sustancial de la contaminación por plomo ambiental debido al uso de plomo en la gasolina. La contaminación por plomo global, atribuye a la mayor circulación del plomo en el suelo, el agua y el aire como resultado de las actividades humanas, sigue siendo significativa ²⁰.

1.1.2.2. Consecuencias a la salud del plomo

Existen dos tipos de toxicidad por plomo, la aguda y crónica siendo esta la más frecuente, los diversos síntomas que se presentan son dolor estomacal, problemas al respirar, náuseas, etc. Y puede afectar considerablemente al sistema nervioso, riñones y efectos gastrointestinales ²¹.

Una forma fácil de ingerir plomo es en el agua potable debido a la corrosión por las tuberías esto principalmente cuando el agua tiene un sabor medio ácido por lo que se recomienda realizar un ajuste de pH para las aguas de uso doméstico ¹¹.

1.1.3. Cadmio

Este metal es clasificado como un ácido blando; así mismo los iones de este metal son de poca tendencia para hidrolizar pH debajo de 8, se lo encuentra por intermedio de procesos metalúrgicos derivados de metales más valiosos como cinc y cobre. El cadmio se utiliza en plásticos en procesos de galvanización y en la producción de pinturas, tintes y baterías ²².

1.1.3.1. Impacto negativo del cadmio a nivel mundial

Desde finales de los años setenta muchos investigadores han registrado grandes concentraciones de cadmio (Cd) en fuentes hídricas. Los estudios geoquímicos han demostró que esta contaminación metálica era esencialmente asociada con los desechos industriales. Esta contaminación causa daños severos a especies que viven en el agua por lo que el consumo de estos resultan ser perjudiciales a nivel mundial ²³.

1.1.3.2. Consecuencias a la salud por cadmio

La toxicidad del cadmio en la salud del ser humano se puede presentar mediante náuseas, diarrea, también destruye los glóbulos rojos, problemas crónicos en los pulmones y hasta deformidad en los huesos ¹⁴, por lo tanto, se deben tomar medidas para reducir la exposición al cadmio en la población general a fin de minimizar el riesgo de efectos adversos para la salud ²⁴.

1.1.4. Límites máximos permisibles de Cadmio y Plomo

En la tabla 2, puede observar los límites máximos permisibles del cadmio y plomo en diferentes tipos de aguas esto en base a la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua ²⁵.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de Cd⁺² y Pb⁺² en diferentes tipos de aguas.

Metal	Aguas de uso doméstico y de consumo humano – tratamiento convencional (mg/L)	Aguas de uso doméstico y de consumo humano – requieren desinfección (mg/L)	Aguas Marinas y de estuario (mg/L)	Agua fría dulce (mg/L)	Agua cálida dulce (mg/L)	Aguas Subterráneas (ug/L)
Cd ⁺²	0.01	0.001	0.005	0.001	0.001	3.2
Pb ⁺²	0.05	0.05	0.01	-	-	45

Fuente: ²⁵

1.2. Biomasa

La biomasa prácticamente es la “materia orgánica originada de un modo anatómico inducido o simple, que suele utilizarse como fuentes de energía” por lo que se puede decir que se tomaría cualquier tipo de sustancia ya sea animal o vegetal ⁷, adicionalmente la biomasa no solo se la puede utilizar para la producción de energía, también se los emplea para la producción de sustancias químicas las cuales tienen un gran valor comercial ²⁶.

Actualmente la biomasa abarca al conjunto de productos energéticos y materias primas de tipo renovable producidas por la materia orgánica. La fotosíntesis acumula energía solar que es contenida por la biomasa, la misma que modifica los compuestos inorgánicos como CO₂ en compuestos orgánicos ⁷.

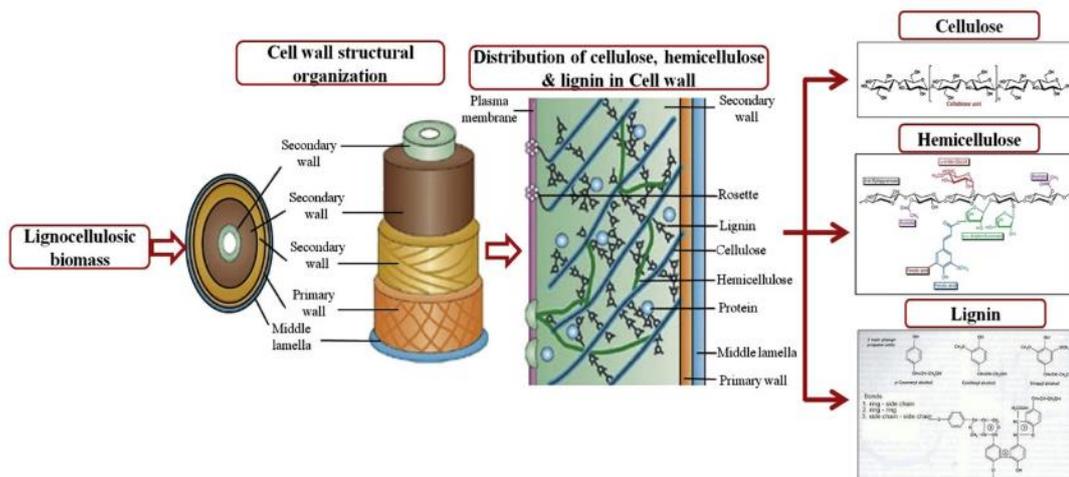
1.2.1. Residuos agroindustriales o lignocelulósicos

Los sustratos lignocelulósicos, siendo baratos y fácilmente disponibles, han adquirido recientemente un interés considerable debido a su posible uso en procesos de fermentación secundarios ²⁷.

Los residuos agroindustriales provenientes de un cultivo no pueden ser usados para el mismo producto del cual fue generado, por lo tanto se puede obtener nuevos productos de valor agregado como por ejemplo utilizarlo para remover metales pesados ²⁹.

Diversos materiales vegetales provienen de los desechos agrícolas, algunos residuos de pasto y componentes leñosos, donde su principal característica es que no tienen valor ni estimación y que están constituidos por tres elementos principales; Lignina (10-25%), Celulosa (40-50%), y hemicelulosa (20-30%) ²⁸.

Figura 1. Marco de la biomasa lignocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina.

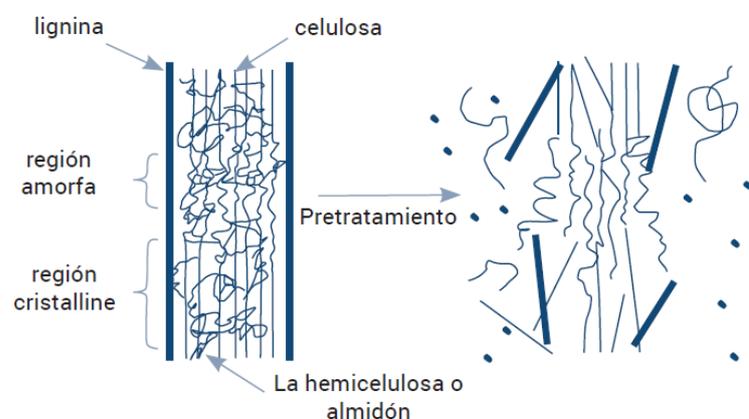


Fuente: ³⁰

1.2.2. Biomasa lignocelulósica

La biomasa Lignocelulósica o agroindustrial es un compuesto que retiene luz por intermedio de los procesos fotosintéticos, que va a depender del tipo de material para que dicha energía pueda guardarse en forma de azúcares, almidones o también como lignina, celulosa y hemicelulosa que son elementos de estructura de mayor dificultad. La biomasa también contiene diversos factores en menor escala como la humedad y materia orgánica ya sea extraíble o no extraíble ⁷.

Figura 2. Forma estructural de la biomasa lignocelulósica.



Fuente: ²⁶.

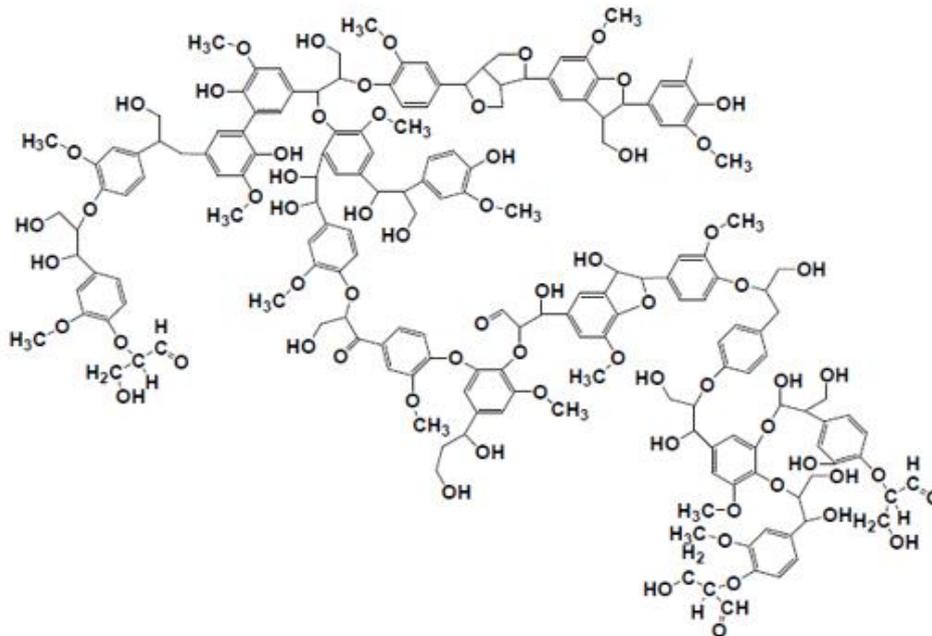
1.2.2.1. Lignina

La lignina es el segundo polímero natural más abundante con la celulosa que es número uno, lo que constituye entre el 10 – 25% de la biomasa lignocelulósica ³¹, también está presente en grandes cantidades en las paredes celulares de las plantas terrestres y es el principal agente vinculante para los componentes fibrosos de la planta, típicamente comprendiendo de 16 a 33% de biomasa vegetal ³².

Es una resina reticulada amorfa con una estructura de polímero tridimensional aromática que tiene fenoles, hidróxidos, grupo carboxilo, alcohol bencílico, metoxilo, aldehídos; lo que genera ser importante material adsorbente para la exclusión de metales pesados en el agua ³², también se caracteriza por ser un complejo polímero aromático hidrófobo, el cual está ligado al proceso de hidrólisis ³⁰.

Existe variedad de fuentes disponibles que contienen lignina como el yute, algodón y hasta la pulpa de madera. La lignina se utiliza en colorantes, emulsionantes, en la fabricación de material resistente en la encuadernación, pinturas y en combustibles para tratamientos en la elaboración de calzados ³¹.

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



Fuente: ³³

1.2.2.2. Celulosa

La celulosa es un polímero lineal, la cual está constituida por moles de D-glucosa la cual se enlaza a la configuración -1-4 mediante un enlace glucosídico, también es conocido por ser muy resistente a la fermentación, el cual posee la característica de formar microfibrillas en los materiales lignocelulósicos siendo el más abundante en la biósfera ^{34,35}.

1.2.2.3. Hemicelulosa

La hemicelulosa son polisacáridos insolubles en agua el cual es químicamente heterogéneo ya que está constituido por diferentes monosacáridos, presenta una estructura compleja de carbohidratos que consiste en polímeros de diferentes azúcares, también son solubles en medios alcalinos ^{17,26,34}.

1.3. Métodos de remoción

La contaminación de metales pesados se ha convertido hoy en uno de los problemas medioambientales más graves. El tratamiento de los metales pesados es de especial preocupación debido a su obstinación y persistencia en el medio ambiente. En los últimos años, se han estudiado exhaustivamente varios métodos para la remoción de metales pesados de las aguas residuales ³⁶.

Los métodos actuales que se han utilizado para tratar las aguas residuales de metales pesados y evalúa estas técnicas. Estas tecnologías incluyen precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración de membrana, coagulación-floculación, flotación y métodos electroquímicos. Es evidente que mediante análisis realizados el intercambio iónico, la adsorción y la filtración de la membrana son los más con frecuencia estudiados para el tratamiento de los metales pesados ³⁶.

1.3.1. Adsorción

La adsorción es un método muy utilizado a la remoción de metales, en el cual se pueden utilizar materiales lignocelulósicos siendo eficaz y económico para el tratamiento de aguas residuales ³⁷. La adsorción ofrece flexibilidad en el diseño y la operación, y en muchos casos, producirá efluentes tratados de alta calidad. Además, porque la adsorción es a veces reversible, los adsorbentes pueden ser regenerados por el proceso conveniente de la desorción ³⁶.

El método de adsorción es eficaz para remover plomo hasta el 95%, la variedad de adsorbentes y biomateriales comerciales presentan buena adsorción lo que favorece su rendimiento ¹⁹.

La adsorción ayuda la remoción de una amplia variedad de contaminadas, debidos a su alta capacidad de adsorción, cinética rápida y rendimiento, básicamente por la estructura física del mismo ³⁸.

Existe una variedad de adsorbentes que se utilizan en la actualidad como carbones activados, arcillas, biopolímeros, zeolitas, perlas de sílice y la que más se está estudiando en los últimos años que son las plantas o desechos lignocelulósicos que han presentado excelentes resultados para la remoción de metales pesados, colorantes iónicos, materiales radioactivos entre otros contaminantes orgánicos e inorgánicos generados por diferentes tipos de industrias ³⁸.

El proceso de la adsorción tiene muchas ventajas sobre otros métodos incluyendo la recuperación del valor del metal, selectividad, operación libre de lodos, rentabilidad y reunión de especificaciones estrictas de descarga ¹⁹.

1.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción o también denominada equilibrio de adsorción es una curva invaluable que describe la interacción entre el adsorbato y el adsorbente ³⁹, el cual nos provee información de la capacidad del adsorbente estudiando dentro de los últimos años han surgió una variedad de modelos que se emplean para las isotermas de equilibrio entre las cuales tenemos Langmuir, Freundlich y Temkin como las principales ⁴⁰.

1.4.1. Isotherma de Langmuir

Isotherma de Langmuir es un modelo de adsorción homogénea las cuales son utilizados en procesos de adsorción mono molecular ⁴¹, también se lo define como un modelo teórico muy útil para describir números finitos de una adsorción en monocapa esto según ³⁹. La ecuación 1, describe la fórmula de la isoterma de Langmuir que se la detalla a continuación:

$$qe = \frac{Q_{max}bCe}{1 + bCe} \quad (1)$$

Dónde:

q_e = Cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg/g)

Q_{max} = Capacidad máxima de cobertura monocapa (mg/g)

C_e = Concentración de equilibrio (mg/L)

b = Constante de isoterma de Langmuir (dm³/mg) ⁴⁰.

1.4.2. Isoterma de Freundlich

Isoterma de Freundlich es un modelo empírico que nos ayuda a la descripción de múltiples capas empleando una distribución no uniforme al momento de la adsorción ⁴⁰, representado por la ecuación 2:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Dónde:

q_e = Cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg/g)

k_F = Constante de la isoterma de Freundlich (mg/g)

C_e = Concentración de equilibrio (mg/L)

n = Intensidad de adsorción ⁴⁰.

1.5. Cinética de adsorción

Es un modelo cinético utilizado para optimizar variedades de condiciones de operación en la adsorción ⁴¹. Los modelos cinéticos de adsorción son representados por 2 aspectos principales: la carga del adsorbente y la concentración en la cual se encuentra la solución, los modelos frecuentemente usados en la dinámica de adsorción son pseudo de primer orden (Lagergren), pseudo segundo orden (Ho) y Elovich ³⁹.

1.5.1. Modelo cinético pseudo primer orden (PPO)

Este modelo también conocido como Lagergren nos ayuda a la adsorción de un sistema sólido-líquido ⁴¹. Es considerado como el primer modelo que define la cinética de un proceso en base a la capacidad de adsorción ⁴². La ecuación 3, corresponde a la cinética PPO:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Dónde:

q_t= Es la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo de contacto (mg/g)

q_e= Cantidad de adsorbato adsorbido por masa de la unidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

t= Tiempo en minutos

k₁= Constante de la tasa de adsorción PPO (min⁻¹)⁴².

1.5.2. Modelo cinético pseudo segundo orden (PSO)

Este modelo también denominado como Ho es un proceso en el cual interviene un mecanismo de Quimi adsorción, se destaca por su particularidad de estimar la carga en equilibrio³⁹, se lo determina mediante la ecuación 4:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

Dónde:

q_t= Capacidad de adsorción que alcance a un tiempo determinado

q_e= Capacidad de adsorción al momento que alcance el equilibrio

t= Tiempo en minutos

k₂= Constante de la tasa de adsorción PSO (g/mg min)⁴².

1.6. Hidrólisis Enzimática

Es una técnica viable, de bajo costo y amigable con el medio ambiente, éste proceso va a depender considerablemente del pH, factores viz, temperatura de tratamiento, tiempo de contacto y de las actividades enzimáticas²⁸.

1.7. Polietilenglicol

El glicol de polietileno (PEG) es un polímero de elección en los sistemas de entrega de fármacos. PEG gana fama por su alta flexibilidad de estructura, biocompatibilidad, desprovisto de cualquier obstáculo estérico, y alta capacidad de la hidratación⁴³.

1.7.1. Tipos de Polietilenglicol

El glicol de polietileno 100 y 700 a temperatura entre 25° y 30°C se encuentra en forma líquida, en la escala de 100 a 2000 son sólidos blandos y en clavijas con MW mayor a 2000 son de estado sólido duro cristalino con un punto de fusión de 63°C, con elevada polaridad aumenta la hidrofílico y por ende mejora la solubilidad en medios acuosos ⁴³.

1.8. Equipo empleado para la determinación de metales pesados adsorbidos

1.8.1. Equipo de adsorción atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es un método analítico para la determinación de las concentraciones de diferentes metales ¹¹, eso se lo hace con muestras líquidas basada en la energía absorbida de ciertas longitudes de onda de la luz (generalmente 190 a 900 nm) ⁴⁴.

En el laboratorio de investigación se cuenta con un equipo de absorción atómica marca Shimadzu AA-6300 equipado con un atomizador de tubo de cuarzo tipo T con calentamiento por llama (14 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro interior) que se utilizó para el análisis de Plomo y Cadmio ⁴⁵.

CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación, detallaremos los materiales, reactivos, equipos y respectivos métodos que se emplearon en la presente investigación.

2.1. Materiales

- ✓ Mandil
- ✓ Mascarillas
- ✓ Guantes
- ✓ Vasos de precipitación de 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml
- ✓ Balón volumétrico de 10 ml, 25 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml
- ✓ Probeta de 10 ml, 25 ml, 100 ml
- ✓ Embudo
- ✓ Soporte
- ✓ Papel filtro
- ✓ Tijera
- ✓ Micro pipeta de 10 μ L, 100 μ L, 1000 μ L, 10 mL
- ✓ Espátula
- ✓ Frascos para muestras de 30 ml
- ✓ Frascos ámbar de 50 ml, 100 ml, 500 ml, 1000 ml
- ✓ Varilla de agitación
- ✓ Etiquetas
- ✓ Fundas auto cierre
- ✓ Luna de reloj
- ✓ Crisol
- ✓ Pinzas
- ✓ Membrana de fibra de vidrio
- ✓ Embudo buchner

2.2. Reactivos

- ✓ Agua destilada
- ✓ Agua desionizada
- ✓ Cloruro de Cadmio - Cl_2Cd
- ✓ Nitrato de Plomo II - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- ✓ Ácido cítrico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

- ✓ Hidróxido de sodio - NaOH
- ✓ Ácido nítrico - HNO₃
- ✓ Polietilenglicol 4000 - C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}
- ✓ Celulosa (Sigma Aldrich)
- ✓ Estándar de plomo
- ✓ Estándar de cadmio
- ✓ Ácido nítrico comercial y concentrado – HNO₃
- ✓ Ácido clorhídrico – HCl
- ✓ Hipoclorito de sodio - NaClO (70%)
- ✓ Ácido sulfúrico - H₂SO₄ (96%)
- ✓ Etanol – C₂H₄O (99.8%)
- ✓ Ácido acético - CH₃COOH (100%)
- ✓ Nitrógeno - N₂ (5.0)
- ✓ Acetileno - C₂H₂ (99.7%)

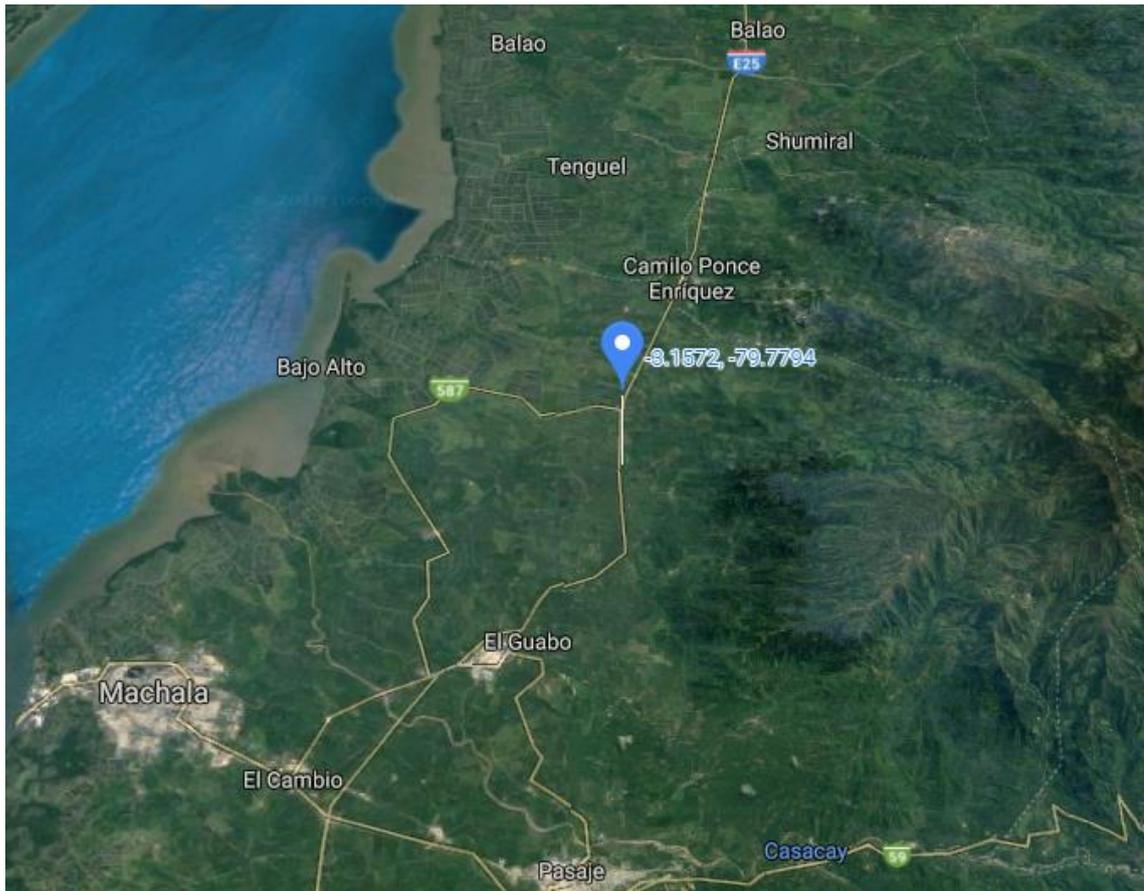
2.3. Equipos

- ✓ Molino
- ✓ Estufa Memmert
- ✓ Balanza analítica Shimadzu AUX 220
- ✓ pH-metro Metler Toledo
- ✓ Agitador orbital
- ✓ Espectrofotómetro de adsorción atómica Shimadzu AA-6300
- ✓ Extractor acelerado automático Thermo Scientific Dionex ASE150
- ✓ Bomba del vacío
- ✓ Planchas de calentamiento y agitación
- ✓ Tanque de nitrógeno II
- ✓ Tanque de acetileno
- ✓ Compresor Campbell Hausfeld
- ✓ Campana de extracción
- ✓ Termobalanza Ohaus
- ✓ Tamiz

2.4. Lugar de recolección del raquis de banano

La materia prima utilizada como residuos lignocelulósicos fueron recolectados en la Provincia de El Oro cantón, El Guabo sitio Monterrey en la finca “La Silva”.

Figura 4. Ubicación de la finca “La Silva”



Fuente: Google maps, 2019

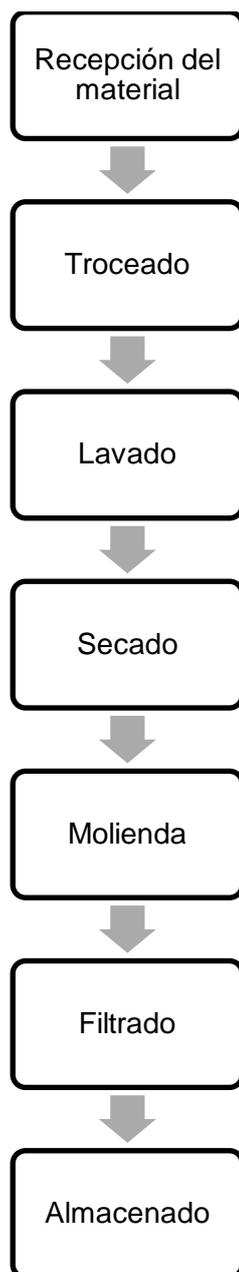
2.5. Desarrollo experimental

2.5.1. Preparación de la muestra

Se recibió el raquis de banano y se procedió a trocearlo a un tamaño de 3 cm aproximadamente, se lo lavó con agua destilada para retirar el exceso de látex para luego colocarlo en la estufa para la extracción de humedad a una temperatura de 60 grados centígrados durante 48 horas, una vez seco se la llevó a un molino para disminuir su tamaño de partícula en la cual se la filtró utilizando un tamiz de 250 μm para controlar el tamaño de partícula, luego de que la muestra se filtró se las almacenó en fundas herméticas hasta su posterior uso.

A continuación, en el diagrama 1, se puede apreciar el procedimiento para la obtención del material raquis de banano.

Diagrama 1. Flujo del proceso de la preparación del raquis de banano.

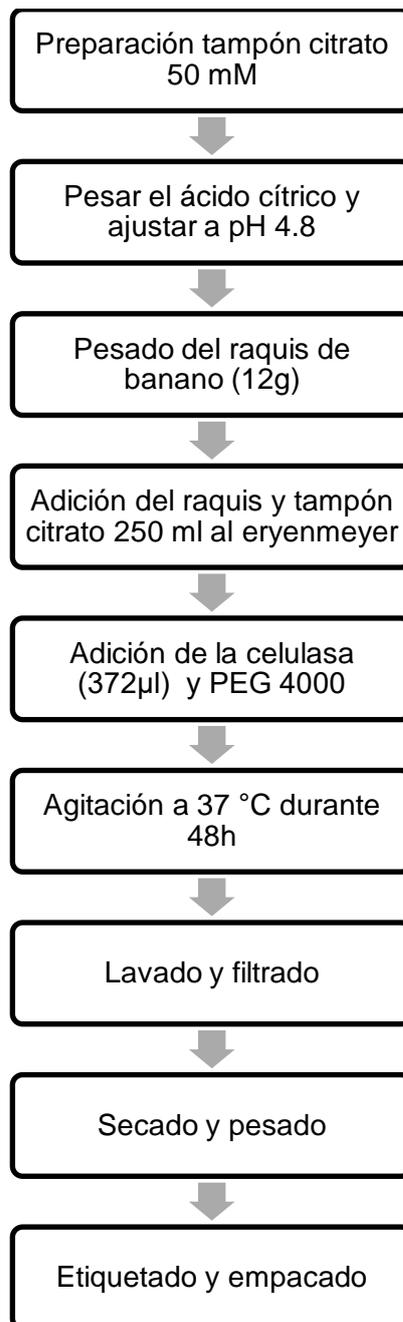


2.5.2. Obtención del material biomasa polimerizada (BPEG)

Una vez obtenido el raquis de banano se procedió a preparar el material BPEG para la respectiva adsorción de metales pesados, para ello se preparó tampón citrato a 50 mM pesando 4.8 g de ácido cítrico y disolviéndolo en agua desionizada llevando a un pH de 4.8 controlando con un pH-metro, añadiéndole cantidades apropiadas de NaOH 0.1 M, 8 M o 12 M, hasta ajustar al pH deseado. Se pesó 12 g de la muestra raquis de banano y se le añadió a un erlenmeyer donde se agregó 250 ml de tampón citrato a 50 mM previamente preparado, luego se procedió a pesar 0.6 g de polietilenglicol

(PEG4000) y se lo disolvió con 50 ml de tampón citrato y se le agregó al erlenmeyer que contenía la biomasa, se agitó la muestra durante 15 minutos y se le agregó 372 μ l de celulasa, se colocó la muestra en agitación en la estufa a 37 grados centígrados durante un tiempo de 48 horas, se retiró la muestra y se lavó con alcohol al 70%, luego se le hizo entre 5 a 6 lavadas con agua desionizada para filtrar la muestra y proceder a colocar en la estufa para la pérdida total de humedad, se retira la muestra se la pesa, etiqueta y empaca para su posterior análisis, como se muestra en el diagrama 2.

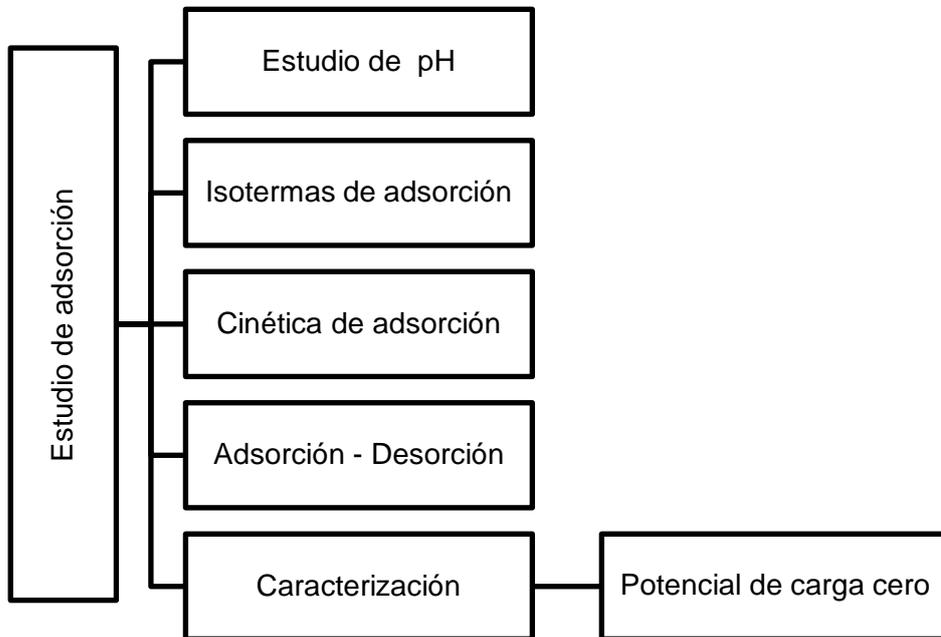
Diagrama 2. Flujo del proceso para la obtención de la biomasa polimerizada.



2.6. Estudio de adsorción

Para realizar el estudio de adsorción se toma en cuenta los siguientes parámetros que se detalla a continuación en el diagrama 3.

Diagrama 3. Esquema del estudio de adsorción.



2.6.1. Estudio de pH

Para realizar el estudio de pH se pesó 0.0250 g de la BPEG y se le agregó en 25 ml de las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} las cuales fueron preparadas a partir de $Pb(NO_3)_2$ y Cl_2Cd respectivamente, a una concentración de 50 ppm cada una previamente, estos a un pH de 2, 3, 4, 5, 6 y 2, 4, 6, 8, 9 respectivamente, cada uno por triplicado, se dejó en agitación constante de 150 rpm durante 24 horas para que ocurra la adsorción de los metales en mención, luego de este tiempo se realizó la lectura del pH final y se procedió a filtrar 15 ml por muestra para dar paso a la lectura en el equipo de adsorción atómica, donde para el caso de la lectura del Pb^{+2} y Cd^{+2} se utilizó 4 estándares de 5 ppm, 25 ppm, 40 ppm, 50 ppm y 0.2 ppm, 0.5 ppm, 0.8 ppm, 1 ppm respectivamente.

2.6.2. Isotermas de adsorción

Después de realizar el estudio de pH y obtenidos los resultados se procedió a analizar el estudio de equilibrio (isotermas de adsorción) para lo cual se realizó los siguientes pasos:

- En primer lugar, se preparó soluciones madres de plomo a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y cadmio a partir de Cl_2Cd a una concentración de 1000 ppm ajustando al pH más óptimo que se determinó mediante el estudio de pH para cada metal, luego se llevó a diferentes concentraciones a partir de las soluciones madres para realizar el respectivo isoterma de adsorción.
- Las concentraciones a las que se trabajó fueron de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 200 ppm para el Pb^{+2} y 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm para el Cd^{+2} , estas se prepararon a partir de la solución madre de cada uno respectivamente.
- Después de haber preparado las diferentes concentraciones se pesó 0.0250 g de la BPEG y se le añadió 25 ml de las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} a las diferentes concentraciones, estos análisis igualmente se trabajó por triplicado, se dejó en agitación constante de 150 rpm durante 24 horas en el cual permanece en constante interacción entre el adsorbente y el adsorbato, luego de este tiempo se hizo la lectura del pH final y se procedió a filtrar 15 ml por muestra para la lectura en el equipo de adsorción atómica.
- Una vez obtenidos los resultados que se determinó en el equipo de adsorción atómica se procedió al análisis para graficar mediante el software Origin 9.0, que determinó que modelo matemático se ajusta mejor a la isoterma de adsorción, en la cual se evaluó mediante las ecuaciones de adsorción de Langmuir y Freundlich.

2.6.3. Cinética de adsorción

Para realizar la cinética de adsorción se procedió a preparar 500ml de las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} a una concentración de 100 ppm a partir de soluciones madres de 1000 ppm ya antes preparadas y ajustadas a el pH más óptimo antes leído para ambos metales.

Para ello se pesó 0.5g del material adsorbente BPEG y se agregó a las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} donde se dejó en agitación constante durante 2 horas y media, la cual desde el minuto cero se tomó 10 ml de la muestra y se la filtró, luego cada 3 minutos durante media hora, cada 10 minutos durante la próxima hora y finalmente cada 30 minutos la siguiente hora.

Las muestras recogidas tanto de la solución de Pb^{+2} y Cd^{+2} se procedió a hacer la lectura en el equipo de adsorción atómica y luego de la obtención de resultados y con

la ayuda del software Origin 9.0 se lo analizó, se graficó e interpretó para determinar qué modelo matemático se ajustó mejor a la cinética de adsorción en el cual se utilizó los modelos PPO y PSO.

2.6.4. Adsorción – Desorción

Para realizar el estudio de adsorción – desorción la cual ayudara a determinar la reusabilidad del material BPEG se preparó soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} a concentraciones de 100 ppm ajustándolo a sus pHs más óptimos para realizar el estudio de adsorción y se preparó una solución de HCl a 0.1 N, para realizar el estudio de desorción.

Para realizar el estudio de adsorción se pesó 0.0250 g del material adsorbente y se le agregó en 25 ml de las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} respectivamente, realizando cada muestra por triplicado y se dejó en agitación constante durante 24 horas, luego se hizo la lectura de sus pHs final y se procedió a filtrar 10 ml de muestra para realizar la lectura en el equipo de absorción atómica.

El material adsorbente que no se degradó tanto de las soluciones de Pb^{+2} y Cd^{+2} se lavó con agua desionizada para efectuar el estudio de desorción utilizando la solución de HCl 0.1 N, se agregó 25 ml de la solución de HCl, igualmente se trabajó por triplicado, se dejó en agitación constante durante 24 horas, se realizó la lectura de sus pHs final y se procedió a filtrar 10 ml de muestra para hacer la lectura en el equipo de adsorción atómica, de esta manera se cumpliría con el primer ciclo, este procedimiento se lo repitió hasta 5 ciclos para la obtención de los resultados, se procedió a graficar y analizar la reusabilidad del material BPEG.

2.6.5. Caracterización

La caracterización del material tuvo lugar en el Área de Control Ambiental del Laboratorio de Investigación de la Unidad Académica de Ciencias Química y la Salud de la Universidad Técnica de Machala, donde se analizó extraíbles, lignina, holocelulosa, celulosa, hemicelulosa y potencial de carga cero.

2.6.5.1. Extraíbles

Para realizar la eliminación de extraíbles del biomaterial lignocelulósico del raquis de banano y BPEG se utilizó el método 20 el cual viene programado en el equipo Dionex ASE 150 ⁴⁶, para ello se pesó 3 g de cada uno, para eliminar cualquier exceso de humedad se llevó las muestras a la estufa a 60 grados centígrados durante media hora, paralelamente también se llevó a la estufa las membranas de fibra de vidrio y las

celdas que se utilizaron en el equipo Dionex ASE 150 con el que se realizó el proceso..

Se procedió a encender el equipo y se seleccionó el método 20 donde se lo dejó calentar durante 5 minutos esto por defecto del software automáticamente, a una presión 1500 PSI y a una temperatura de 100°C para que esté listo para su uso, de igual manera se colocó etanol, el cual se hará el lavado de los materiales lignocelulósicos con los que se trabajó.

Se sacó las muestras de la estufa y se procedió a colocarlas en las celdas con sus respectivas membranas de fibra de vidrio, una vez que se tuvo listo la celda con la muestra se llevó las celdas al equipo Dionex ASE 150 donde se lavó durante media hora con etanol - nitrógeno, luego se lo llevó a la estufa para secado a 103°C durante 12 horas, se llevó al decantador y se realizó pesadas en una balanza analítica hasta obtener peso constante.

Luego mediante la siguiente ecuación 5, se procedió a calcular el porcentaje de eliminación de extraíbles:

$$\% \textit{Extraibles} = ((PM_0 - PM_F)100) / PM_0 \quad (5)$$

Dónde:

PM₀= Peso inicial de la muestra antes de iniciar el procedimiento

PM_F= Peso de muestra posterior a su extracción y secado

2.6.5.2. Lignina

Para el cálculo del porcentaje de lignina en materiales lignocelulósicos se desarrolló con la norma TAPPI T 222 o también denominada método de Klason ⁴⁷, para lo cual se trabajó con 1 g de material libre de extraíbles, se colocó en una vaso de precipitación de 100 ml, paralelamente se preparó H₂SO₄ al 72% a partir de H₂SO₄ concentrado 96%, se lo llevó a una temperatura entre 10 a 15°C.

Se tomó 25 ml de H₂SO₄ 72% y se añadió en el vaso con el material esto de forma gradual en pequeñas proporciones, mientras se lo mantuvo en baño María de entre 1 a 5°C mientras se dispersa el material en su totalidad, luego se tapó el vaso con una luna de reloj mientras se lo mantuvo a un baño de 20°C durante 2 horas las muestras se las agitó frecuentemente durante este tiempo.

Luego se transfirió el material a un Erlenmeyer de 1000 ml donde previamente se le agregó 300 ml de agua desionizada, esto con el fin de reducir la concentración del H₂SO₄ al 3%, luego se le añadió 300 ml más de agua para diluir completamente el ácido, se lo hizo hervir moderadamente sin dejar que se consuma drásticamente el volumen durante 4 horas.

Posteriormente se dejó decantar la muestra en su totalidad en el erlenmeyer en una posición inclinada esto en algunos casos puede requerir un tiempo de una noche, luego se lo filtró en un embudo buchner realizando lavados con agua caliente, se llevó el papel filtro con el material a una luna de reloj y se lo colocó a la estufa a 105°C durante 12 horas, para luego mediante peso contante obtener el peso final de lignina.

Para calcular el contenido de lignina presente en el material se realizó mediante la ecuación 6:

$$\%Lignina = (PM_F \times 100) / PM_0 \quad (6)$$

Dónde:

PM₀= Peso de la muestra antes de iniciar el proceso

PM_F= peso de la muestra posterior al proceso y secado ⁴⁷.

2.6.5.3. Holocelulosa

Para la determinación de holocelulosa se hizo en base al método de la ASTM D-1104, para lo cual se pesó 2 g libre de extraíbles, se lo colocó en un erlenmeyer de 250 ml añadiendo 150 ml de agua desionizada, se le agregó 1 g de NaClO y 200 µL de CH₃COOH muy frío, se lo llevó a baño maría entre 75 a 85°C, se lo tapó con papel Parafilm haciendo unos pequeños orificios para que evapore la solución.

Este proceso se lo realizó durante 1 hora, luego nuevamente se le agregó las mismas cantidades de NaClO y CH₃COOH para la siguiente hora, este proceso se lo repitió cada hora manteniendo la temperatura hasta alcanzar el blanqueamiento total de la muestra.

Luego se lo llevó a él erlenmeyer a un baño de hielo a 10°C, luego se filtró lavando con agua desionizada fría, adicionalmente se lavó, taro y pesó un crisol donde se colocó la muestra para llevar a la estufa a 105°C, finalmente se llevó la muestra a un desecador donde mediante peso constante se determinó el peso total de holocelulosa.

Para determinar el porcentaje de holocelulosa se utilizó la ecuación 7, presentado a continuación:

$$\%Holocelulosa = ((PM_F)100)/PM_0 \quad (7)$$

Dónde:

PM₀= Peso muestra antes de iniciar el proceso de holocelulosa

PM_F= Peso muestra luego del tratamiento y secado

2.6.5.4. Celulosa

La determinación del porcentaje de celulosa en materiales lignocelulósicos se lo determinó en base a la norma TAPPI T 203, se pesó 1 g de material blanqueado posterior al tratamiento de holocelulosa, se colocó un Erlenmeyer de 250 ml y se lo llevó a baño de agua a temperatura ambiente, paralelamente se preparó NaOH al 17.5%, y se añadió 10 ml al erlenmeyer con la muestra, se agitó y dejó reposar por un tiempo de 5 minutos.

Luego se añadió 5 ml más de NaOH 17.5% se agitó manualmente y se dejó reposar media hora, posteriormente se agregó 30 ml de agua desionizada se agitó y dejó reposar 1 hora, luego mediante un equipo de filtración al vacío se filtró la muestra realizando lavados con una solución de 30 ml agua y 25 ml NaOH 17.5%, después se lavó con 30 ml más de agua.

Adicionalmente se preparó CH₃COOH al 10% y se aplicó 5 ml sin aplicar al vacío y se lo dejó reposar durante 3 minutos, por último, se lavó con 50 ml de agua aplicándolo al vacío, se llevó el papel filtro con la muestra a una luna de reloj para llevarlo a secar en la estufa a 70°C durante 12 horas, se llevó la muestra al desecador y por medio de peso constante obtener el peso final de celulosa.

La determinación del porcentaje de celulosa se lo cálculo en base a la ecuación 8, presentada a continuación:

$$\%Celulosa = \left(\frac{PM_f \times 100}{PM_0} \right) \quad (8)$$

Dónde:

PM₀= Peso de la muestra antes del tratamiento de la celulosa

PM_F= Peso final después del proceso y secado

2.6.5.5. Hemicelulosa

Para determinar el porcentaje de hemicelulosa presentes en materiales lignocelulósicos se lo realizó por diferencia entre el porcentaje de holocelulosa y celulosa, ya que no existe un método o norma confiable para encontrar el % de hemicelulosa.

Mediante la ecuación 9, presentada a continuación se determinó el porcentaje de hemicelulosa:

$$\%**Holocelulosa** = (\%*Celulosa* + \%*Hemicelulosa*) \tag{9}$$

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del material

Para realizar la caracterización del material biomasa polimerizada en primer lugar se eliminó los extraíbles con fin de limpiar el material de sus componentes orgánicos de bajo peso molecular que pueda interferir al momento del análisis de lignina, holocelulosa, celulosa y hemicelulosa.

Dentro de la caracterización también se estudió el comportamiento del pH en base al potencial de carga cero, en el cual se trabajó a cinco pHs diferentes para determinar cómo actúa el material después de un día de contacto y agitación constante.

3.1.1. Cálculo de extraíbles

La eliminación de extraíbles se lo realizó para eliminar los componentes orgánicos que pueden presentar interferencia al realizar los otros métodos de caracterización química del material ⁷.

Para la determinación del porcentaje de eliminación de extraíbles se lo hizo mediante el equipo Dionex ASE 1500 ⁴⁶, donde se trabajó con raquis de banano y BPEG, a continuación, en la tabla 3, se detallan los datos obtenidos en los análisis realizados para eliminación de extraíbles.

Tabla 3. Datos obtenidos para determinar el porcentaje de eliminación de extraíbles.

Biomaterial Lignocelulósico	PM₀ (g)	PM_F (g)	% Extraíbles
BPEG	3.0015	2.7005	10
Raquis de banano	3.0007	2.5800	14

En esta tabla se puede observar q el porcentaje de eliminación de extraíbles fue de 10% para BPEG y 14% para raquis de banano, en otras investigaciones según ⁷, el porcentaje de eliminación de extraíbles para raquis de banano fue de 11.09%.

3.1.2. Cálculo de Lignina

La lignina es uno de los componentes más importantes de los residuos lignocelulósicos, para ello se determinó mediante la norma TAPPI T 222 ⁴⁷, tanto para el raquis de banano y la BPEG para comprobar que el raquis de banano al momento de someterlo a hidrolisis enzimática el porcentaje de lignina aumentaría en comparación con el de raquis de banano puro, en la tabla 4, se observará los resultados obtenidos en la determinación de lignina.

Tabla 4. Cálculo del porcentaje de Lignina.

Material	PM₀ (g)	PM_F (g)	% Lignina
Raquis de banano	1.5008	0.1861	12.4
BPEG	1.5023	0.4943	32.9

En otras investigaciones realizadas por ³⁵, el porcentaje de lignina en el raquis de banano fue de 9.85%, mientras tanto ⁴⁸, obtuvo que el porcentaje de lignina fue de 23 y 19.98% para la hoja de mazorca de maíz y bagazo de caña respectivamente, los cuales se detallaran en la tabla 5.

Tabla 5. Comparación del porcentaje de lignina en diferentes materiales.

Material	% Lignina	Autores
Raquis de banano	9.85	³⁵
Hoja de mazorca de maíz	23	⁴⁸
Bagazo de caña	19.98	⁴⁸
Raquis de banano	12.4	Presente estudio
BPEG	32.9	Presente estudio

En la tabla 5, se puede observar que diferentes autores trabajaron con materiales lignocelulósicos y obtuvieron resultados bastante similares, pero muy diferentes en comparación de nuestro biopolímero BPEG ya que este material al ser tratado aplicando hidrolisis enzimática se eliminan algunos compuestos que no se deseaban y por lo tanto el % lignina aumentó considerablemente.

3.1.3. Cálculo de Holocelulosa

Según ⁷, la holocelulosa es uno de los componentes principales del material lignocelulósico el cual representa el total de carbohidratos polímeros que equivale a la suma del % de celulosa y hemicelulosa.

La determinación de holocelulosa se realizó en base al método de la ASTM D-1104 ⁴⁹, tanto para el raquis de banano como para BPEG, la tabla 6, que se presenta a continuación, detallará los resultados obtenidos:

Tabla 6. Cálculo del porcentaje de holocelulosa.

Material	PM _o (g)	PM _F (g)	% Holocelulosa
Raquis de banano	2.0085	0.9065	45.13
BPEG	2.0011	1.1172	55.83

En otras investigaciones realizadas por ⁷, el porcentaje de holocelulosa para raquis de banano fue de 75.43%, mientras tanto ⁴⁸, trabajó con hoja de mazorca de maíz y bagazo de caña donde obtuvo 78.86 y 73.24% de holocelulosa respectivamente.

3.1.4. Cálculo de Celulosa

La celulosa es denominada uno de los mayores componentes de membrana celular que posean la gran mayoría de las plantas ³⁵, al determinar el porcentaje de celulosa se tomó como guía la norma TAPPI T 203 ⁵⁰, de igual manera se trabajó con el biomaterial raquis de banano y BPEG.

En la tabla 7, se mostrarán los resultados del porcentaje de celulosa obtenidos para los 2 materiales según datos experimentales:

Tabla 7. Cálculo del porcentaje de celulosa.

Material	PM _o (g)	PM _F (g)	% Celulosa
Raquis de banano	1.0019	0.3072	30.66
BPEG	1.0034	0.2318	23.1

Como se puede observar el porcentaje de celulosa del raquis de banano fue superior al de BPEG esto debido a que el material BPEG fue sometido a un tratamiento de hidrólisis la cual hace que el porcentaje de celulosa disminuya, en otras

investigaciones el porcentaje de celulosa para raquis de banano fue de 30.6% según ³⁵, el BPEG comparando con otros residuos tales como hoja de mazorca de maíz y bagazo de caña que fueron investigados por ⁴⁸, es menor en cuando a su porcentaje de celulosa.

En la tabla 8, se podrá apreciar comparaciones de porcentaje de celulosa en base a otras investigaciones:

Tabla 8. Comparación del porcentaje de celulosa con otros materiales.

Material	% Celulosa	Autores
Raquis de banano	30.6	³⁵
Bagazo de caña	41.67	⁴⁸
Hoja de mazorca de maíz	43.14	⁴⁸
Raquis de banano	30.66	Presente estudio
BPEG	23.1	Presente estudio

La tabla 8, muestra como el biopolímero BPEG contiene un % celulosa menor en comparación con los otros materiales en mención, esto debido a que el material fue tratado con la enzima celulasa, encargándose de obtener monómeros de glucosa a partir de la descomposición de la celulosa.

3.1.5. Cálculo de Hemicelulosa

La hemicelulosa en conjunto con la lignina y celulosa son las encargadas de proporcionarle firmeza a la pared celular, siempre y cuando exista una buena interacción entre estas ¹⁷. La determinación de hemicelulosa se la realizó por diferencia de porcentaje entre la holocelulosa y la celulosa.

En la tabla 9, se puede apreciar los resultados obtenidos tanto para el raquis de banano como BPEG según los datos experimentales:

Tabla 9. Cálculo del porcentaje de hemicelulosa.

Material	%Holocelulosa	%Celulosa	% Hemicelulosa
Raquis de banano	45.13	30.66	14.47
BPEG	55.83	23.1	32.73

Como se puede apreciar en la tabla el porcentaje de hemicelulosa por diferencia de porcentaje es de 14.47 para el raquis de banano, mientras que para BPEG es de 32.73%, mientras tanto ³⁵ trabajó también con raquis de banano donde obtuvo 15.7% de hemicelulosa, de igual manera ⁴⁸ obtuvo un 35.72 y 31.27% de hemicelulosa de hoja de mazorca de maíz y bagazo de caña respectivamente.

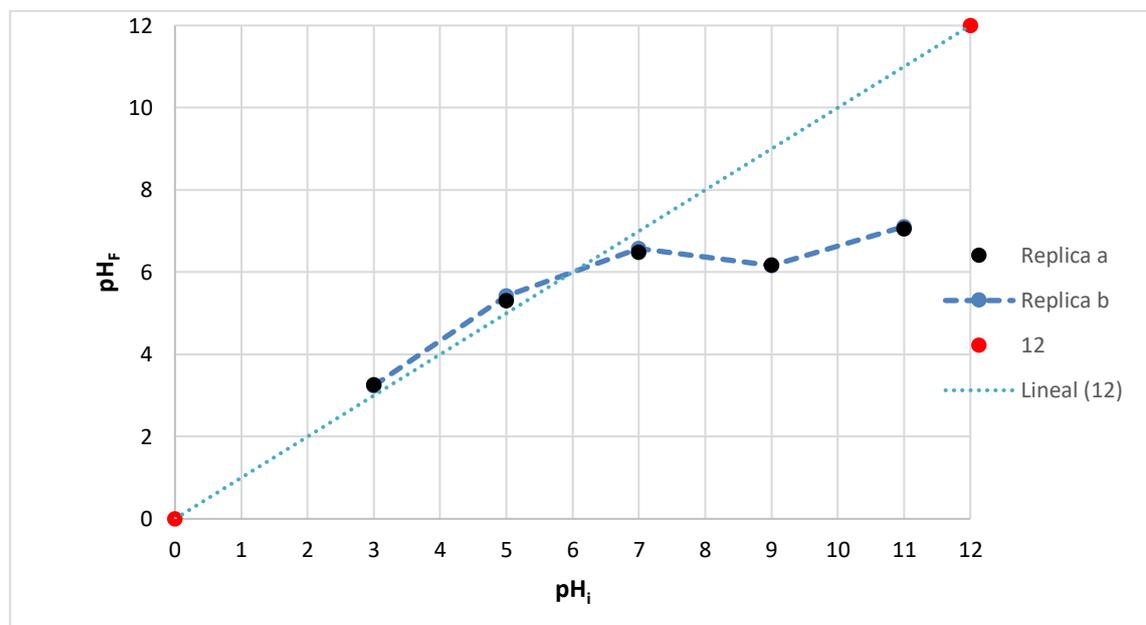
3.1.6. Potencial de carga cero (PZC)

El (PZC), se define como el valor en que el pH es neutro, donde existe una interacción de la carga neta de las partículas sobre la superficie del sólido adsorbente, de igual manera PZC es el punto donde corta la diagonal entre el pH inicial en función del pH final ⁵¹.

Otros autores ¹⁰, indican que es un punto de equilibrio de cargas donde valores superiores a la diagonal representan cargas negativas mientras que valores inferiores a la diagonal indican cargas positivas.

Para determinar el PZC se partió de una solución de cloruro de sodio (NaCl) que va en un rango de pH de 3 a 11, en donde la línea de intersección que corta con la diagonal es el valor del punto de carga cero del material adsorbente BPEG, que se detalla en la gráfica 1.

Gráfica 1. Potencial de carga cero (PZC) de la BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 h, Agitación 150 rpm, pH_i 3-5-7-9-11.

Acorde a los datos experimentales obtenidos después del análisis se constató que el punto de carga cero fue 6.0, donde se puede observar que el material tiene una atracción electrostática posiblemente baja hacia metales por debajo de este pH. También se pudo constatar que el biopolímero es negativo entre pH 3 y 5, por lo tanto, hay menos hidrógenos ya que el pH aumenta, mientras que es positivo entre pH 7 a 11 ya que el pH disminuyó lo que indica que hay más hidrógenos.

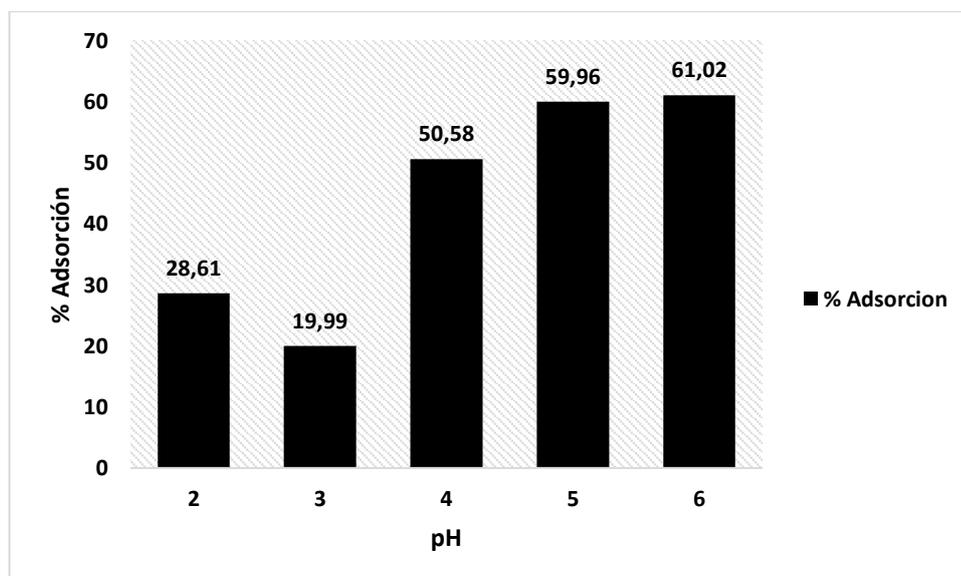
En un estudio anterior realizado por ¹⁰, con material de cáscara de cacao utilizado como adsorbente el PZC fue de 6.96, así mismo el trabajo realizado por ⁵², obtuvo resultados de 6.90 de igual material adsorbente cáscara de cacao, también según ⁵¹, obtuvo resultados de 5.40 y 4.61 para cascarilla de arroz y corteza de coco respectivamente.

3.2. Estudio de pH

3.2.1. Estudio de pH para el Pb⁺²

Para realizar el estudio de pH para el Pb⁺² se trabajó con rangos desde 2 a 6, proporcionando diferentes resultados para cada pH analizado, el pH 6 fue el que presento un mayor porcentaje de adsorción con un 61.02% el cual se lo puede observar en la gráfica 2, presentado a continuación:

Gráfica 2. Estudio pH del Pb⁺² con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 h, Agitación 150 rpm, pH_i 5.5

Como se puede apreciar en el gráfica 2, el pH 6 y 5 es el cual se obtiene un mayor por porcentaje de adsorción, por lo cual se tomó como referencia el pH 5.5 para realizar los respectivos análisis, otros autores ⁵³, trabajaron con perlas de quitosano modificado con hierro donde alcanzaron un 90% de remoción de Pb⁺², presentado a continuación, en la tabla 10.

Tabla 10. Comparación de diferentes materiales en cuanto a su porcentaje de remoción de Pb⁺².

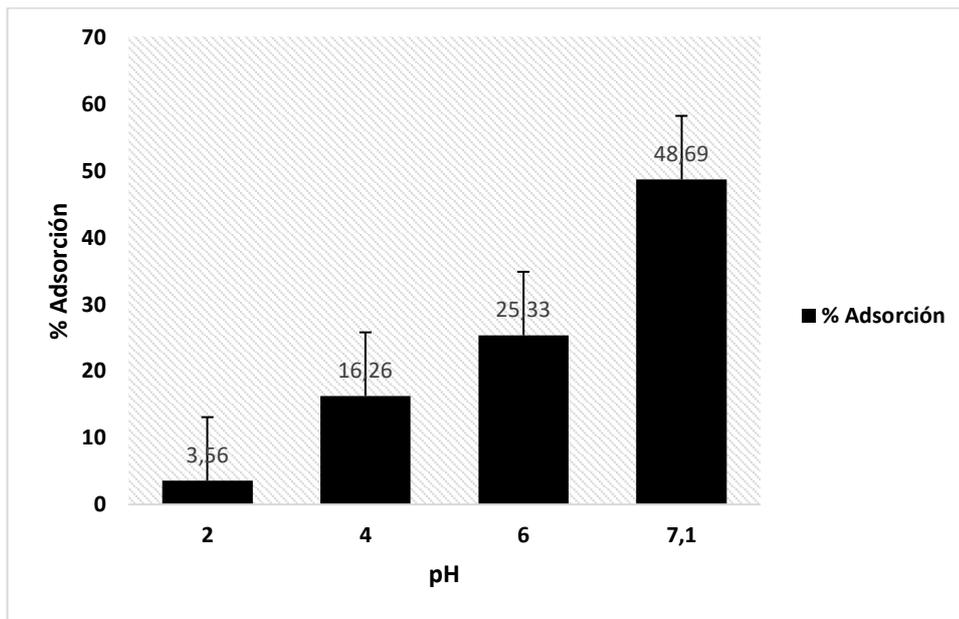
Material	% Remoción	Autores
Carbón activado proveniente de hueso de vaca	50	⁵⁴
Perlas de quitosano modificado con hierro	90	⁵³
BPEG	60.49	Presente estudio

La tabla 10, se puede apreciar que el material carbón activado proveniente de hueso de vaca muestra es menos eficiente en cuanto a remoción de Pb⁺², mientras tanto trabajando con perlas de quitosano para la remoción de Pb⁺² es más eficiente que el biopolímero BPEG, en cambio desde el punto de vista económico y ambiental el biopolímero demanda menos costo para su tratamiento al mismo tiempo que le estaríamos dando un valor agregado, casi con los mismos resultados en cuanto a la remoción del metal.

3.2.2. Estudio de pH para el Cd⁺²

Para realizar el estudio de pH para el Cd⁺² se trabajó con rangos desde 2 a 7.1 donde se obtuvo diferentes resultados para cada pH analizado, el pH 7.1 fue el que presentó un mayor porcentaje de adsorción con un 48.69% el cual se lo puede observar en la gráfica 3, presentado a continuación:

Gráfica 3. Estudio pH del Cd²⁺ con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 h, Agitación 150 rpm, pH_i 7.1

De acuerdo a la gráfica 3, se puede observar que a un pH 7.1 se obtiene una mayor adsorción de 48.69% en comparación con el pH 6, 4 y 2 que adsorben significativamente un porcentaje menor. Según datos recolectados de ⁵⁵, donde trabajó con biopolímeros celulósicos injerto a copolímero obtuvo 48% de remoción para el Cd²⁺, mientras otros autores ⁵⁶, trabajaron con hidrogel funcionalizado con sulfidrido dando resultados más bajos para remoción de Cd²⁺ en comparación con BPEG, siendo este de 17.7%.

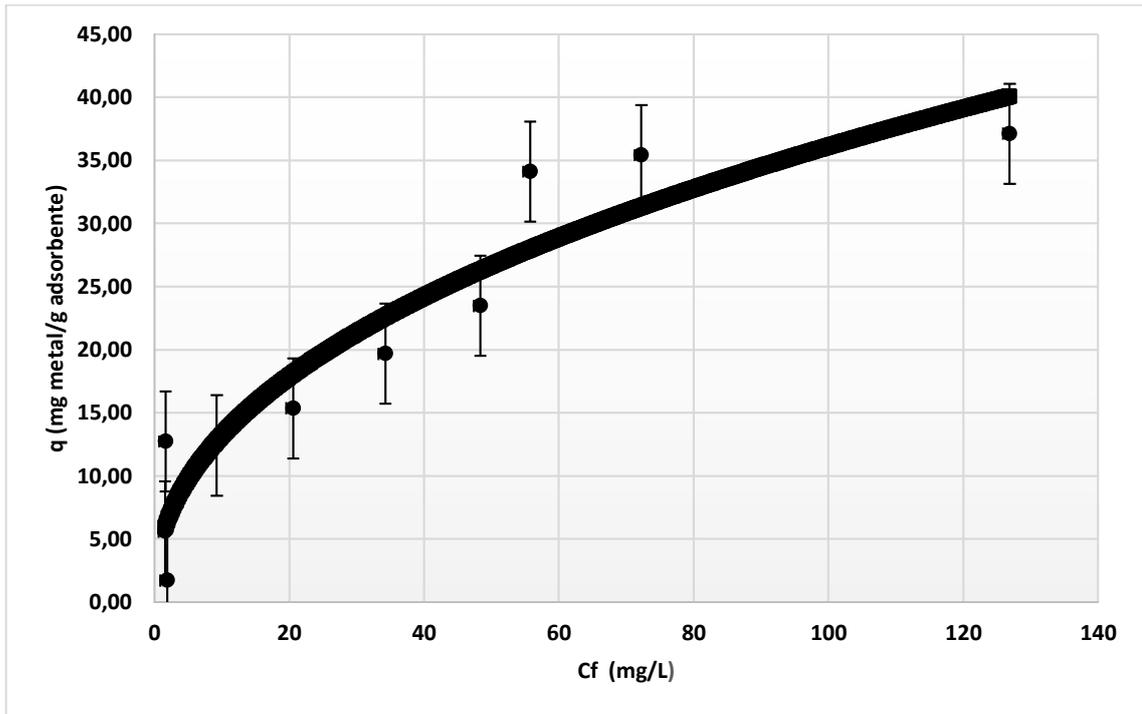
3.3. Isotermas de adsorción

El isoterma de adsorción describe el comportamiento entre el adsorbato y el adsorbente al momento de alcanzar el equilibrio, por lo cual mediante las gráficas se podrá determinar la capacidad máxima de adsorción en un determinado proceso.

3.3.1. Isoterma de Pb²⁺

A continuación, en la gráfica 4, se puede observar la capacidad de adsorción del Pb²⁺ dando como resultado una capacidad máxima de adsorción de 37 mg de Pb²⁺/g de adsorbente, estos datos de acuerdo al modelo de Freundlich que fue la que mejor se ajustó a los datos analizados.

Gráfica 4. Estudio de equilibrio del Pb⁺² con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 h, Agitación 150 rpm, pH_i 5.5

Los resultados del análisis del Pb⁺² fueron evaluados mediante los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, el modelo de isoterma de Freundlich fue el que mejor se ajustó obteniendo un coeficiente de correlación de $r^2= 0.89$ y una $Q_{\text{Experimental}}= 37$ mg/g, con lo que podemos interpretar que la adsorción ocurrió en multicapas.

A continuación, en la tabla 11, se presentará los datos que se obtuvieron de los diferentes modelos matemáticos aplicados en el presente estudio mediante el software Origin 9.0

Tabla 11. Parámetros de los modelos matemáticos de isotermas para el Pb⁺².

Modelo	Q_{max} (mg/g)	Kf (mg/g)	Error	r^2
Langmuir	48.76		10.18	0.86
Freundlich	37	4.81	1.49	0.89

En otras investigaciones trabajando con perlas de quitosano modificado con hierro obtuvo una $Q_{\text{max}}= 85.6$ mg/g ajustado al modelo de Langmuir, datos tomados de ⁵³, mientras que ⁵⁷, obtuvo una $Q_{\text{max}}= 49.97$ mg/g a partir de residuos de la extracción

cáscara de grano negro. En la tabla 12, se observará una comparación de la capacidad de adsorción realizada por diferentes autores con distintos materiales.

Tabla 12. Comparación de la capacidad de adsorción del Pb^{+2} en diferentes materiales.

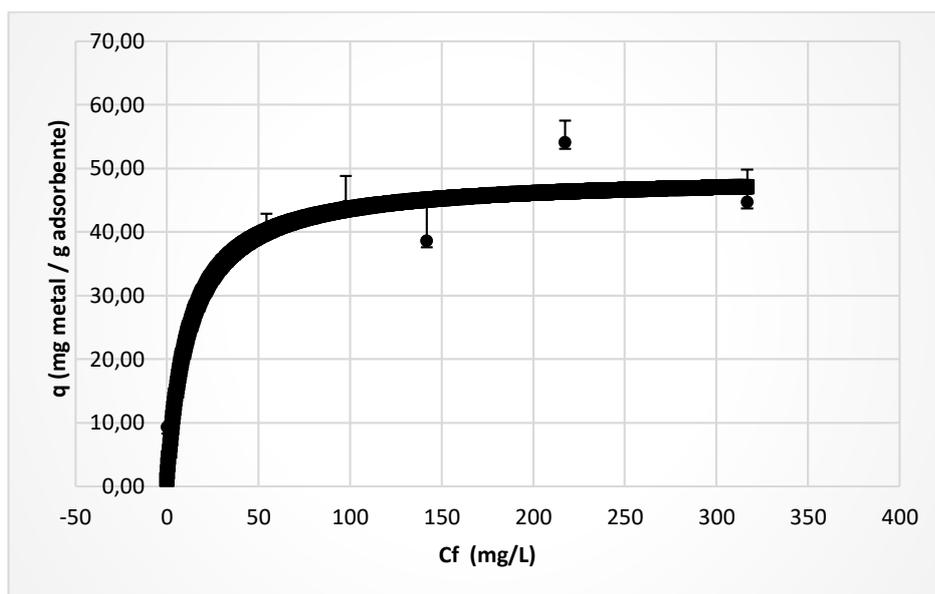
Material	Q_{max} (mg/g)	Modelo	Autor
Perlas de quitosano modificados con hierro	85.6	Langmuir	⁵³
Cáscara de grano negro	49.97	Langmuir	⁵⁷
BPEG	37	Freundlich	Presente estudio

El presente estudio alcanza similar Q_{max} con la cáscara de grano negro, con la ventaja que con biopolímero ocurre una adsorción en multicapas, en cambio con perlas de quitosano modificados con hierro su Q_{max} es mayor pero solo ocurre adsorción en monocapa siendo este proceso sumamente más costoso causando una mayor contaminación ambiental, en comparación con el biopolímero.

3.3.2. Isoterma de Cd^{+2}

En la gráfica 5, se puede apreciar que la capacidad máxima de adsorción para el Cd^{+2} fue de 48.84525 ± 5.04226 mg/g de adsorbente estos datos de acuerdo al modelo matemático de Langmuir que fue la isoterma que más se ajustó a los datos experimentales mediante los respectivos análisis previamente realizados lo que nos indica que hubo una adsorción que ocurrió en monocapa.

Gráfica 5. Estudio de equilibrio del Cd⁺² con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 24 h, Agitación 150 rpm, pH, 7.1

Los resultados obtenidos para el estudio del Cd⁺² fueron evaluados aplicando los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, el cual los datos se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, de esta forma también se obtuvo el coeficiente de correlación que fue $r^2 = 0.92$

En la tabla 13, se presentan algunos parámetros analizados tanto para el modelo matemático de Langmuir y Freundlich respectivamente.

Tabla 13. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para el Cd⁺².

Modelo	Q _{max} (mg/g)	Kf (mg/g)	Error	r ²
Langmuir	48.85		5.04	0.92
Freundlich		11.93	4.59	0.87

Otros autores ⁵⁷, trabajando con cáscara de grano negro obtuvo un Q_{max}=39.99mg/g, mientras que ¹⁰, para cáscara de cacao obtuvo Q_{max}=39.52mg/g, dichos valores se detallarán en la tabla 14:

Tabla 14. Capacidad máxima de adsorción para el Cd⁺² en diferentes materiales.

Material	Q_{max} (mg/g)	Modelo	Autor
Cáscara de grano negro	39.99	Langmuir	⁵⁷
Cáscara de cacao	39.52	Langmuir	¹⁰
BPEG	48.85	Langmuir	Presente estudio

La tabla 14, nos indica que todos los materiales se adaptan a una adsorción en monocapa, siendo el biopolímero BPEG mucho más eficiente en cuanto a su Q_{max} en comparación con la cáscara de grano negro y la cáscara de cacao.

3.4. Cinética de adsorción

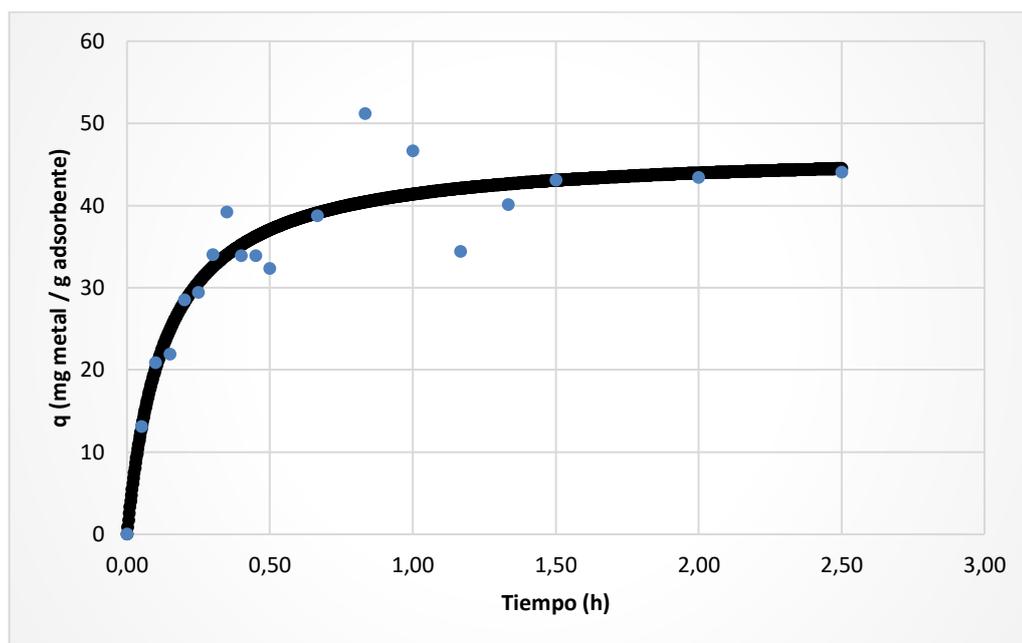
La cinética de adsorción es la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, en un determinado tiempo, para alcanzar su punto de equilibrio, también se la puede interpretar como la velocidad en que el adsorbato se adhiere sobre la superficie del sólido adsorbente ⁵⁸.

En la curva de la cinética de adsorción ocurren 3 etapas, la primera denominada film diffusion que es la etapa que ocurre la adsorción con mayor rapidez, donde el adsorbato se adhiere superficialmente al sólido adsorbente. La segunda built diffusion que es donde las moléculas del adsorbato se entrelazan con los poros del adsorbente y por último la etapa controlada que es donde ocurre una quelación del adsorbato en el adsorbente.

3.4.1. Cinética de Pb⁺²

A continuación, en la gráfica 6, se presenta los datos obtenidos por el modelo pseudo segundo orden (PSO) para el Pb⁺².

Gráfica 6. Estudio cinético del Pb⁺² con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 500ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 2:30 h, Agitación 150 rpm, Concentración 100ppm, pH; 5.5

Dentro del estudio de cinética los modelos que más se utilizan para describir la cinética de adsorción son los modelo PPO y PSO. El modelo que mejor se ajustó a los resultados obtenidos fue el modelo PSO o Ho³⁹, con una $q_e = 46.84994 \pm 2.15856$ y $r^2 = 0.90$, con lo que se puede concluir que hubo una interacción 1:2 entre el adsorbato y adsorbente ocurriendo una quelación fuerte, datos que se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Parámetros de los modelos cinéticos ajustados para el Pb⁺².

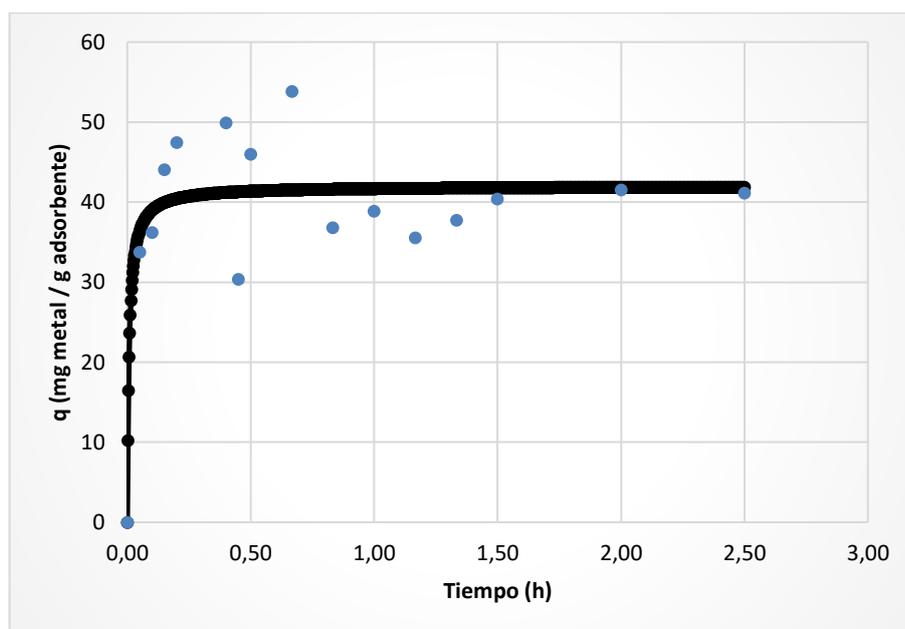
Modelo	(mg/g)		(mg/g)		r ²
	q _e	error	k	error	
PPO	41.99	1.51	5.29	0.74	0.89
PSO	46.85	2.16	0.16	0.04	0.90

Otros autores¹⁰, determinaron que la $q_e = 1.27 \text{ mg/g}$ trabajando con un adsorbente cáscara de cacao, donde obtuvo una $r^2 = 0.99$ esto mediante el modelo PSO¹⁰.

3.4.2. Cinética de Cd⁺²

En la siguiente gráfica 7, representa la interpretación de los datos obtenidos del modelo PPO quien mejor se ajustó para el Cd⁺².

Gráfica 7. Estudio cinético del Cd⁺² con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 500ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 2:30 h, Agitación 150 rpm, Concentración 100ppm, pH_i 7.1

Para realizar el estudio cinético se trabajó con los modelos PPO y PSO, donde el modelo que más se ajustó fue el de PPO o Lagergren ³⁹, con una $q_e=41.64763 \pm 1.6736$ y $r^2= 0.76$, existiendo una interacción directamente proporcional entre el adsorbente con el adsorbato 1:1, lo que nos indica que su quelación es baja, mientras tanto ¹⁰, obtuvo $q_e=0.89\text{mg/g}$ y $r^2=1$ a partir de cáscara de cacao.

La tabla 16, muestra los parámetros de los modelos cinéticos que se utilizaron para la cinética de Cd⁺².

Tabla 16. Parámetros de los modelos PPS y PSO ajustados para el Cd⁺².

Modelo	(mg/g)		(mg/g)		r ²
	q _e	error	K	error	
PPO	41.65	1.67	31.06	13.23	0.76
PSO	42.03	2.06	3.06	3.85	0.75

3.5. Adsorción – Desorción

Los ciclos adsorción - desorción se denominan como un proceso predominante que se encarga de la biodegradación el transporte y la biodisponibilidad del material a

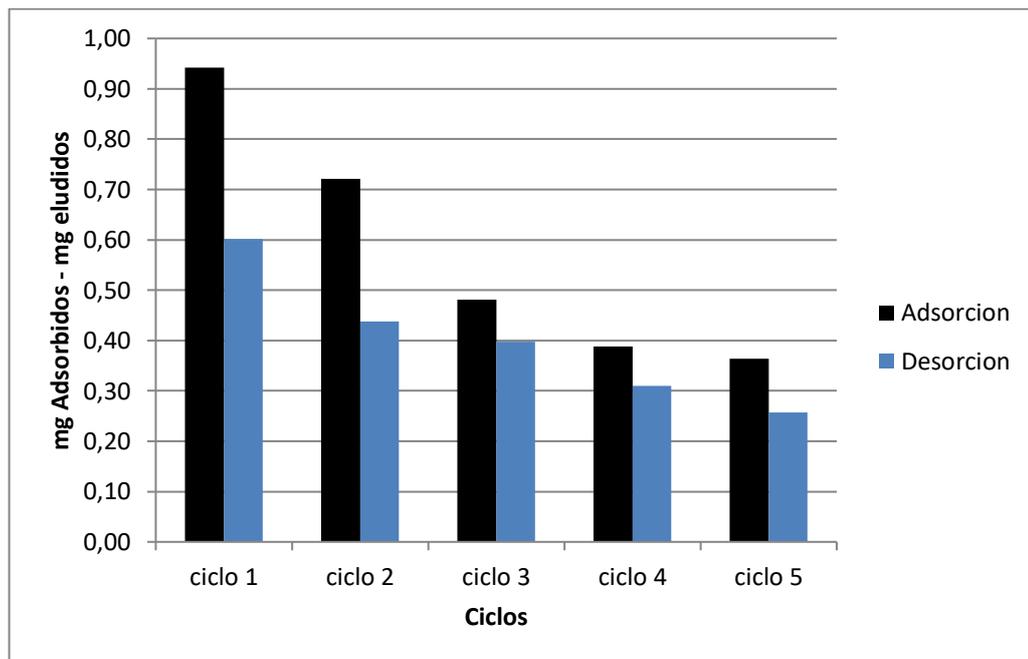
disposición ⁵⁹. Es importante evaluar la reusabilidad mediante varios ciclos, con el fin de conocer si pierde o no significativamente su capacidad de adsorción ⁶⁰.

Para determinar la reusabilidad del material BPEG tanto para el Pb^{+2} , Cd^{+2} se realizaron ciclos de adsorción/desorción, el cual se repitieron 5 ciclos con las mismas condiciones.

3.5.1. Adsorción – Desorción de Pb^{+2}

En la gráfica 8, podemos observar como actuó la reutilización de BPEG en la solución de Pb^{+2} .

Gráfica 8. Ciclo Adsorción/Desorción del Pb^{+2} con BPEG.



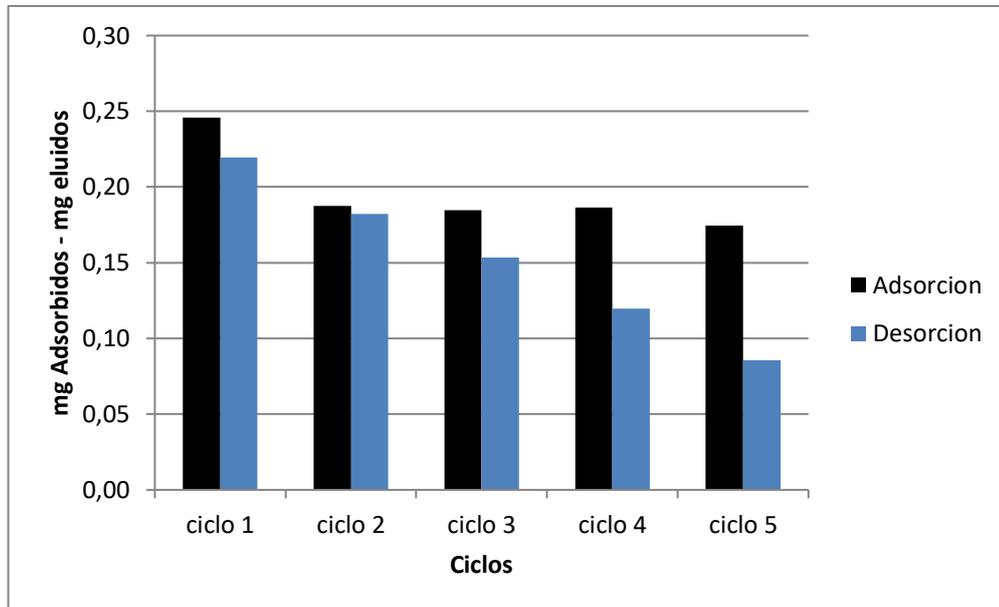
Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 48 h/ciclo, Agitación 150 rpm, Concentración 100ppm, ciclos 5, pH_i 5.5

Según los resultados presentados en la gráfica 8, aplicando un diluyente HCl 0.1 N, la capacidad de la fase adsorción-desorción va disminuyendo a medida que transcurren los ciclos en base al balance de masa, con esto podemos concluir que los resultados no son buenos ya que en los últimos ciclos están por debajo de los 0.40 mg adsorbidos/eluidos, en tanto los 2 primeros ciclos se podría tomar como referencia para aplicarlo en temas prácticos.

3.5.2. Adsorción – Desorción de Cd⁺²

La grafica 9, muestra como actuó el material BPEG en contacto con el adsorbato Cd⁺² durante 5 ciclos utilizando como disolvente HCl 0.1 N:

Gráfica 9. Ciclos Adsorción/Desorción del Cd⁺² con BPEG.



Dosis 1g/L, Volumen 25ml, Temperatura 25°C, Tiempo de contacto 48 h/ciclo, Agitación 150 rpm, Concentración 100ppm, ciclos 5, pH_i 7.1

La grafica 9, se puede apreciar que el biopolímero obtuvo un mejor rendimiento resistiendo los 5 ciclos adsorción-desorción en donde la capacidad de adsorción es más estable que la desorción, aun ya para los 2 últimos ciclos el eluyente no presenta una buena capacidad de desorción, para evaluar mejor la reusabilidad del biopolímero se podría probar con otros disolventes a diferentes concentraciones.

4. CONCLUSIONES

- ✓ Se evaluó la remoción de metales pesados Pb^{+2} y Cd^{+2} con el material obtenido BPEG, proveniente de raquis de banano, el cual es potencialmente útil para la remoción de metales pesados.
- ✓ La caracterización del material lignocelulósico fue lograda por los resultados óptimos obtenidos de lignina (32.9%), celulosa (23.1%), holocelulosa (55.83%) y hemicelulosa (32.73%). Se puede apreciar que los resultados de lignina aumentan para BEG en comparación con raquis de banano y en cambio, el de celulosa disminuye conforme a raquis de banano.
- ✓ Se logró la obtención de un material polimerizado agregando PEG 4000 y enzima celulasa para una mayor estabilidad al momento de la adsorción de los metales Pb^{2+} y Cd^{2+} .
- ✓ Mediante el estudio de pH se determinó que para la remoción de Pb^{2+} el pH óptimo fue 5.5 y Cd^{2+} 7.10, ya que fue donde obtuvo un mayor porcentaje de adsorción en soluciones acuosas.
- ✓ Mediante el estudio de adsorción-desorción se logró determinar la reusabilidad del material BPEG, en donde el eluyente utilizado no fue el más idóneo ya que los mg eluidos son bajos, por otro lado, la resistencia del material es bueno ya que resistió 5 ciclos.

5. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda trabajar siempre con duplicados o triplicados en cada etapa de la adsorción para así obtener diversos resultados y poder compararlos para una mayor eficiencia de remoción.
- ✓ Para un máximo rendimiento de la biomasa se recomienda utilizar el raquis apenas después de la cosecha, así evitar la proliferación bacteriana y degradación de la misma.
- ✓ Para realizar el estudio de adsorción-desorción y hacer una mejor evaluación de la reutilización del material se recomienda trabajar con otros tipos de eluyentes a diferentes concentraciones como por ejemplo EDTA u otros tipos de ácidos.
- ✓ El biopolímero BPEG, sería un gran aporte para la remoción de metales pesados a escala industrial, el cual ayudaría a disminuir la contaminación, como también se le estaría dando un valor agregado a dicho residuo que es desechado sin darle ningún tipo de uso que sea beneficioso para el medio ambiente.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Islam, M. S.; Ahmed, M. K.; Raknuzzaman, M.; Habibullah -Al- Mamun, M.; Islam, M. K. Heavy Metal Pollution in Surface Water and Sediment: A Preliminary Assessment of an Urban River in a Developing Country. *Ecol. Indic.* 2015, *48*, 282–291.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016>.
- (2) He, B.; Yun, Z. J.; Shi, J. B.; Jiang, G. B. Research Progress of Heavy Metal Pollution in China: Sources, Analytical Methods, Status, and Toxicity. *Chinese Sci. Bull.* 2013, *58* (2), 134–140. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5541-0>.
- (3) Clemens, S.; Aarts, M. G. M.; Thomine, S.; Verbruggen, N. Plant Science: The Key to Preventing Slow Cadmium Poisoning. *Trends Plant Sci.* 2013, *18* (2), 92–99.
<https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.08.003>.
- (4) Tejada Tovar, C.; Villabona Ortiz, A.; Garces Jaraba, L. Adsorción de Metales Pesados En Aguas Residuales Usando Materiales de Origen Biológico. *Tecno Logicas* 2015, *218* (34), 109–123. <https://doi.org/10.1007/BF00961737>.
- (5) Medina Morales, J. U.; Sanchez Herrera, M. L.; Hidalgo Millan, A.; Jiménez Ruiz, E. I.; Ruíz Sanchez, T. de J.; Espinosa Rodriguez, M. A.; Delgado Delgado, R. Un Estudio Sobre El Potencial Del Uso de Residuos Lignocelulósicos. *Rev. MICA* 2018, *1* (1), 6–23.
- (6) Gómez Aguilar, D. L. Utilización de Cáscaras de Frutas Para Minimizar El Impacto Ambiental Por Metales Pesados En Aguas Residuales Industriales. *Rev. Asuntos Econ. y Adm.* 2016, No. 6, 66–77.
- (7) Palacios Bau, M. G. Caracterización Química de La Biomasa Procedente de Las Hojas, Pseudotallo, Raquis y Pseudopeciolo de La Planta de Banano y Su Relación Con El Poder Calorífico, Universidad de Cuenca, 2012. <https://doi.org/10.1002/adma.201704028>.

- (8) Sathishkumar, P.; Arulkumar, M.; Palvannan, T. Utilization of Agro-Industrial Waste *Jatropha Curcas* Pods as an Activated Carbon for the Adsorption of Reactive Dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). *J. Clean. Prod.* 2012, 22 (1), 67–75.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.017>.
- (9) Pellerá, F. M.; Giannis, A.; Kalderis, D.; Anastasiadou, K.; Stegmann, R.; Wang, J. Y.; Gidarakos, E. Adsorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions on Biochars Prepared from Agricultural by-Products. *J. Environ. Manage.* 2012, 96 (1), 35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.10.010>.
- (10) Sánchez Salamea, N. A. ““Biosorción en tanque agitado de Cd⁺² y Pb⁺² con cáscara de cacao”,” Universidad de Cuenca, 2016.
- (11) Ordoñez, A. Biadsorción de Pb y Cr Mediante La Utilización de Cáscara de Naranja Molida., Universidad Técnica de Machala, 2014.
- (12) Habibi, Y.; El-Zawawy, W. K.; Ibrahim, M. M.; Dufresne, A. Processing and Characterization of Reinforced Polyethylene Composites Made with Lignocellulosic Fibers from Egyptian Agro-Industrial Residues. *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68 (7–8), 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.008>.
- (13) Kumar, A.; Singh Negi, Y.; Choudhary, V.; Bhardwaj, N. K. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste "Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *J. Mater. Phys. Chem.* 2014, 2 (1), 1–8.
<https://doi.org/10.12691/jmpc-2-1-1>.
- (14) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Single, Binary and Multi-Component Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions on Kraft Lignin-a Biosorbent. *J. Colloid*

- Interface Sci.* 2006, 297 (2), 489–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>.
- (15) Lapo, B.; Demey, H.; Zapata, J.; Romero, C.; Sastre, A. M. Sorption of Hg(II) and Pb(II) Ions on Chitosan-Iron(III) from Aqueous Solutions: Single and Binary Systems. *Polymers (Basel)*. 2018, 10 (367), 18. <https://doi.org/10.3390/polym10040367>.
- (16) Ge, Y.; Li, Z. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, acssuschemeng.8b01345. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>.
- (17) Novillo Kuonqui, M. I.; Velez Inga, C. A. Evaluacion de La Capacidad de Sorcion de Cromo En Solucion Acuosa En Contacto Con Un Composite Constituido de Bentonita y Celulosa, Universidad Politecnica Salesiana, 2015.
- (18) Caviedes Rubio, D. I.; Muñoz Calderón, R. A.; Perdomo Gualtero, A.; Rodríguez Acosta, D.; Sandoval Rojas, I. J. Tratamientos Para La Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes En Aguas Residuales Industriales. Una Revision. *Rev. Ing. y Región* 2015, 13 (1), 73–90.
- (19) Mondal, M. K. Removal of Pb(II) from Industrial Wastewater by Using Various Natural Materials - A Review. *Int. J. Sustain. Dev. Plan.* 2008, 3 (4), 377–393. <https://doi.org/10.2495/SDP-V3-N4-377-393>.
- (20) Tong, S.; Schirnding, Y. E. von; Prapamontol, T. Environmental Lead Exposure. *Environ. Hear.* 2018, 23 (3), 112–118. [https://doi.org/10.1016/S0165-6147\(00\)01972-6](https://doi.org/10.1016/S0165-6147(00)01972-6).
- (21) Valdivia Infantas, M. M. Intoxicación Por Plomo. *Rev. la Soc. Peru. Med. Interna* 2005, 18 (1), 22–27. <https://doi.org/10.1016/B978-84-91113-015-4/00721-8>.
- (22) Perez García, P. E.; Azcona Cruz, M. I. Los Efectos Del Cadmio En La Salud. *Rev. Espec. Médico Quirúrgicas* 2012, 17 (3), 199–205.

<https://doi.org/10.1126/science.195.4273.96>.

- (23) Durrieu, G.; Maury-Brachet, R.; Girardin, M.; Rochard, E.; Boudou, A. Contamination by Heavy Metals (Cd, Zn, Cu, and Hg) of Eight Fish Species in the Gironde Estuary (France). *Estuaries* 2005, 28 (4), 581–591. <https://doi.org/10.1007/BF02696069>.
- (24) Järup, L. Hazards of Heavy Metal Contamination. *Br. Med. Bull.* 2003, 68, 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>.
- (25) TULSMA. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes : Recurso Agua. In *Libro VI- Anexo 1 Texto unificado de legislación secundaria del Medio Ambiente*; 2011; pp 8–9.
- (26) Cortes Ortiz, W. G. Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos Para La Obtención de Etanol y Productos Químicos. *Rev. Tecnol.* 2013, 13 (1), 39–44.
- (27) Goyal, M.; Kalra, K. L.; Sareen, V. K.; Soni, G. Xylanase Production With Xylan Rich Lignocellulosic Wastes By a Local soil isolate of trichoderma viride. *Enzyme* 2008, 535–541. <https://doi.org/10.1590/S1517-838220080003000025>.
- (28) Anwar, Z.; Gulfraz, M.; Irshad, M. Agro-Industrial Lignocellulosic Biomass a Key to Unlock the Future Bio-Energy: A Brief Review. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2014, 7 (2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>.
- (29) Vargas Corredor, Y. A.; Pérez Pérez, L. I. Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales En El Mejoramiento de La Calidad Del Ambiente. *Rev. Fac. Ciencias Básicas* 2018, 14 (1), 1–14. <https://doi.org/10.18359/RFCB.3108>.
- (30) Menon, V.; Rao, M. Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, Platform Chemicals & Biorefinery Concept. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012, 38 (4), 522–550. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002>.

- (31) watkins, d.; nuruddin, m.; hosur, m.; tcherbi-narteh, a.; jeelani, s. extraction and Characterization of Lignin from Different Biomass Resources. *J. Mater. Res. Technol.* 2015, 4 (1), 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>.
- (32) Guo, X.; Zhang, S.; Shan, X. quan. Adsorption of Metal Ions on Lignin. *J. Hazard. Mater.* 2008, 151 (1), 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>.
- (33) Inoue, K.; Parajuli, D.; Ghimire, K. N.; Biswas, B. K.; Kawakita, H.; Oshima, T.; Ohto, K. Biosorbents for Removing Hazardous Metals and Metalloids. *Materials (Basel)*. 2017, 10 (8), 33. <https://doi.org/10.3390/ma10080857>.
- (34) Rosas Castor, J. M. Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- (35) Paredes Medina, D.; Álvarez Núñez, M.; Ordoñez, M. S. Obtención de Enzimas Celulasas Por Fermentación Sólida de Hongos Para Ser Utilizadas En El Proceso de Obtención de Bioalcohol de Residuos Del Cultivo de Banano. *Rev. Tecnológica ESPOL-RTE* 2010, 23 (1), 81–88.
- (36) Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* 2011, 92 (3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- (37) Lara, J.; Tejada, C.; Villabona, Á.; Arrieta, A.; Conde, C. G. Adsorción de Plomo y Cadmio En Sistema Continuo de Lecho Fijo Sobre Residuos de Cacao. *Rev. ION* 2016, 29 (2), 113–124. <https://doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016009>.
- (38) Rubio, D. I. C.; Calderón, R. A. M.; Gualtero, A. P.; Acosta, D. R.; Rojas, I. J. S. Tratamientos Para La Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes En Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Rev. Ing. y Región* 2015, 13 (1), 73–90.
- (39) Figueroa, D.; Moreno, A.; Hormaza, A. Equilibrio , Termodinámica y Modelos Cinéticos

- En La Adsorción de Rojo 40 Sobre Tuza de Maíz. *Rev. Ing. Univ. Medellín* 2015, 14 (26), 105–120.
- (40) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* 2010, 156 (1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- (41) Shanker, M.; Chinnigounder, T. Adsorption of Reactive Dye Using Low Cost Adsorbent : Cocoa (Theobroma Cacao). *World J. Appl. Environ. Chem.* 2012, 1 (1), 22–29.
- (42) Sánchez, J.; Cameselle, C. Biosorción de Mercurio (Hg²⁺) Usando Materiales Solidos Residuales Como Adsorbentes. *Afinidad* 2017, 74 (577), 18–25.
- (43) D'souza, A. A.; Shegokar, R. Polyethylene Glycol (PEG): A Versatile Polymer for Pharmaceutical Applications. *Expert Opin. Drug Deliv.* 2016, 13 (9), 1257–1275. <https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1182485>.
- (44) Buscio, V.; Álvarez, M. D.; Gutiérrez Bouzán, M. C. Determinación de Metales Pesados En Tejidos Mediate Espectroscopia de Absorción Atómica Con Atomización Electrotérmica. *Boletín Intexter* 2009, 17–24.
- (45) Caiminagua, A.; Fernández, L.; Romero, H.; Lapo, B.; Alvarado, J. Electrochemical Generation of Arsenic Volatile Species Using a Gold/Mercury Amalgam Cathode. Determination of Arsenic by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem. Res.* 2015, 3, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.ancr.2015.02.001>.
- (46) Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. *Determination of Extractives in Biomass*; 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rmr.2016.02.006>.
- (47) Technical Association of the Pulp and Paper Industry. *TAPPI T 222: Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp*; 2011. <https://doi.org/10.1023/a:1019003230537>.

- (48) Prado Martínez, M.; Anzaldo Hernández, J.; Becerra Aguilar, B.; Palacios Juárez, H.; Vargas Radillo, J. de J.; Rentería Urquiza, M. Caracterización de Hojas de Mazorca de Maíz y de Bagazo de Caña Para La Elaboración de Una Pulpa Celulósica Mixta. *Madera y Bosques* 2018, 18 (3), 37–51.
- (49) Djarwanto; Tachibana, S. Decomposition of Lignin and Holocellulose on Acacia Mangium Leaves and Twigs by Six Fungal Isolates from Nature. *Pakistan J. Biol. Sci.* 2010, 13 (12), 604–610. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2010.604.610>.
- (50) Technical Association of the Pulp and Paper Industry. *Tappi T 203 Cm-09. Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp*; 2009.
- (51) Amaringo Villa, F. A.; Hormaza Anaguano, A. Determinación Del Punto de Carga Cero y Punto Isoeléctrico de Dos Residuos Agrícolas y Su Aplicación En La Remoción de Colorantes. *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.* 2013, 4, 27–36.
- (52) Sanchez Chica, Y. L. Adsorción de arsénico y antimonio en soluciones acuosas mediante aplicación de biomasa lignocelulósica de cáscara de cacao, Universidad Técnica de Machala, 2018.
- (53) Arias Dutan, P. L.; Marquez Murillo, G. R. Estudio de adsorción de plomo utilizando quitosano modificado con hierro, Universida Técnica de Machala, 2017.
- (54) Prado Cechinel, M. A.; Arruda Guelli Ulson De Souza, S. M.; Ulson De Souza, A. A. Study of Lead (II) Adsorption onto Activated Carbon Originating from Cow Bone. *J. Clean. Prod.* 2013, 65, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.020>.
- (55) Singha, A. S.; Guleria, A. Chemical Modification of Cellulosic Biopolymer and Its Use in Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater. *Int. J. Biol. Macromol.* 2014, 67, 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.03.046>.

- (56) Hua, R.; Li, Z. Sulfhydryl Functionalized Hydrogel with Magnetism: Synthesis, Characterization, and Adsorption Behavior Study for Heavy Metal Removal. *Chem. Eng. J.* 2014, 249, 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.097>.
- (57) Saeed, A.; Iqbal, M.; Akhtar, M. W. Removal and Recovery of Lead(II) from Single and Multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) Solutions by Crop Milling Waste (Black Gram Husk). *J. Hazard. Mater.* 2005, 117 (1), 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.008>.
- (58) Sanchez Pina, J. Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Líquidos Por Adsorción En Materiales Naturales Residuales de Bajo Coste (Acículas de Pino), Universidad de Murcia, 2017.
- (59) Huang, J.; Liang, C.; Zhang, X. Effects of Nano-SiO₂ on the Adsorption of Chiral Metalaxyl to Agricultural Soils. *Environ. Pollut.* 2017, 225, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.065>.
- (60) Bayramoglu, G.; Yakuy Arica, M.; Bektas, S. Removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using p(HEMA/Chitosan) Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 169–177. <https://doi.org/10.1002/app.26704>.

7. ANEXOS

Anexo 1. Troceado del material lignocelulósico.



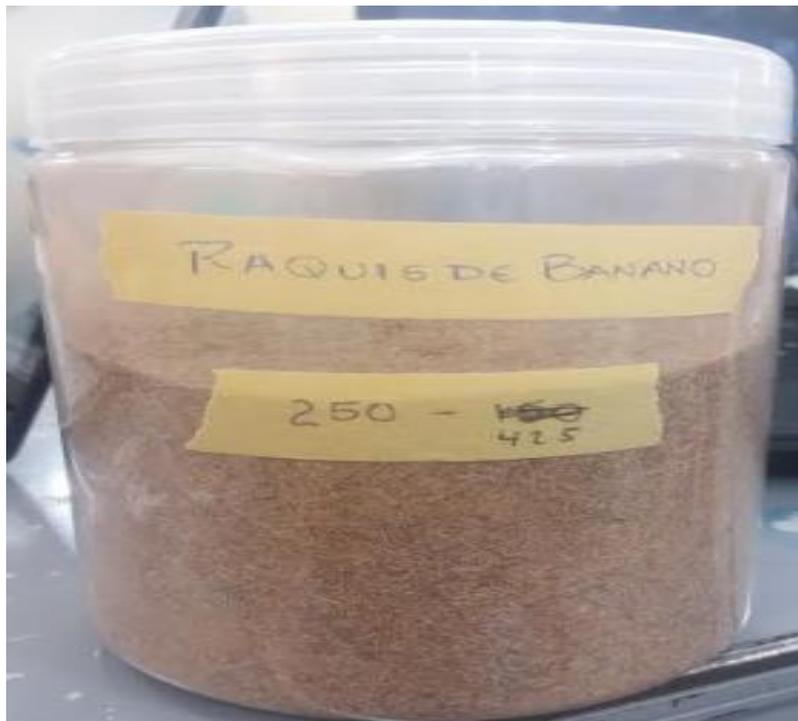
Anexo 2. Secado del material lignocelulósico.



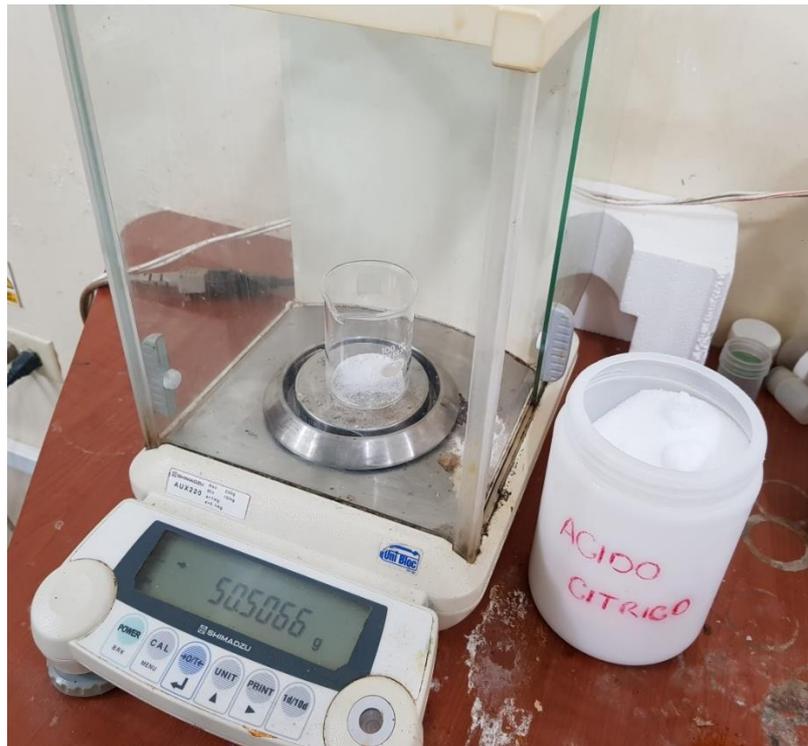
Anexo 3. Molienda del material lignocelulósico.



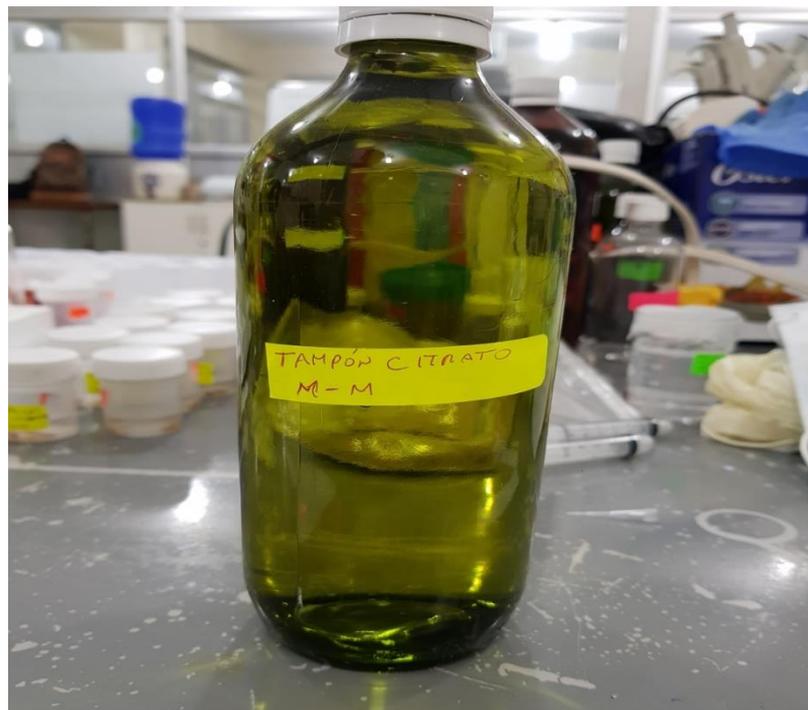
Anexo 4. Almacenamiento del material lignocelulósico.



Anexo 5. Peso de ácido cítrico.



Anexo 6. Tampón citrato 50 mM.



Anexo 7. Ajuste de del pH del tampón citrato.



Anexo 8. Preparación del BPEG.

