

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN ACUOSA DE PLOMO  
MEDIANTE INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS PREPARADOS A PARTIR DE  
ASERRÍN POR MEDIO DEL MÉTODO DE XANTACIÓN

JAIDER ENRIQUE NUÑEZ HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
CARTAGENA, BOLÍVAR  
2015

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN ACUOSA DE PLOMO  
MEDIANTE INTERCAMBIADORES CATIONICOS PREPARADOS A PARTIR DE  
ASERRÍN POR MEDIO DEL MÉTODO DE XANTACIÓN

JAIDER ENRIQUE NUÑEZ HERNÁNDEZ

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

DIRECTORES  
Fredy Colpas Castillo  
Roberto Fernández Maestre

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
CARTAGENA, BOLÍVAR  
2015

## DEDICATORIA

*Este proyecto y en general el título de Químico va dedicado a todas aquellas personas que desde un principio no dudaron que este sueño podía ser una realidad, a todos aquellos que me apoyaron sin reservas y fueron una fuente de estímulo para salir adelante y no dejarme desanimar en esos momentos en que quería desfallecer y no continuar en el logro de esta meta.*

*JAIDER E. NUÑEZ HERNÁNDEZ*

## AGRADECIMIENTOS

*Primeramente quiero darle las gracias a JEHOVÁ Dios pues de Él procede toda dádiva y don perfecto, gracias por darme la vida, el conocimiento y la oportunidad de lograr y hacer realidad este anhelado sueño.*

*Quiero agradecerles a mis padres por su apoyo incondicional, por confiar en mí y nunca dudar de mis capacidades.*

*También quiero darles las gracias a todos aquellos familiares que me apoyaron generosamente para hacer realidad este sueño, realmente sin ellos esta meta, este logro no hubiera sido posible.*

*Gracias a todos aquellos docentes que estuvieron dispuestos a compartir su conocimiento, su tiempo y energías para enseñarme todo lo que hoy día se, pero en especial al profesor Fredy Colpas y Roberto Fernández por apoyarme tanto intelectualmente como económicamente en la realización de este proyecto y por estar presente en los momentos que más los necesitaba.*

*Finalmente quiero darles las gracias a todas aquellas personas que confiaron en mí, que me dieron su apoyo así como las fuerzas necesarias para salir adelante y hacer realidad el cumplimiento de esta meta.*

**JAIDER E. NUÑEZ HERNÁNDEZ**

## TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS .....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
NOMENCLATURA .....	10
RESUMEN.....	11
1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	12
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	12
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....	13
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	13
1.4 OBJETIVOS .....	16
1.4.1 Objetivo General.....	16
1.4.2 Objetivos Específicos .....	16
1.5 HIPÓTESIS .....	17
1.5.1 Hipótesis alternativa.....	17
1.5.2 Hipótesis nula .....	17
2. MARCO DE REFERENCIA .....	18
2.1 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS .....	18
2.2 MARCO TEÓRICO.....	20
2.2.1 Toxicidad y origen de los metales pesados. ....	20
2.2.2 Plomo. ....	20
2.2.3 Aserrín como material adsorbente. ....	21
2.2.4 Mecanismos de adsorción. ....	22
2.2.5 Reacción de Xantación.....	23
2.2.6 Cinética de adsorción. ....	24
2.2.7 Isotermas de adsorción. ....	25
2.3 MARCO LEGAL.....	27
2.4 MARCO CONCEPTUAL .....	27
3. METODOLOGÍA.....	29
3.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA .....	29
3.2 XANTACIÓN DEL ASERRÍN.....	30

3.3	DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL pH.....	30
3.4	ANÁLISIS CINÉTICOS.....	31
3.5	ANÁLISIS DE ADSORCIÓN.....	31
3.6	CARACTERIZACIÓN DE INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	31
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1	EFFECTO DEL pH.....	33
4.2	CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	34
4.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	37_Toc436320461
4.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	43
	CONCLUSIONES.....	47
	RECOMENDACIONES .....	48
	ANEXO A: REGISTRO FOTOGRÁFICO .....	49
	BIBLIOGRAFÍA.....	53

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de RL y el tipo de isoterma.....	26
Tabla 2. Parámetros cinéticos para A y AX, 100 ppm Pb y dosis de 100ml/500mg adsorbente.....	37
Tabla 3. Parámetros isotérmicos de adsorción de Pb <sup>2+</sup> .....	38
Tabla 4. Bioadsorbentes empleados en la adsorción de plomo (Pb <sup>2+</sup> )....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura química de la celulosa.....	22
Figura 2. Mecanismo de adsorción propuesto: (a) intercambio iónico, (b) y (c) complejación.....	23
Figura 3. Reacción de xantación.....	24
Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología utilizada en la investigación.....	29
Figura 5. Efecto del pH en la adsorción de $Pb^{2+}$ con A y AX.....	34
Figura 6. Modelo cinético pseudo- primer orden para A.....	35
Figura 7. Modelo cinético pseudo- primer orden para AX.....	35
Figura 8. Modelo cinético pseudo-orden orden para A.....	36
Figura 9. Modelo cinético pseudo-segundo orden para AX.....	36
Figura 10. Factor de separación en la adsorción de $Pb^{2+}$ en A.....	39
Figura 11. Isotherma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de $Pb^{2+}$ en A .....	39
Figura 12. Factor de separación en la adsorción de $Pb^{2+}$ en AX.....	40



Figura 13. Isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de $Pb^{2+}$ en AX.....	40
Figura 14. Espectro FTIR de A.....	44
Figura 15. Espectro FTIR de AX.....	45

## NOMENCLATURA

A: Aserrín

AX: Aserrín xantado

Pb<sup>2+</sup>: Plomo

mg: miligramo

L: litros

ppm: partes por millón

pH: Potencial de Hidrógeno

C<sub>e</sub> (ppm): concentración en el equilibrio

q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>): capacidad de adsorción en el equilibrio

q<sub>t</sub> (mg g<sup>-1</sup>): capacidad de adsorción en el tiempo

t (min): tiempo

K<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>): constante de velocidad pseudo-primer orden.

K<sub>2</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>): constante de velocidad pseudo-segundo orden

h<sub>0</sub> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>): velocidad de adsorción inicial

q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>): capacidad de adsorción en el equilibrio

q<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>): capacidad máxima de adsorción

K<sub>f</sub> (mg<sup>1/n</sup> L<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>): constante de Freundlich

n: factor de heterogeneidad

b: (L/mg): constante de Langmuir

RL: factor de separación

# EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN ACUOSA DE PLOMO MEDIANTE INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS PREPARADOS A PARTIR DE ASERRÍN POR MEDIO DEL MÉTODO DE XANTACIÓN

## RESUMEN

La contaminación de los cuerpos de agua con plomo constituye un peligro tanto para el medio ambiente como para la salud humana; porque a diferencia de los de los compuestos orgánicos este no tiene la capacidad de biodegradarse, sino que se acumula en el medio así, como en los tejidos de los organismos vivos que lo habitan. A fin de remover este metal pesado de las aguas residuales en este estudio se describe la adsorción de plomo de soluciones acuosas a partir de aserrín modificado mediante el tratamiento con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio, empleando una relación 0.335 aserrín/NaOH p/p y 1.125 CS<sub>2</sub>/aserrín p/p. Se realizaron pruebas de pH, cinética e isothermas de adsorción para evaluar la capacidad del Aserrín y Aserrín xantado para adsorber plomo, además la presencia de los grupos azufre en el Aserrín xantado fueron identificados por estudios de espectrometría en el infrarrojo medio con transformadas de Fourier (FTIR). Los resultados mostraron que la mejor remoción de plomo fue a pH 5 para ambos materiales con porcentajes de adsorción de 89% y 98% de soluciones de 100 ppm de Pb<sup>2+</sup> y dosis de 10 ml/50mg de adsorbente respectivamente. Los estudios cinéticos indicaron que el proceso de adsorción puede alcanzar el equilibrio alrededor de 120 min siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden para ambos materiales. La capacidad máxima de adsorción del Aserrín fue de 64.52 mg Pb<sup>2+</sup>/g de aserrín mientras que para el Aserrín xantado fue de 71.95 mg Pb<sup>2+</sup>/g aserrín de xantado, siguiendo ambos una isoterma tipo Freundlich. La aparición de nuevos picos a 612, 899 y 1237 cm<sup>-1</sup> en el Aserrín xantado comprueba la incorporación de los grupos xantatos en el Aserrín.

# 1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

## 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La presencia de metales como plomo (Pb), mercurio (Hg), cobre (Cu), zinc (Zn), cromo (Cr), níquel (Ni) y cadmio (Cd), en los efluentes de procesos industriales se ha convertido en un foco de contaminación grave de los cuerpos de aguas naturales aledaños a estas industrias. Esta situación es un peligro para los seres vivos, puesto que los metales a diferencia de los compuestos orgánicos no tienen la capacidad de biodegradarse en el medio ambiente, sino que se acumulan en los tejidos de los organismos vivos causando graves problemas de salud o trastornos en los seres humanos, debido a su naturaleza tóxica o cancerígena. Los principales procesos en que se generan estos metales son la fabricación de pinturas, pigmentos, acero inoxidable, baterías, curtiembres, metalurgia, minería, combustión de carbón en las termoeléctricas, reciclaje, calefacción y cocinas e incineración de residuos (Nghah & Hanafiah, 2008; Fu & Wang, 2011; Emin *et al.*, 2007; OMS, 2014).

A fin de remover estos metales pesados de las aguas residuales se han utilizado diversos métodos convencionales como la precipitación química, oxidación/reducción, tratamiento electroquímico, recuperación por evaporación, filtración, intercambio iónico y tecnologías de membrana. Sin embargo estos métodos son poco económicos y eficaces cuando la concentración de los metales en solución se encuentran en el intervalo de 1-100 mg L<sup>-1</sup>, lo cual constituye una desventaja para estos procesos (Liang *et al.*, 2009).

En los últimos años, diversas investigaciones han demostrado que la biosorción tiene el potencial para remover los metales pesados de manera eficiente, más rápida y aun a un costo inferior en comparación con otros métodos (Torres *et al.*, 2013). El principal interés de este trabajo es modificar químicamente la superficie del

aserrín con el fin de aumentar su capacidad para remover metales pesados de soluciones acuosas y evaluar su factibilidad para adsorber Pb, determinando sus capacidades de adsorción.

## **1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

¿Cómo se preparan intercambiadores iónicos a partir de aserrín y se evalúa la capacidad de adsorción de metales pesados, específicamente  $Pb^{2+}$ ?

## **1.3 JUSTIFICACIÓN**

La contaminación de los cuerpos de agua con metales pesados constituye un peligro tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Según la Organización Mundial de la Salud el plomo es uno de los diez grupos de productos químicos con mayores repercusiones en la salud del ser humano. De acuerdo con esta misma fuente, el envenenamiento por plomo causa unas 143.000 defunciones, lo cual representa un 0,6% de la carga mundial de morbilidad, así como unos 600.000 casos de discapacidad intelectual en los niños, cada año (OMS 2014). La contaminación con plomo también puede producir anemia, aumento de la presión sanguínea, vómitos, anorexia, estreñimiento, pérdida del embarazo, nacimientos prematuros, bebés de menor tamaño, alteración en la producción de espermatozoides, dolores en los músculos y en las articulaciones así como dolores de estómago severos (ASTDR 2015, Díaz 2009, MedlinePlus, 2015)

A fin de remover los metales pesados de las aguas residuales se han utilizado diversos métodos convencionales, sin embargo no son económicos ni eficaces cuando la concentración de los metales en solución es igual o inferior a 100 ppm; esto ha llevado a que se realicen investigaciones encaminadas al planteamiento y aplicación de nuevas tecnologías a un bajo costo que permitan la reducción de

metales pesados en las aguas residuales hasta concentraciones ambientalmente aceptables. La biosorción se ha postulado como una tecnología prometedora a este respecto, ya que tiene el potencial para remover metales peligrosos de manera eficiente, rápida y a un coste inferior en comparación con los otros métodos. Además, se ha demostrado que posee el potencial para reemplazar los métodos de eliminación de iones metálicos convencionales (Torres *et al.*, 2013)

Diferentes residuos agroindustriales se han usado como adsorbentes para la remoción de metales pesados, por ejemplo, bagazo de caña modificada (Homagai *et al.*, 2010), paja modificada (Kumar *et al.*, 2000), aserrín modificado (Memon *et al.* 2007; Nuran & Eren, 2006; Šćiban *et al.*, 2006), entre otros. En cuanto al uso de bioadsorbentes para la remoción de plomo en aguas residuales, se ha utilizado residuos de biomasa de cáscara de naranja (Liang *et al.*, 2009), pimienta (Torres *et al.*, 2013), *Oryza sativa* L (Zulkali *et al.*, 2006), y corteza de eucalipto (Ghodbane *et al.* 2008). Muchos de estos adsorbentes son modificados químicamente para aumentar su capacidad de adsorción mediante la adición de grupos azufre a la superficie del adsorbente formando compuestos como los sulfuros, tioles, ditiocarbonatos, ditiolfosfatos y xantatos. Estos grupos se caracterizan por tener una alta afinidad por metales pesados, pero una baja afinidad por metales ligeros. De todos estos compuestos, los xantatos son los más prominentes por su facilidad de preparación con reactivos relativamente económicos, su alta insolubilidad y estabilidad de formación de complejos metálicos (Torres *et al.*, 2013).

Por las ventajas que reporta la xantación en el aumento de la capacidad de adsorción de metales pesados con bioadsorbentes, en este proyecto se presenta la metodología seguida para aumentar la capacidad de adsorción del aserrín mediante la xantación de los grupos hidroxilos presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. Dado que el plomo ha sido detectado en peces (UN, 2013) y en cuerpos de agua (EL UNIVERSAL 2015), hasta el punto en que la

contaminación con este metal se ha convertido en un problema que afecta a Colombia y a muchos países a nivel mundial, el presente proyecto se convierte en una alternativa para el tratamiento de aguas, en vista de que los intercambiadores catiónicos obtenidos permitirán reducir la contaminación por metales pesados de modo que se mitiguen las consecuencias sobre la salud humana. Por lo tanto, este proyecto tiene un importante enfoque social, ambiental y económico para los habitantes de las zonas más vulnerables y expuestas a este tipo de contaminación.

## **1.4 OBJETIVOS**

### **1.4.1 Objetivo General**

Evaluar la capacidad de adsorción de plomo de intercambiadores catiónicos preparados por medio de la incorporación de grupos xantatos a la estructura del aserrín a fin de utilizar este material en la remoción de este metal pesado presentes en soluciones acuosas.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

Obtener un tamaño de partícula del Aserrín para la preparación de los intercambiadores catiónicos.

Modificar químicamente el Aserrín a través de la reacción de xantación.

Determinar el pH óptimo de adsorción de  $Pb^{2+}$  del Aserrín xantado y sin xantar.

Realizar estudios cinéticos de adsorción en Aserrín xantado y sin modificar.

Medir la capacidad de adsorción de  $Pb^{+2}$  del Aserrín xantado por espectroscopia de absorción atómica.

Caracterizar los grupos funcionales presentes en el aserrín xantado y sin tratar por espectrometría en el infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR).



## **1.5 HIPÓTESIS**

**1.5.1 Hipótesis alternativa.** Es posible evaluar la capacidad de adsorción de  $Pb^{2+}$  de soluciones acuosas, mediante intercambiadores catiónicos preparados por medio de la incorporación de grupos xantatos a la estructura química del aserrín.

**1.5.2 Hipótesis nula.** No es posible evaluar la capacidad de adsorción de  $Pb^{2+}$  de soluciones acuosas, mediante intercambiadores catiónicos preparados por medio de la incorporación de grupos xantatos a la estructura química del aserrín

## 2. MARCO DE REFERENCIA

### 2.1 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS

El bajo costo de los residuos agrícolas y su capacidad para remover metales peligrosos de manera eficiente, rápida y a un coste inferior en comparación con los métodos convencionales, ha llevado a que muchos investigadores centren su atención en utilizar estos materiales en su forma natural o modificada. El aserrín es un residuo natural que ha sido utilizado en la remoción de ciertos metales pesados en efluentes industriales.

Sciban *et al.*, (2006) evaluaron la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  de soluciones acuosas usando aserrín de álamo y abeto sin tratar y modificado con hidróxido de sodio y carbonato de sodio. Los estudios realizados mostraron que las capacidades de adsorción de los adsorbentes modificados fueron mayores que aquellas de los no tratados, de 2.5 a 5 veces para los iones de cobre y 15 veces para los iones de zinc. Los autores establecieron que la modificación con carbonato es menos eficiente que la modificación con hidróxido, y que las capacidades de adsorción para los dos tipos de aserrín son casi las mismas para ambos iones metálicos, a pesar que estos tienen diferente composición química y estructura atómica. Los investigadores atribuyen la adsorción del aserrín a mecanismos de intercambio iónico como la microprecipitación de hidróxido de metal como resultado de la deposición de grupos  $\text{OH}^-$  en los poros del aserrín modificado.

Por otra parte Memon *et al.*, (2007) examinaron la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en soluciones acuosas empleando aserrín de madera de cedro sin tratar y modificado. El estudio de valoración acidimétrica-alcalimétrica reveló que el aserrín posee cuatro grupos principales responsables de la unión de cadmio, los cuales eran carboxílicos, fosfóricos, aminos y fenólicos. Los estudios de adsorción

mostraron que la capacidad de adsorción del aserrín tratado era cuatro veces mayor que el aserrín sin tratar.

Rehman *et al.*, (2006) reportaron la eliminación de  $\text{Ni}^{2+}$  de medios acuosos mediante aserrín de *Sissoo Dalbergia* tratado con hidróxido de sodio. El estudio reveló que la máxima adsorción de níquel fue de  $10.47 \text{ mg g}^{-1}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y que el  $\text{Ni}^{2+}$  se eliminó rápidamente durante los primeros 20 min.

Al evaluar la remoción de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  con aserrín de *Pinus sylvestris* tratado con formaldehído, Costodes *et al.*, (2003) encontraron que la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  siguen una cinética de pseudo-segundo orden y que uno de los pasos que determinan la velocidad de adsorción son los mecanismos de reacción. Las capacidades máximas de adsorción para el  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  fueron de  $9.78$  y  $9.29 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente.

Chakraborty y Tare (2006) estudiaron los parámetros que intervienen en la modificación química de bagazo de caña de azúcar y virutas de madera, para la obtención de xantatos insolubles de bagazo (IBX) y xantatos insolubles de madera (IWX). Los parámetros involucrados en la síntesis fueron: la fuerza de NaOH, la cantidad de material de base, el tiempo de contacto de alcalización, tipos de álcali, la reutilización de álcali, el tiempo de contacto de xantación y la cantidad de  $\text{CS}_2$ . Durante el estudio se seleccionó el cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) como metal de referencia. El estudio reveló que las condiciones óptimas para la síntesis de xantatos de IBX y IWX son: fuerza de NaOH de 4 M, relación aserrín/NaOH de 0.375, tiempo de contacto de alcalización de 3 horas, relación  $\text{CS}_2$ /Aserrín 1.25, tiempo de contacto de xantación 4 horas. Sin embargo Chakraborty y Tare (2006) no realizaron pruebas de adsorción por lote para averiguar el pH óptimo, tiempo de equilibrio, e isothermas de adsorción, ni compararon las capacidades de adsorción para el material tratado y no tratado. Estos son vacíos que trata de llenar esta investigación.

La presente investigación con respecto a los estudios previos elaborados en la remoción de metales pesados de afluentes acuosos a partir de aserrín, difiere en la forma de involucrar las condiciones de experimentación, a saber: materia prima, metal de estudio, tratamiento químico, efecto del pH en la adsorción, estudios cinéticos e isotermas de adsorción. Al final se estudiará y comparará las capacidades de adsorción de  $Pb^{2+}$  que tienen el aserrín natural, aserrín xantado y una resina de intercambio iónico.

## **2.2 MARCO TEÓRICO**

### **2.2.1 Toxicidad y origen de los metales pesados.**

Los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 63.5 y 200.6, y una gravedad específica mayor que 5.0 (Fu & Wang 2011). Aunque muchos de los metales pesados son necesarios por las plantas a nivel de micronutrientes, a concentraciones altas estos producen una variedad de efectos tóxicos. Un ejemplo de ello es el zinc, que a nivel de trazas es un elemento esencial para la salud humana, ya que regula muchos procesos bioquímicos y es importante para las funciones fisiológicas de los tejidos vivos. Sin embargo, a concentraciones altas el zinc puede causar problemas de salud de importancia, tales como calambres estomacales, irritaciones de la piel, vómitos, náuseas y anemia (Fu & Wang 2011). La exposición de un ser humano a un metal pesado puede causar efectos agudos o crónicos, los cuales pueden variar de un metal a otro.

### **2.2.2 Plomo.**

El plomo es un metal tóxico presente de forma natural en la corteza terrestre, sin embargo, la principal fuente de contaminación por este se da debido a su utilización para la producción de pinturas, pigmentos, bacterias de

almacenamiento, la explotación minera, la metalurgia y el reciclaje, también se puede encontrar en el agua del grifo debido a la corrosión de la tubería, según informa la OMS. El plomo es una sustancia que es adsorbida por el cuerpo principalmente a través de los sistemas digestivos y/o el trato respiratorio y se distribuye por el organismo hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos y se deposita y acumula con el paso del tiempo. Se estima que la contaminación con este metal causa cada año unos 600.000 nuevos casos de discapacidad intelectual, así como unas 143.000 defunciones (Olivero *et al.*, 2007 & OMS). Los síntomas tóxicos de la contaminación con plomo son la anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareo, irritabilidad, debilidad de los músculos, alucinaciones y daños renales (Fu & Wang 2011).

### **2.2.3 Aserrín como material adsorbente.**

El aserrín es un desecho abundante de la industria de madera disponible a un precio mínimo. Está conformado por varios compuestos orgánicos, principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. Diversos estudios muestran que los residuos naturales que están compuestos por estos últimos son eficientes para la eliminación de metales pesados (Torres *et al.*, 2013). La celulosa es el componente principal de la madera y se encuentra en un rango de 38-50%; es un biopolímero que está formado por unidades monoméricas de D-glucosa mediante enlaces glicosídicos  $\beta$ -1-4' (aproximadamente 1500 unidades de glucosa por molécula) y es la sustancia orgánica más abundante (WADE LG) y renovable del mundo, pues se estima que gracias a la fotosíntesis cada año se sintetizan de  $10^{11}$  a  $10^{12}$  toneladas de celulosa relativamente pura, ya que a menudo esta se combina con la lignina y otros polisacáridos en la pared celular de las plantas leñosas (Ver Fig.1).

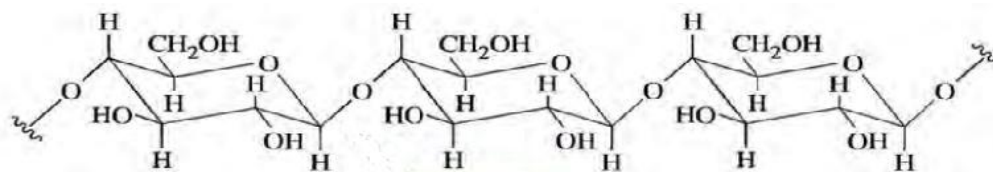


Figura 1. Estructura química de la celulosa. Fuente: Química Orgánica de Wade

La celulosa como tal posee una capacidad de adsorción de metales pesados baja, sin embargo cuando se modifica químicamente, sus propiedades de adsorción se incrementan. Una de estas modificaciones consiste en la incorporación de grupos quelantes o funcionales en el esqueleto de la celulosa, obteniendo de esta manera una gran variedad de bioadsorbentes (O'Connell *et al.*, 2008). Las modificaciones tienen lugar en los tres grupos hidroxilos (-OH) libres presentes en cada unidad de glucosa de la celulosa, dejando así la cadena esencialmente intacta. Algunas de las modificaciones consisten en reacciones de esterificación, eterificación, halogenación, oxidación y xantación (O'Connell *et al.*, 2008 & WADE L.G). La lignina es otro biopolímero que se encuentra abundantemente en las plantas vasculares y al igual que la celulosa se produce a partir de la fotosíntesis. La lignina es un recurso renovable cuya producción anual se ha estimado en el intervalo de  $5 - 36 \times 10^8$  toneladas (Chavez *et al.*, 2013). En la lignina se encuentran grupos funcionales fenólicos, carboxílicos, alcoholes, aldehídos y grupos éter (Anexo fig. 1). Estos grupos poseen la capacidad de formar complejos con los iones metálicos en solución por donación de un par de electrones (Pagnanelli *et al.*, 2003). La presencia de estos biopolímeros en la madera muestra la factibilidad de usar el aserrín como un posible material adsorbente para remover metales pesados de los efluentes industriales.

#### 2.2.4 Mecanismos de adsorción.

Diversas investigaciones realizadas muestran que el aumento de la capacidad de los residuos agrícolas xantados para remover metales pesados se deben a

procesos de intercambio iónico, mecanismos de complejación o una combinación de ambos procesos. Por intercambio iónico, dos átomos de azufre con carga negativa participan en la captura de un ion divalente, mientras que la formación del complejo se produce entre cuatro átomos de azufre y un ion divalente (Ver Fig.2) (Liang *et al.*, 2009 y Torres *et al.*, 2013).

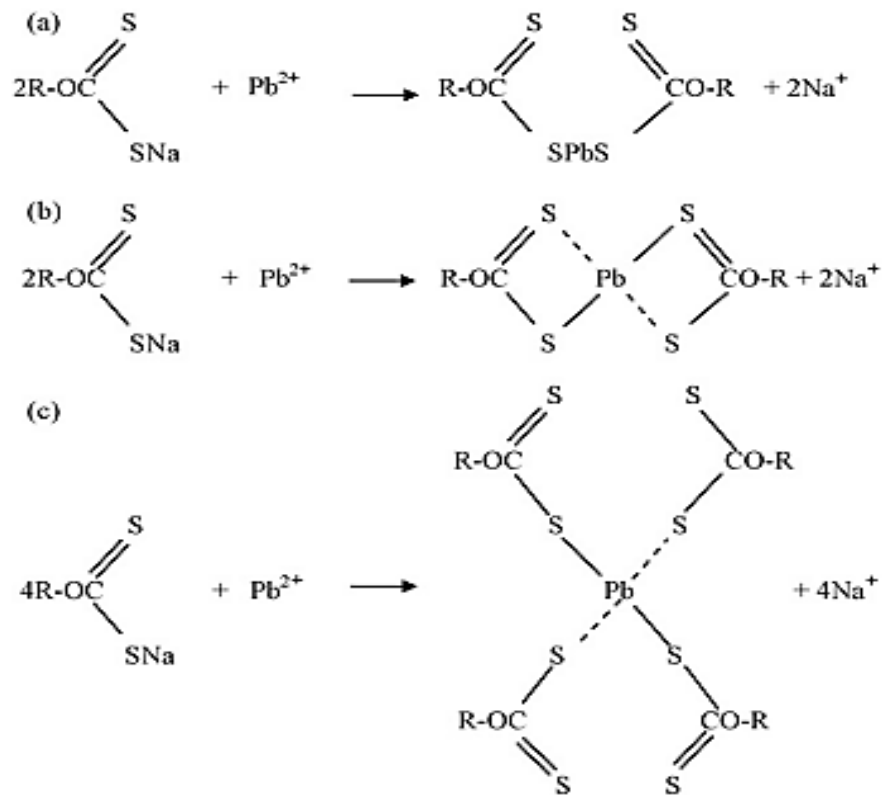


Figura 2. Mecanismo de adsorción propuesto: (a) intercambio iónico, (b) y (c) complejación. Fuente: Liang *et al.*, 2009

### 2.2.5 Reacción de Xantación

Los xantatos son grupos que se producen por la reacción de un sustrato orgánico que tiene grupos hidroxilos con disulfuro de carbono en condiciones básicas (Ver Fig. 3).

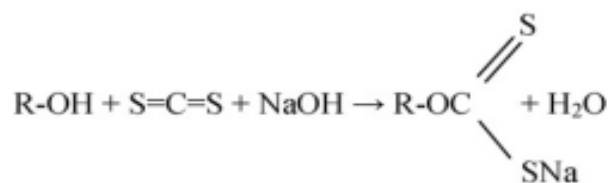


Figura 3. Reacción de xantación. Fuente: Liang *et al.*, 2009

De acuerdo con la teoría HSAB (Por sus siglas en inglés: Hard and Soft Acids and Bases. En español: Ácidos y Bases Duras y Blandas), los xantatos son bases suaves que tienen una alta afinidad por metales pesados como plomo, cadmio, cobre, entre otros, que se clasifican como ácidos suaves, pero una baja afinidad por metales ligeros (Liang *et al.*, 2009).

### 2.2.6 Cinética de adsorción.

Una de las propiedades más importantes de los adsorbentes es la rapidez con que el adsorbato es retenido y se alcanza el equilibrio. La rapidez con que los iones son eliminados del medio acuoso es beneficiosa para las aplicaciones prácticas de adsorción. Los modelos matemáticos más empleados para evaluar el mecanismo cinético que controla el proceso de biosorción, son el modelo de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. El modelo Cinético de pseudo-primer orden fue propuesto por Lagergren y se describe por la Ecuación 1 donde  $q_e$  y  $q_t$  son las capacidades de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ) en el equilibrio y en el tiempo  $t$ , respectivamente, y  $k_1$  es la constante de velocidad de modelo de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Ec. 1})$$



El modelo cinético de pseudo-segundo orden está dado por la Ecuación 2, donde  $q_e$  y  $q_t$  se definen en el modelo de pseudo-primer orden, y  $k_2$  es la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) (Silgado *et al.*, 2014)

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

Este modelo también supone que la velocidad de adsorción inicial  $h_0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) es proporcional al cuadrado del número de sitios restantes de superficie libre, y viene definida como se expresa en la Ecuación 3.

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $q_e$  y  $k_2$  son la capacidad de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

### **2.2.7 Isotermas de adsorción.**

La capacidad máxima de adsorción de un contaminante por medio de un adsorbente se puede determinar a través su isoterma de adsorción. La cantidad adsorbida se calcula a distintas presiones, pero a una misma temperatura. Los modelos que mejor describen este tipo de sistema son las isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir considera la adsorción del adsorbato sobre una superficie de adsorbente homogénea, la cual forma una monocapa donde cada sitio de adsorción puede adherir una sola molécula de adsorbato, y tienen la misma energía de adsorción. Este modelo se utiliza generalmente para la quimisorción y para la fisorción a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas. La isoterma de Langmuir viene dada por la Ecuación 4, donde  $q_e$  es la cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente ( $\text{mg/g}$ ),  $C_e$  es la concentración de equilibrio ( $\text{mg/L}$ ),  $q_m$  es la cantidad

de metal o contaminante necesario para formar una monocapa en la superficie (mg/g) y expresa la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, mientras que  $b$  es la constante de Langmuir (L/mg) (Silgado *et al.*, 2014)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Ec. 4})$$

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir se pueden expresar en términos de una dimensión constante conocido como el factor de separación RL que está dado por la Ecuación 5:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $b$  es la constante de Langmuir y  $C_0$  es la concentración inicial de sorbato en la solución descritas anteriormente. El factor de separación RL indica la forma de la isoterma, si la adsorción es favorable o no, de acuerdo con los siguientes criterios:

Tabla 1. Valores de RL y el tipo de isoterma

Valores de RL	Tipo de isoterma
$RL > 1$	Desfavorable
$RL = 1$	Lineal
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL = 0$	Irreversible

A diferencia de la isoterma de Langmuir que supone una superficie homogénea, la isoterma de Freundlich considera una superficie heterogénea. La isoterma de Freundlich se utiliza a presiones bajas y está representada por la ecuación 6,

donde  $q_e$  es la cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la concentración de equilibrio (mg/L) en la fase líquida,  $K_F$  es la constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1/n} \text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ ) y  $n$  el factor de heterogeneidad el cual depende de la sustancia.

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{Ec. 6})$$

### 2.3 MARCO LEGAL.

La resolución número 2115 de 2007 de los Ministerios de la Protección Social y de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial establecen que la concentración máxima permitida de plomo en aguas para consumo humano es de 0,01 ppm, pues esta no representa riesgos conocidos a la salud.

### 2.4 MARCO CONCEPTUAL

**INTERCAMBIO CATIONICO.** Se define como el intercambio reversible de iones entre un sólido y un líquido sin que ocurra un cambio sustancial sobre la estructura del sólido. Estos se caracterizan por estar formados por un ion macromolecular y un ion pequeño móvil, donde el ion de mayor tamaño queda fijo, mientras que el menor puede ser intercambiado (Ibarra, 1985).

**XANTACIÓN.** Reacción entre un alcohol y disulfuro de carbono e hidróxido de sodio (Morrison).

**ASERRÍN DE CARITO.** Es el desperdicio del proceso de serrado de la madera de la especie *Enterolobium cyclocarpum*, el cual es un árbol nativo de América, de regiones tropicales y templadas cálidas. Es una especie maderable de importancia artesanal, a partir de la cual se elaboran juguetes y artículos torneados (Lexicoon 2015).

**ADSORCIÓN.** Proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido atraen y retienen moléculas de otros compuestos (Marrugo & Silgado 2014).

**AGUAS RESIDUALES.** Las aguas residuales son el resultado de la combinación de los residuos líquidos procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas y establecimientos industriales y comerciales. Se caracterizan por estar cargadas de materia orgánica e inorgánica tales como pesticidas, detergentes, metales pesados, sedimentos en suspensión, entre otros (EIA 2015).

### 3. METODOLOGÍA

El aserrín que se empleó en todas las experiencias fue de la madera de *Enterolobium cyclocarpum* procedente de una carpintería en Cartagena, Bolívar. Las muestras se preservaron en una bolsa de polietileno y se analizaron en los laboratorios de la Universidad de Cartagena. La figura 4 muestra un esquema de la metodología seguida.

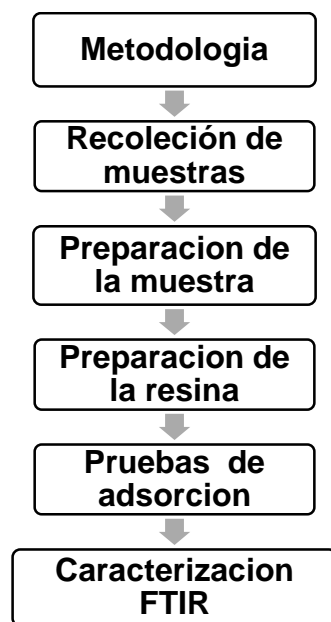


Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología utilizada en la investigación

#### 3.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El aserrín de madera de carito (*Enterolobium cyclocarpum*) se lavó con agua destilada y se secó a 70° C durante 24 h. Posteriormente, se molió en un molino de bolas para reducir el tamaño de partícula, se tamizó para seleccionar un tamaño de partícula de 0.225 mm (ver Anexo figura 2), se lavó con HCl 0.1 N a fin

de eliminar sustancias de color y posibles contaminantes y con agua destilada hasta pH neutro; luego se secó a 70° C durante 24 h. El producto obtenido se denominó “A”. Posteriormente, el aserrín se sometió a reacciones de xantación y se estudió su capacidad de adsorción de plomo.

### **3.2 XANTACIÓN DEL ASERRÍN**

Para el proceso de xantación se tomaron 25 gramos de aserrín y se introdujeron en un recipiente de polietileno de 2 L, colocado sobre un agitador mecánico. Posteriormente se adicionaron 500 mL de una solución 4 M de NaOH empleando una relación 0.335 aserrín/NaOH p/p y se agitó durante 3 horas. Luego se adicionaron 30 mL de CS<sub>2</sub> con una relación 1.125 CS<sub>2</sub>/aserrín p/p agitando durante 4 horas (Chakraborty & Tare 2006). Seguidamente la mezcla se dejó en reposo durante 16 horas, se filtró, se lavó varias veces con agua desionizada y se secó a 70 °C. Este producto se abrevia como AX (ver anexo figura 3).

### **3.3 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL pH**

El efecto del pH sobre la adsorción de Pb<sup>2+</sup> se examinó a partir de la mezcla de 50 mg de AX con 10 ml de solución de 100 ppm Pb<sup>2+</sup> en un Erlenmeyer de 250 ml. Los análisis se realizaron a diferentes valores de pH los cuales se variaron de 3 a 5. El pH de la solución se ajustó mediante la adición de una solución 0.1 M de HNO<sub>3</sub> y 0.1 M de NaOH. El pH de la solución se determinó con un medidor de pH, después de 3 horas de agitación las soluciones se filtraron y la concentración del filtrado se obtuvo usando un espectrofotómetro de absorción atómica para conocer la cantidad de metal que se retuvo en el aserrín xantado (Liang et al. 2009, Liang et al. 2011 y Feng et al. 2011). De igual manera se realizó el estudio al material de partida (Ver anexo figura 4).

### **3.4 ANÁLISIS CINÉTICOS**

Para el estudio cinético de  $Pb^{2+}$  se mezclaron 500 mg de aserrín xantado con 100 ml de solución 100 ppm de  $Pb^{2+}$  en un Erlenmeyer de 250 mL. El pH de las soluciones se ajustó al pH óptimo determinado en el inciso 3.3 mediante la adición de una solución 0.1 M de  $HNO_3$  y 0.1 M de  $NaOH$ . El pH de la solución se determinó con un medidor de pH y se extrajeron muestras a diferentes intervalos de tiempo, las cuales se filtraron para la determinación de su concentración usando un espectrofotómetro de absorción atómica (Liang et al. 2009, Liang et al. 2011 y Feng et al. 2011).

### **3.5 ANÁLISIS DE ADSORCIÓN**

Los experimentos de adsorción para  $Pb^{2+}$  se realizaron en un Erlenmeyer de 250 mL, mezclando 50 mg de aserrín xantado con 10 mL de solución de  $Pb^{2+}$ , cuya concentración inicial varió de 25 a 400 ppm (25, 50, 100, 200 y 400). El pH de la solución se ajustó al pH óptimo mediante la adición de una solución 0.1 M de  $HNO_3$  y 0.1 M de  $NaOH$ . El pH de la solución se determinó con un medidor de pH, después de 3 horas de agitación las soluciones se filtraron y la concentración del filtrado se obtuvo usando un espectrofotómetro de absorción atómica para conocer la cantidad de metal que se retuvo en el aserrín xantado (Liang et al. 2009, Liang et al. 2011 y Feng et al. 2011).

### **3.6 CARACTERIZACIÓN DE INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

Los espectros infrarrojos del aserrín sin tratar, xantado y utilizado se analizaron mezclando 1 mg de muestra con 100 mg de  $KBr$ , los cuales se presionaron a

vacío para obtener una pastilla la cual se analizó en un equipo de FTIR en el rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , para identificar los grupos funcionales que intervienen en la adsorción de los metales (Tenorio 2006). (Ver anexo Figura 5).



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 EFECTO DEL pH

El efecto del pH en la adsorción de Pb (II) en A y AX se muestra en la figura 5. Se observa que el pH es un factor que afecta la adsorción de metales pesados en solución acuosa. A pH bajo se observa una pobre adsorción de Pb (II) como resultado de la fuerte repulsión electrostática de los iones  $H^+$  en la superficie del aserrín con los iones metálicos, los cuales impiden que estos interactúen con los del adsorbente. Al aumentar el pH del medio la fuerza de repulsión se hace débil, favoreciendo la difusión de los iones de Pb (II) hacia la superficie del adsorbente, lo cual aumenta la adsorción. De la figura 5 se infiere que la máxima adsorción de A y AX se obtiene a pH 5, con porcentajes de 89% y 98% de soluciones de 100 ppm de Pb (II) y dosis de 10 ml/50 mg de adsorbente, respectivamente. La principal ventaja de AX sobre A es que la adsorción de Pb (II) es mayor para AX a todos los valores de pH. Lo anterior concuerda con lo reportado por Torres et al; (2013), quien evaluó la adsorción de plomo en cascara de pimienta y cascara de pimienta xantado; ellos observaron que a pH bajos la adsorción de la cascara de pimienta es pobre como resultado de la fuerte repulsión electrostática, mientras que la adsorción de plomo es grande para la cascara de pimienta xantado en todos los intervalos de pH; resultados similares fueron obtenidos por Liang et al. (2009), Liang et al. (2011), Vasquez et al. (2015) y Taty et al. (2013)

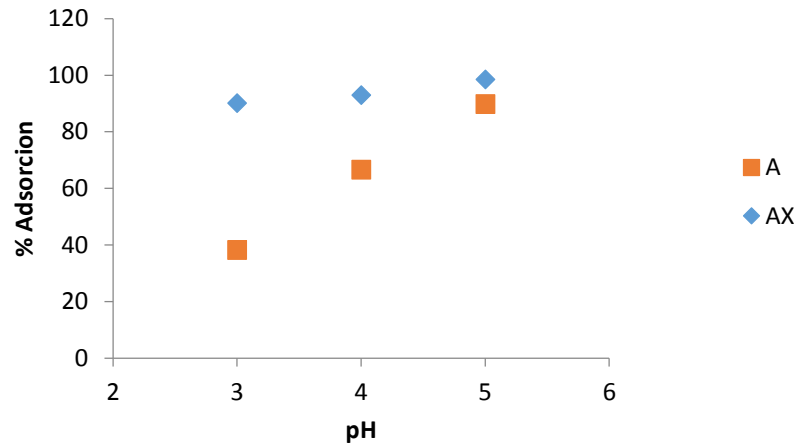


Figura 5. Efecto del pH en la adsorción de Pb<sup>2+</sup> con A y AX

## 4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El modelo matemático que describe la cantidad de Pb (II) eliminado de la solución por el adsorbente en un tiempo cero y un tiempo específico, están dadas en las Ecuaciones 7 y 8, respectivamente.

$$\left(\frac{\text{mg Pb(II)}}{\text{g}}\right)_0 = \frac{C_0 V_0 - C_0 V_0}{g} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\left(\frac{\text{mg Pb(II)}}{\text{g}}\right)_n = \frac{[(CV)_{n-1} - (CV)_n]}{g} + \left(\frac{\text{mg Pb(II)}}{\text{g}}\right)_{n-1} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde,  $C_0$  es la concentración inicial de Pb (II) en  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V_0$  es el volumen inicial de la solución en L,  $C$  es la concentración remanente de Pb (II) en un tiempo  $t$  en  $\text{mg L}^{-1}$  (calculado con la ecuación (7)),  $V$  es el volumen de la solución remanente en un tiempo  $t$  en L, y  $n$  es el número de datos que han sido tomadas en un tiempo  $t$ . La grafica de Pb (II) eliminado como función del tiempo, permite identificar el momento en que se alcanza el equilibrio y la correspondiente capacidad de adsorción  $q_e$  (Silgado *et al.*, 2014).

Para evaluar la tasa de adsorción de Pb (II) en A y AX, se consideraron dos modelos cinéticos: El modelo cinético de pseudo-primer orden expresado mediante la Ecuación 1 y el de pseudo-segundo orden expresado mediante la Ecuación 2. Para el modelo de pseudo-primer orden, los valores de  $k_1$  y  $q_e$  se obtienen a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de  $\log (q_e - q_t)$  vs  $t$ . La figura 6 corresponde al aserrín A y la figura 7 al aserrín xantado AX.

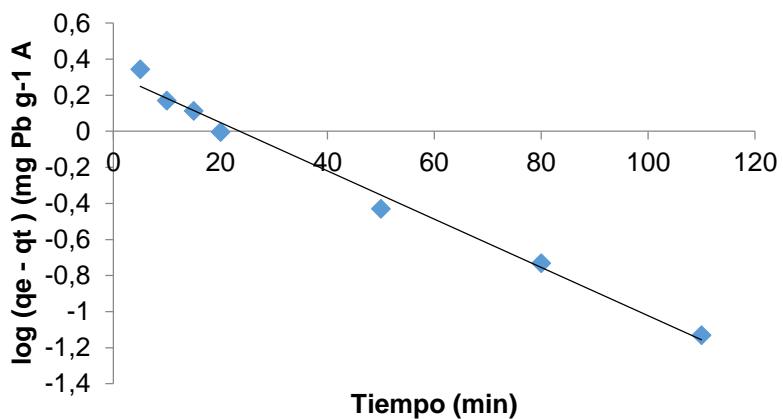


Figura 6. Modelo cinético pseudo- primer orden para A

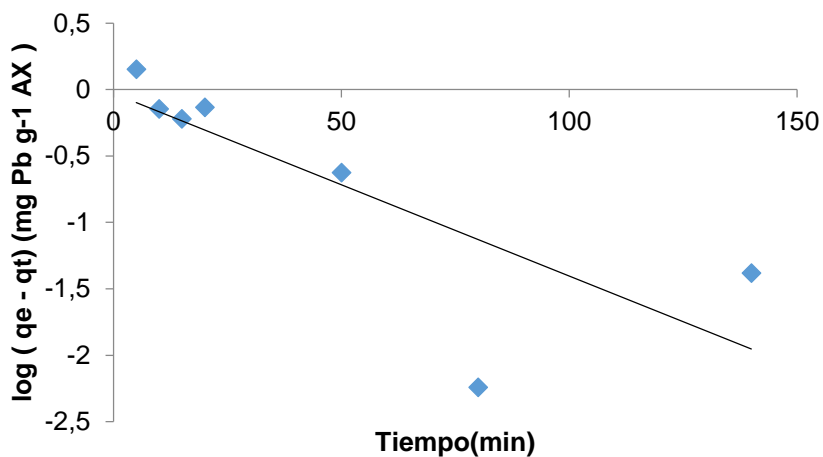


Figura 7. Modelo cinético pseudo- primer orden para AX

Para el modelo de pseudo-segundo orden, los valores de  $k_2$  y  $q_e$  se obtienen a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de  $t/q_t$  vs  $t$ . La figura 8 corresponde al aserrín A y la figura 9 al aserrín xantado AX.

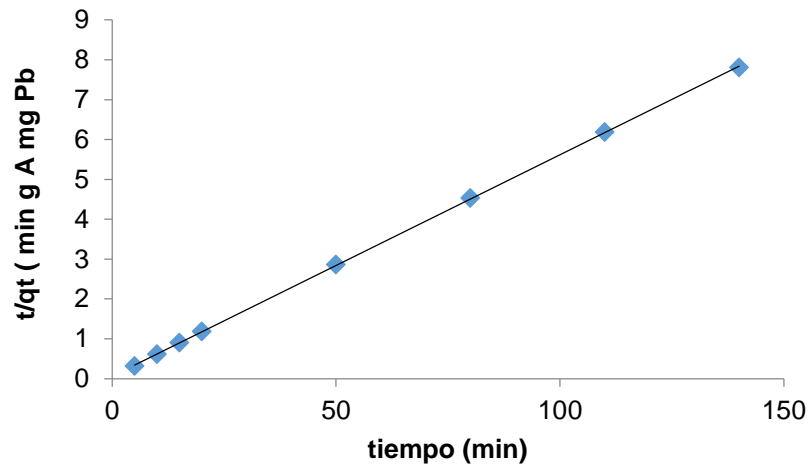


Figura. 8. Modelo cinético pseudo-segundo orden para A

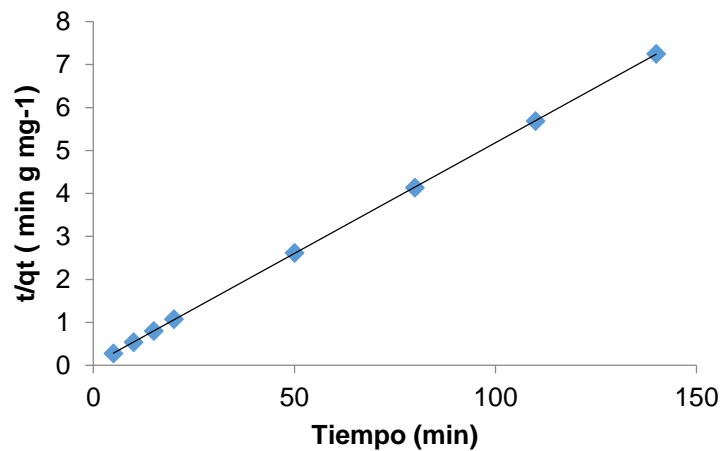


Figura. 9. Modelo cinético pseudo-segundo orden para AX

Los resultados obtenidos para el  $q_e$  de cada modelo, las respectivas constantes cinéticas y el coeficiente de regresión  $R^2$  se describen en la tabla 2.

A partir de los datos presentados se observa que para el modelo cinético de pseudo-primer orden, los valores teóricos de  $q_e$  para A y AX difieren respecto a los  $q_e$  experimentales; esto se evidencia en el coeficiente de regresión de 0,972 y 0,967 para A y AX, respectivamente. En cuanto al modelo de pseudo-segundo orden, se observa que los valores de  $q_e$  experimental concuerdan con los  $q_e$  teóricos para ambos adsorbentes, con un coeficiente de regresión de 0,999 para A y AX. Por lo tanto, se puede decir que el mecanismo de adsorción de los iones de plomo en A y AX están representados por el modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo cual está de acuerdo con lo obtenido por Liang *et al.* (2009), Liang *et al.*, (2011), y Torres *et al.* (2013), quienes evaluaron la adsorción de plomo en cascara de pimienta y naranja. Esto indica que la adsorción química es el mecanismo de control de la velocidad. En cuanto a la velocidad inicial  $H_0$ , esta es mayor para el aserrín xantado, lo que confirma que la xantación aumenta la afinidad del bioadsorbente hacia los metales.

Tabla 2. Parámetros cinéticos para A y AX, 100 ppm Pb y dosis de 100ml/500mg adsorbente

Muestra	$q_e$ (exp)	Modelo cinético						
		Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			
		$q_e$ modelo (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$q_e$ modelo (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	H (mg g <sup>-1</sup> )
A	17,791	16,96	0,045	0,972	17,589	0,047	0,999	14, 84
AX	19,342	16,57	0,027	0,967	19,242	0,095	0,999	35,59

#### 4.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Como se indicó anteriormente las isotermas de adsorción son modelos matemáticos que se utilizan para estimar la capacidad máxima de contaminante que un adsorbente puede remover de una solución acuosa. Las isotermas de

adsorción se evaluaron utilizando el modelo de Langmuir y Freundlich. Las figuras 10, 11 y 12 ilustran los resultados obtenidos para el Aserrín sin modificar A, y las figuras 13, 14 y 15 los resultados para el Aserrín Xantado AX.

Las isothermas de las figuras 11 y 13, muestran que la capacidad de adsorción en el equilibrio  $C_e$  incrementa como una función de la concentración  $q_e$  en la solución, mientras que las figuras 10 y 12 confirman que la adsorción de  $Pb^{2+}$  mediante A y AX es favorable pues el valor de RL para todas las concentraciones de metal se encuentran en el intervalo de 0 – 1. Según Kumar et al. (2011) esto quiere decir que la adsorción es más favorable a concentraciones más altas.

La Tabla 3 muestra los valores de los parámetros de las isothermas para A y AX, los cuales se determinaron por Ajuste de Mínimos Cuadrados.

Tabla 3. Parámetros isotérmicos de adsorción de  $Pb^{2+}$

Adsorbente	Isothermas de adsorción						
	Langmuir				Freundlich		
	$q_m$ , mg/g	$b$ L/mg	$R^2$	RL	$K_F$ , L/g	$n$	$R^2$
<b>A</b>	64,516	0,069	0,938	0,062	7,037	2,205	0,997
<b>AX</b>	71,954	0,109	0,977	0,115	9,020	2,073	0,981

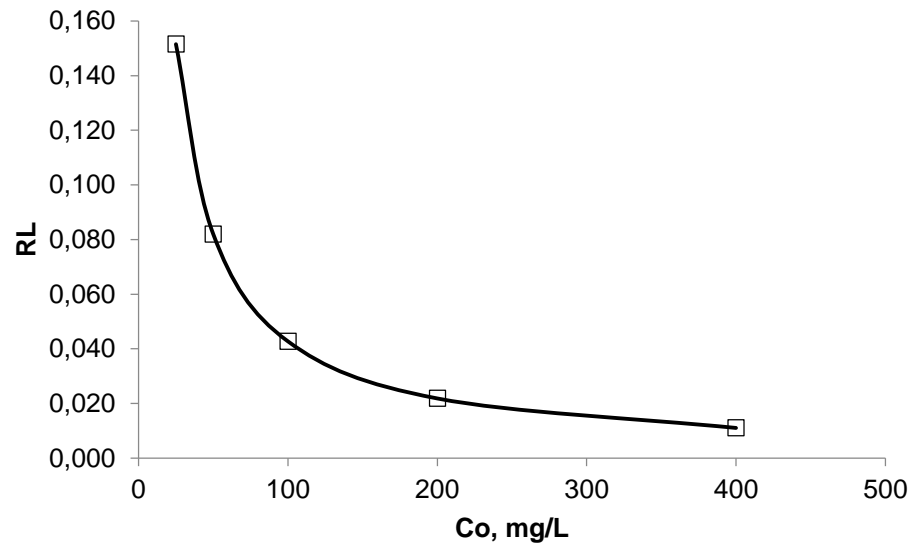


Figura 10. Factor de separación en la adsorción de  $Pb^{2+}$  en A

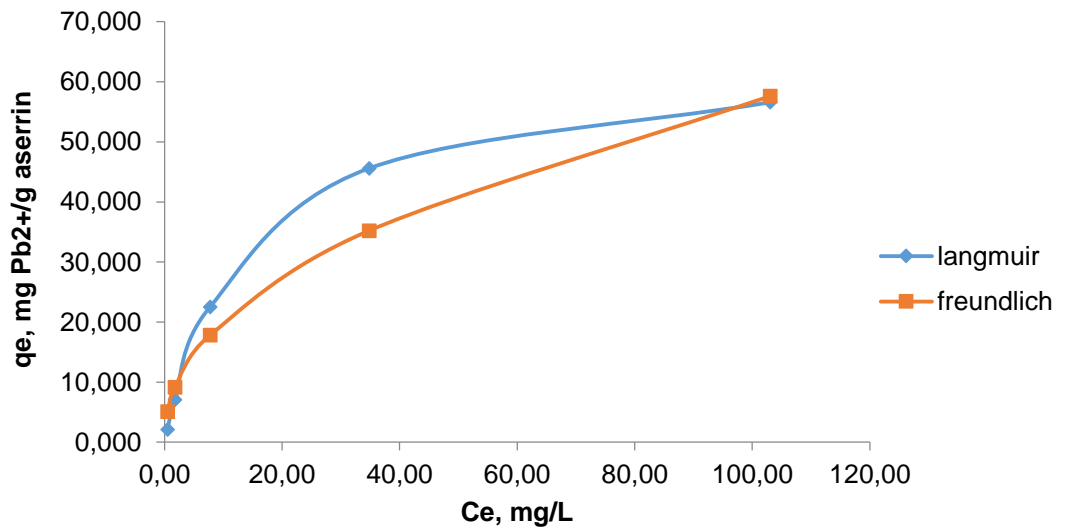


Figura 11. Isotherma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $Pb^{2+}$  en A

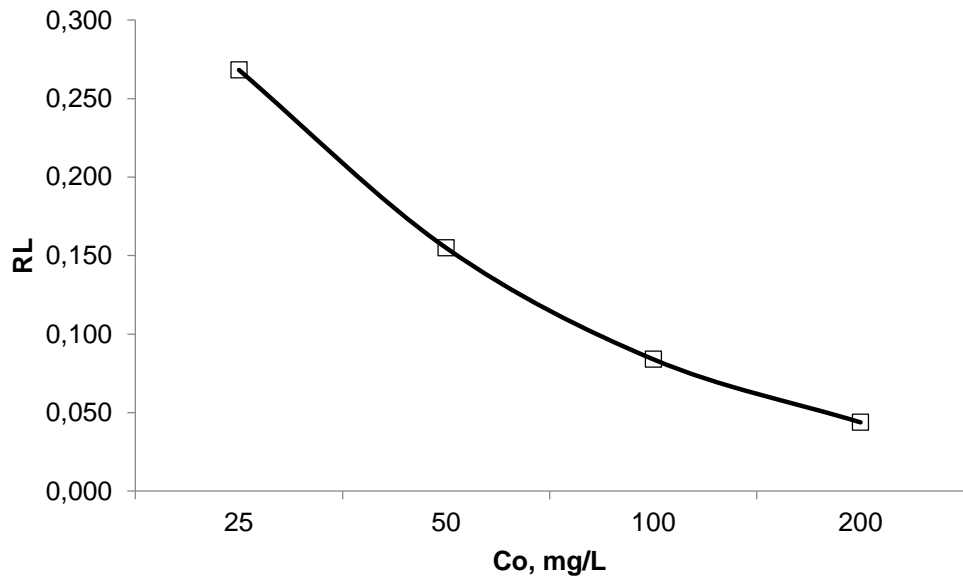


Figura 12. Factor de separación en la adsorción de  $Pb^{2+}$  en AX

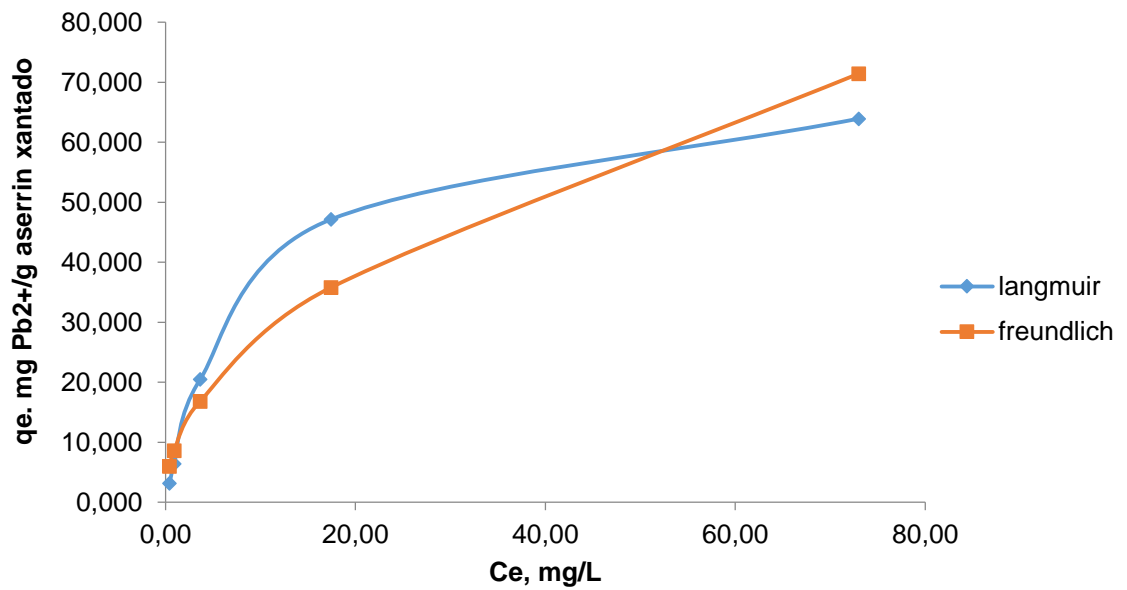


Figura 13. Isotherma de Langmuir para la adsorción de  $Pb^{2+}$  en AX



Para determinar cuál de los dos modelos de isothermas se ajusta mejor a la adsorción de  $Pb^{2+}$  se evalúan los coeficientes de correlación, los cuales son una medida de que tan bien se ajustan los valores pronosticados (teóricos) con los valores experimentales (Panda et al; 2008). En la tabla 3 se muestra que los coeficientes de correlación con respecto a la adsorción de plomo en A fueron de 0,938 y 0,997 para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente, lo que indica que el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich. Para el AX se observa que los coeficientes de correlación fueron de 0,977 y 0,981 para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente, indicando que la adsorción sigue la isoterma de Freundlich, Esto significa que para ambos adsorbentes, la remoción de plomo ocurre debido a la distribución de energía de los sitios activos para adsorción y la ausencia de monocapas. Esto concuerda parcialmente con lo investigado por Liang *et al*, (2009), quienes estudiaron la adsorción de plomo en cáscara de naranja y cáscara de naranja xantada; y concluyeron que la adsorción de plomo en la cascara de naranja sigue una isoterma de tipo Freundlich, pero una vez xantada sigue una isoterma tipo Langmuir. Por otra parte Torres et al. (2013) establece que la adsorción de plomo a partir de cascara de pimienta xantada y no tratada siguen una isoterma de tipo Freundlich. Lo anterior quiere decir que el tipo de isoterma de adsorción depende de la naturaleza del bioadsorbente utilizado.

La tabla 4 muestra una comparación de las capacidades de adsorción de plomo hallado en este estudio con otros bioadsorbentes reportados en la literatura.

Tabla 4. Bioadsorbentes empleados en la adsorción de plomo ( $Pb^{2+}$ )

<b>Adsorbente</b>	<b><math>q_m(mg\ g^{-1})</math></b>	<b>Referencia</b>
Aserrín de Carito	65	Este articulo
Aserrín de Carito xantado	72	Este articulo
Residuos de café	50	Bustamante (2011)

Tallo de banano modificado con formaldehido	92	Noeline et al. (2005)
Cascara de maní modificado con ácido sulfúrico	19	Li et al. (2006)
Aserrín ( Pinus sylvestris ) formaldehido y ácido sulfúrico	10	Taty-Costodes et al. (2003)
Aserrín Walnut modificado con formaldehido y ácidosulfúrico	4.5	Bulut y Tez (2003)
Cascara de arroz modificada con ácido cítrico	120	Wong et al. (2003)
Bagazo de caña de azúcar modificado con bicarbonato de sodio	114	Junior et al. (2006)
Bagazo de caña de azúcar modificado con etilendiamina	164	Junior et al. (2006)
Cascara de naranja	90	Liang et al. (2011)
Cascara de naranja sulfurada	164	Liang et al. (2011)
Cascara de naranja xantada	204	Liang et al. (2009)

De la tabla 4 se observa que la capacidad de adsorción varía de un material a otro, lo cual depende de su naturaleza, así como también de la modificación química. De la tabla se puede apreciar que A y AX poseen mayor capacidad de adsorción que los otros tipos de aserrín y otros materiales como el maní, pero menor en comparación con el resto de bioadsorbentes. El promedio de las capacidades de adsorción para plomo de los materiales reportados en la tabla 4 es de 94 mg Pb<sup>2+</sup>g<sup>-1</sup> de adsorbente, muy cerca de nuestros valores, indicando que son una buena alternativa para la remoción de plomo en soluciones acuosas.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros FTIR de A y AX se muestran en las Figuras 14 y 15. En el espectro de A, los picos de absorción alrededor de  $3442\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de tensión de O-H, debido a enlaces de hidrógeno inter e intra-molecular de los compuestos poliméricos (asociaciones macromoleculares), tales como alcoholes y fenoles presentes en la celulosa y la lignina (Torres *et al.*, 2013). Los picos a  $2923\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la tensión C-H de los grupos alcanos debida a los grupos -OCH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub>OH presentes en la celulosa y la lignina. El pico observado a  $1739\text{ cm}^{-1}$  es el resultado de la vibración de tensión del enlace C=O debido a los grupos carbonilo de la lignina. Los picos a  $1645$ ,  $1514$ ,  $1503$ ,  $1463$  y  $1425\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de tensión de los enlaces C=C de los grupos aromáticos de la lignina. Los picos a  $1040$ ,  $1050$ ,  $1160$ ,  $1242$  y  $1368\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la torsión o deformación O-H y vibraciones de tensión de C-O, de alcoholes primarios y secundarios; así como a los grupos fenólicos. El pico a  $667\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al balanceo de los grupos C-H. Algunos cambios se observaron en el espectro de AX con respecto al de A. Por ejemplo, los picos debidos a la vibración de tensión de los grupos O-H, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> son menos intensos y más alargados que en A. Estas diferencias indican que los grupos hidroxilo se han combinado con los grupos CS<sub>2</sub>. La presencia de los grupos xantatos en el AX se han identificado por la aparición de nuevos picos a  $612$ ,  $899$  y  $1237\text{ cm}^{-1}$  corresponden a  $\gamma\text{C-S}$ ,  $\gamma\text{C=S}$  y  $\gamma\text{S-C-S}$ ; esto concuerda con lo reportado por (Panda *et al.*; 2008), quien identificó la presencia de grupos xantatos en cascara de *Lathyrus Sativus* por los picos aparecidos a  $661.5$ ,  $1080.5$ ,  $1163$  y a  $1200$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ ; algo similar también fue reportado por Vásquez *et al.* (2015) quien estudio la adsorción de plomo en carbón xantado, ellos encontraron que los picos asociados a la presencia de los grupos xantatos se hallaban a  $610$ ,  $1033$  y  $1242\text{ cm}^{-1}$ .

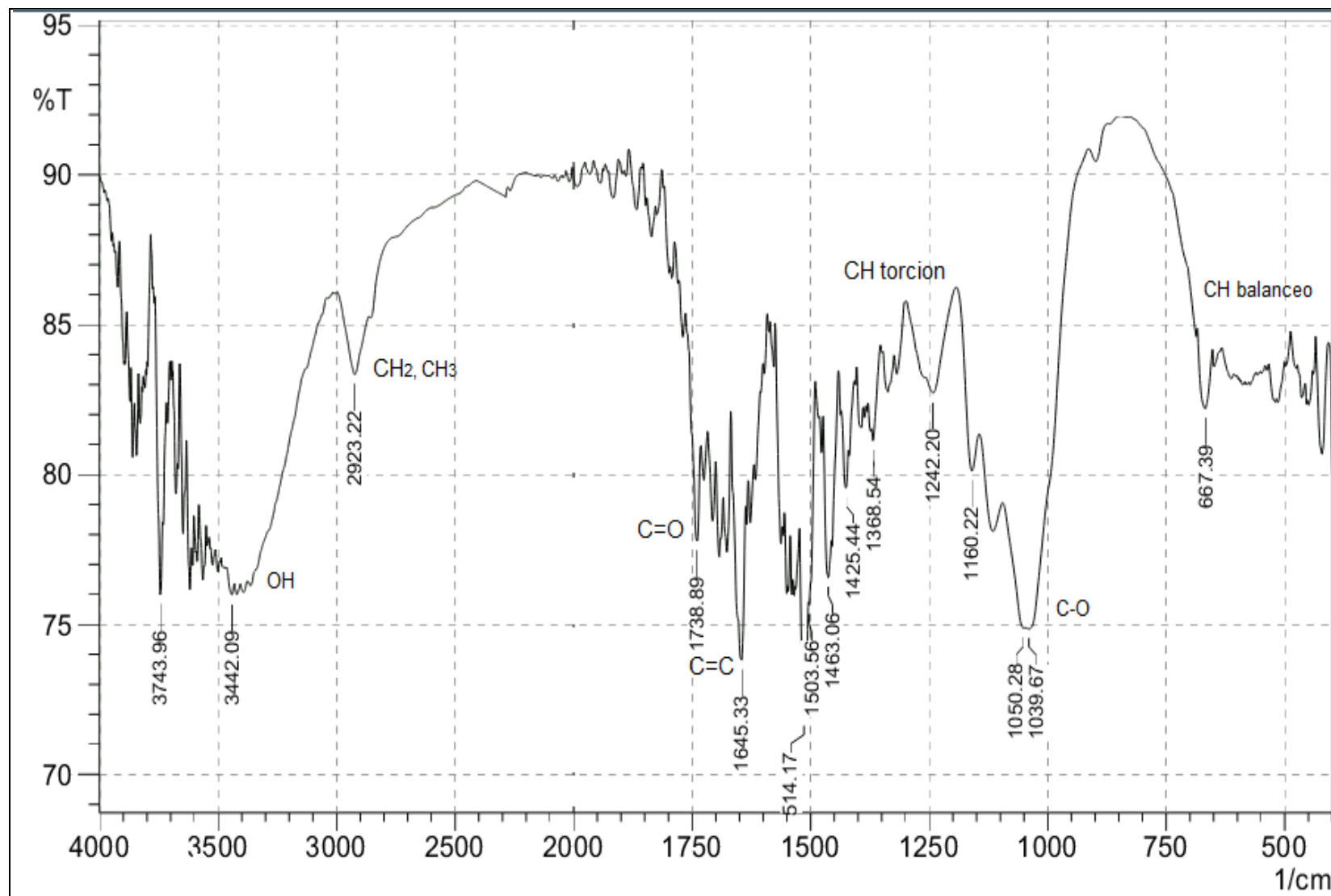


Figura 14. Espectro FTIR de A

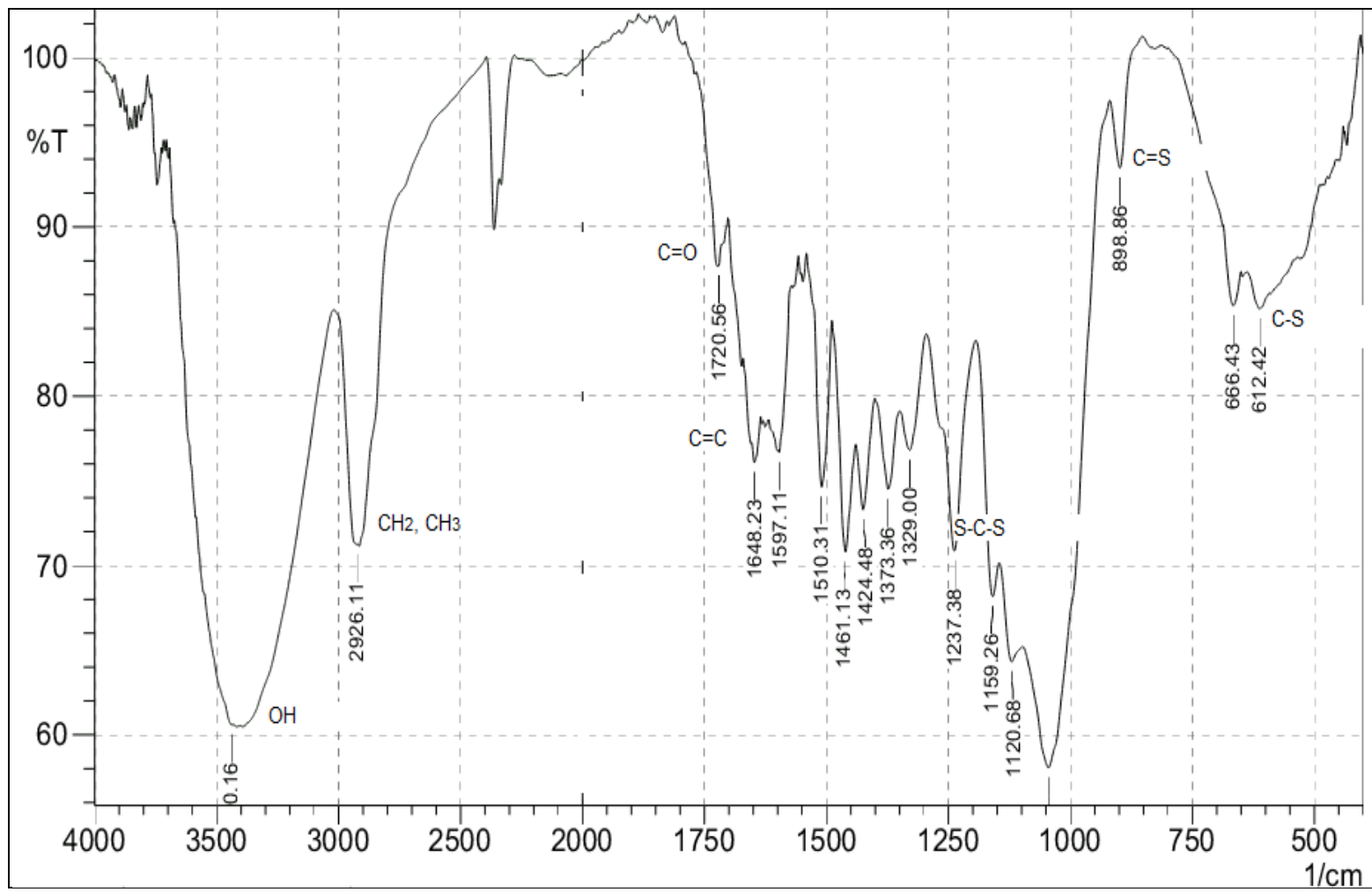


Figura 15. Espectro FTIR de AX

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el pH es un factor que afecta significativamente la adsorción de plomo en Aserrín pero una vez xantado este no ejerce una fuerte influencia en la adsorción ya que la variación de la adsorción a medida que aumenta el pH es mínima; esto se debe a que los grupos xantatos son bases suaves y tienen una baja afinidad por los grupos hidronio ( $H^+$ ) considerados ácidos duros. Los estudios cinéticos muestran que ambos materiales alcanzan el equilibrio a los 120 minutos, ajustándose a una cinética pseudo segundo orden. Los estudios de las isothermas de adsorción muestran que la xantación del Aserrín aumento su adsorción la cual cambio de 64.52 a 71.95 mg/g, este resultado se debe a que los grupos xantatos tienen una alta afinidad por el plomo, quien es considerado como un ácido débil; los coeficientes de correlación obtenidos para las isothermas muestran que el modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta a la adsorción de plomo en ambos materiales. Los nuevos picos en que aparecen a 612, 899 y 1237 $cm^{-1}$  en el Aserrín xantado confirman que efectivamente se logó incorporar los grupos xantatos en el Aserrín, los cuales son los responsables de los cambios observados en la adsorción del plomo por el Aserrín.

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en esta investigación, se puede concluir que:

- El pH del medio es un factor que afecta la adsorción de plomo en solución acuosa. A  $\text{pH} < 4$  es mejor utilizar el Aserrín Xantado para la adsorción de plomo pues se encontró que esta es mayor del 90%, mientras que para el Aserrín es menor del 38 y 70 % para pH de 3 y 4, respectivamente. A  $\text{pH} \geq 5$  es mejor emplear Aserrín que Aserrín Xantado pues la diferencia de adsorción es del 8.73 %.
- El análisis cinético mostró que el equilibrio de adsorción es alcanzado en, aproximadamente, 120 minutos para ambos materiales siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden.
- El análisis de las isothermas de adsorción mostró que ambos adsorbentes se ajustan a la isoterma de Freundlich.
- Los cambios observados en los espectros FTIR muestran que efectivamente se realizó la incorporación de los grupos xantatos en la estructura química del aserrín.

## RECOMENDACIONES

Con el objetivo de profundizar en las aplicaciones ambientales del Aserrín y aserrín xantado en la remoción de Plomo ( $Pb^{2+}$ ) de aguas residuales industriales, se recomienda determinar el potencial de remoción en aguas contaminadas reales, así como estudios de desorción a fin de evaluar su capacidad para ser reutilizado durante los procesos a escala laboratorio.

También se recomienda estudiar la adsorción del Aserrín y Aserrín xantado con otros metales como: Zinc ( $Zn^{2+}$ ), Cadmio ( $Cd^{2+}$ ), Cobre ( $Cu^{2+}$ ), Mercurio ( $Hg^{2+}$ ), entre otros, teniendo en cuenta el pH. Sin embargo, se sugiere no utilizar el Aserrín xantado para la adsorción de Cromo ( $Cr^{+3}$  y  $Cr^{+6}$ ), pues de acuerdo con la regla de Pearson este es considerado un ácido fuerte, por el cual los grupos xantatos no tienen mucha afinidad.



## ANEXO A: REGISTRO FOTOGRÁFICO

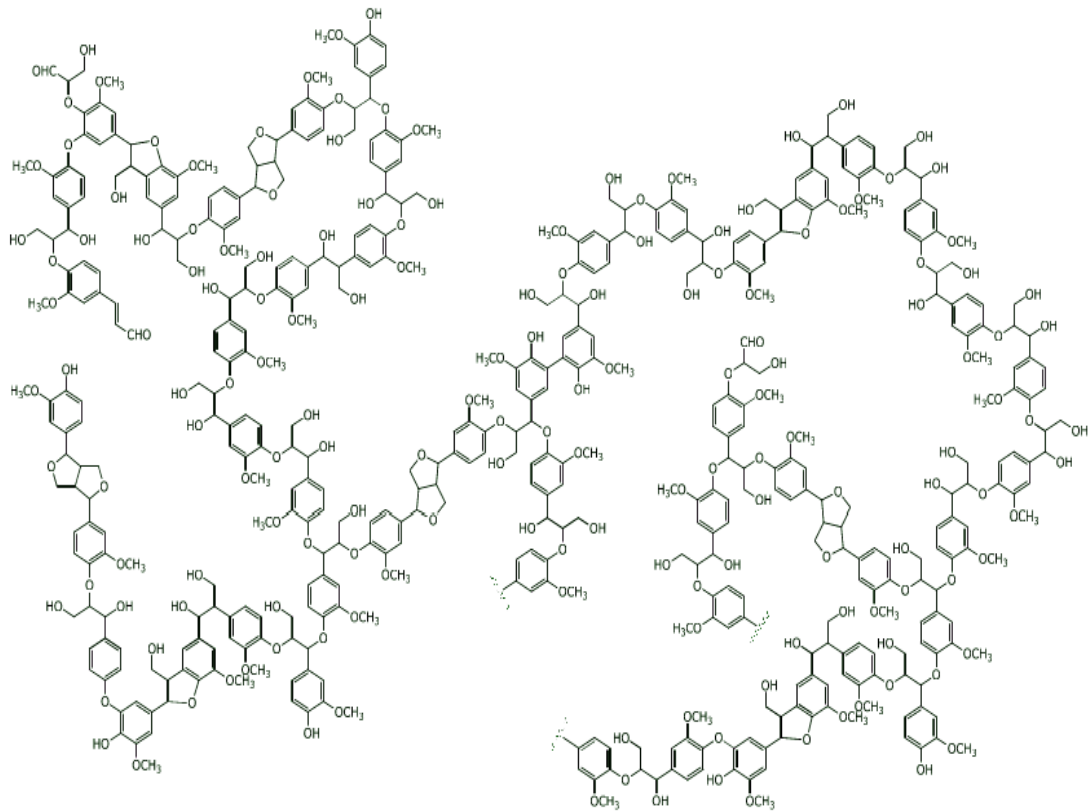


Figura A1. Estructura química de la lignina. Fuente: Chaves *et al.*, 2013



Figura A2. Acondicionamiento de la muestra y proceso de xantación



Figura A3. Izquierda: Aserrín. Derecha: Aserrín xantado

Nota: La figura A3 muestra que una vez realizado el proceso de xantación hay un cambio en el color del aserrín el cual cambia de Marrón a amarillo.

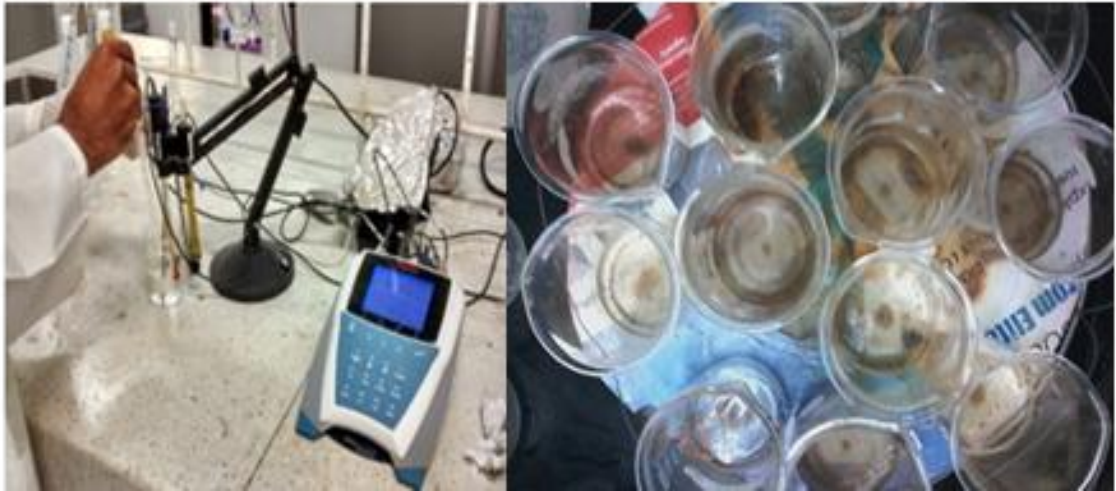


Figura A4. Determinación del efecto del pH en adsorción de  $Pb^{2+}$

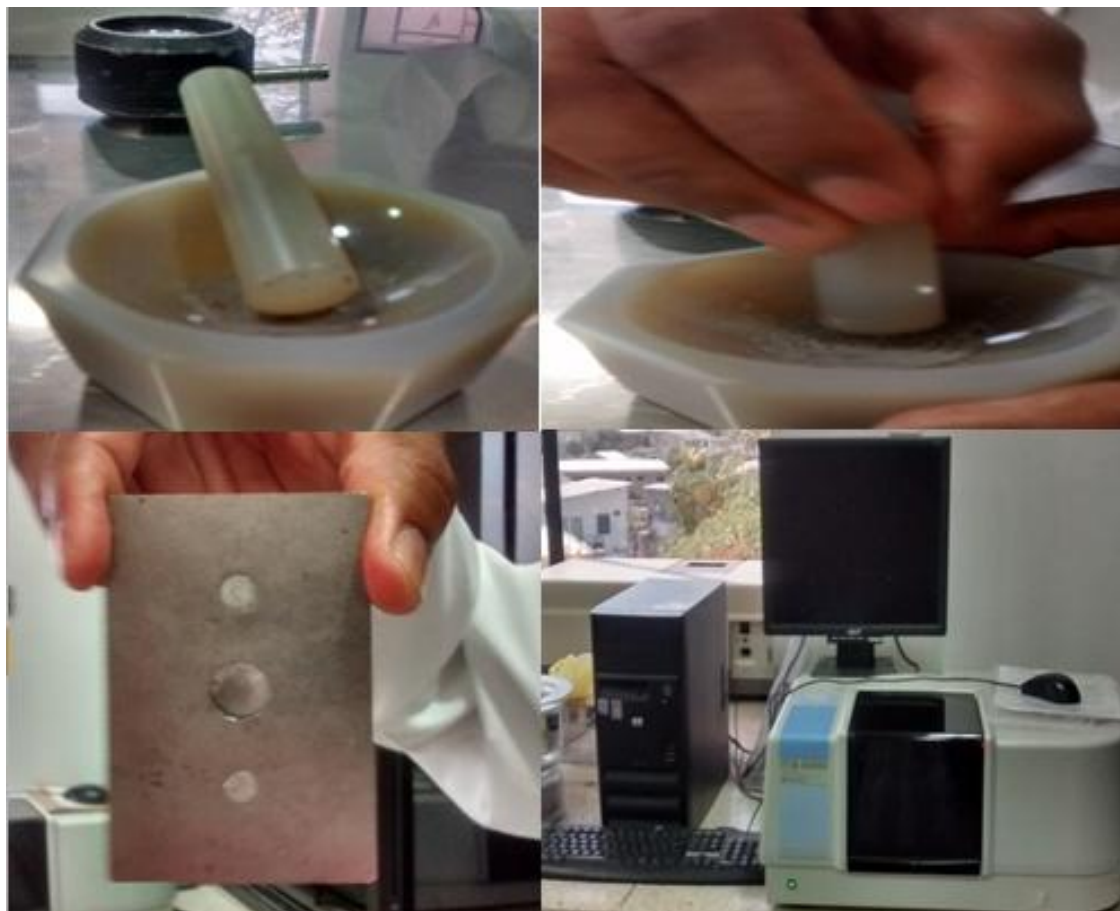


Figura A5.caracterizacion FTIR de los adsorbentes

## BIBLIOGRAFÍA

Agencia de noticias de universidad nacional. (UN). Bagres del país contaminados con plomo. {En línea}, {2013}, {31 de octubre de 2015}. Disponible en: <http://www.agenciasdenoticias.unal.edu.co/ndetalle/articulo/bagres-del-pais-contaminado-con-plomo.html>.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). ToxFAQs™ sobre el plomo. {En línea}, {31 de octubre de 2015}. Disponible en: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts13.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.html).

Argun M; Dursun S; Ozdemir C; Karatas M. Adsorption of heavy metals from oak sawdust modified: kinetics and thermodynamics. En: Journal of hazardous materials. Vol.141. No.1 (6 de marzo de 2007); p. 77-85.

Chakraborty S; Tare V. Role of various parameters in synthesis of insoluble agrobased xanthates for removal of copper from wastewater. En: Bioresource Technology. Vol.97. No.18 (diciembre de 2006); p. 2407-2413.

Chávez M; Domine M. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. En: Avances en Ciencias e Ingeniería, Vol 4.; No. 4 (octubre-diciembre de 2013); p.15-46.

Diaz A. Alteraciones neurológicas por exposición a plomo en trabajadores de procesos de fundición, Soacha, 2009, 78p. Trabajo de grado (Magister en Toxicología). Universidad Nacional. Facultad de Medicina. Departamento de Toxicología.

El Universal. Detectan plomo en agua de malambo. {En línea}, {31 de octubre de 2015}. Disponible en: <http://www.eluniversal.com.co/cartagena/nacional/detectan-plomo-en-agua-de-malambo-96847>

ESCUELA DE INGENIERÍA DE ANTIOQUIA (EIA). Tratamiento de aguas residuales. (16 octubre de 2015) Disponible en: <http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/interesantes/tratamientoresiduales/tratamientoresiduales.html>

Fu F; Wang Q. Removing heavy metal ions from wastewater: A Review. En: journal of environmental management. Vol.92. No.3 (marzo de 2011); p.407-418.

Ghodbane I; Oualid H. Removing mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark : Kinetic and equilibrium studies. En: Journal of Hazardous Materials. Vol.160 (30 de diciembre de 2008); p.301-309.

Homagai P; Ghimire K; Inoue K. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. En: Bioresource Technology. Vol.101.No.6 (marzo de 2010); p. 2067-2069.

IBARRA., J. V. Materiales no energéticos a partir de Lignitos. En: Instituto de Carboquímica. P. 14.

Kumar A; Rao N. N; Kaul S. N. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal - preparation, characterization and application. En: Bioresource Technology. Vol 71.; No. 2 (enero de 2000); p. 133-142.

Liang S; Guo X; Feng N; Tian Q. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb 2+ from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials. Vol.170. No.1 (15 de octubre de 2009); p. 425-429.

Liang S; Guo X; Tian Q. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Zn <sup>2+</sup> from aqueous solutions by sulfured orange peel. En: Desalination. Vol.275. (15 de julio de 2011); p.212-216.

Madhava M; Kumar D.H.K; Venkateswarlu P; Seshaiiah K. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste.. En: Journal of environmental management. Vol. 90.No. 7(2009 de enero); p. 634-643.

Marrugo G; Silgado K. Potencial de remoción, a nivel de laboratorio, de cromo (VI) en aguas residuales industriales mediante carbón activado obtenido del cuesco de palma africana, Cartagena, 2014, 54p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de San Buenaventura. Facultad de Ingenierías, Arquitectura, Arte y Diseño. Departamento de Ingeniería Química

Medline Plus. Envenenamiento con plomo. {En línea},{31 de octubre de 2015}. Disponible en: <https://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/leadpoisoning.html>

Memon S; Memon N; Shah S. W; Khuhawar M.Y; Bhangar M.I. Sawdust—A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. En: Journal of Hazardous Materials. Vol.139. No.1 (2 de enero de 2007); p. 116-121.

Morrison. CARBOHIDRATOS, DISACARIDOS Y POLISACARIDOS. En Morrison, QUIMICA ORGANICA (págs. 1317 - 1319).

Nuran F; Eren Z. Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials. Vol.137.No.2 (21 de septiembre de 2006); p.909-914.

O'Connell D, Birkinshaw C, O'Dwyer T. Heavy metal adsorbents prepared from the modified pulp: A Review. En: Bioresource Technology.Vol.99. No.15 (octubre de 2008); p. 6709 - 6724.

Olivero J; Duarte J, Echenique E; Guette J; Johnson B; Parsons P. Blood lead levels in children aged 5-9 years living in Cartagena, Colombia. En: Science of the total environment. Vol.372 (1 de enero de 2007); p. 707-716.

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). 24 noviembre de 2014 En: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/es/>

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). 24 noviembre de 2014 En: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>

Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio, F.; Toro, L. Heavy metals removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. En: Chem. Eng. Sci. Vol. 50. No. 20 (2003); p. 4709-4717.

Panda GC; Das SK ; Guha AK. Niquel and biosorption of cadmium in the shell functionalized Lathyrussativus. En: Colloids And Surfaces B. Vol. 62. No.2 (1 de abril de 2008); p.173 -179.

Rehman H; Shakirulah M; Ahmad I; Hamedullah S. En: J. Chin. Chem. Soc. Vol.53 (2006); p.1045-1052.

Šćiban M; Klačnja M; Škrbić B. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. En: Journal of Hazardous Materials. Vol. 136. No.2 (agosto de 2006); p. 266-271.

Silgado K; Marrugo G, Puello J. Adsorption of Chromium (VI) by Activated Carbon Produced from Oil Palm Endocarp. En: Chemical Engineering Transactions. Vol.37 (2014); p. 721- 726.

Taty V.C; Fauduet H; Porte C; Delacroix A. Elimination of Cd (II) and Pb (II) ions starting from aqueous solutions by adsorption on sawdust. En: Journal of Hazardous Materials. Vol.105 (2003); p.121-142.

Torres T; Roa G; Fall C; Barrera C; Ureña F; Pavón T. Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. En: Fuel.Vol.110 (2013, agosto); p. 4-11.

Vásquez Y. Preparación y caracterización de resinas de intercambio iónico a partir de carbón mineral proveniente de la loma (cesar), para la adsorción de Pb (II) presentes en soluciones acuosas, Cartagena, 2015, 43p. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Cartagena. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

WADE L.G. Carbohidratos y acidos nucleicos. En: Química Orgánica (quinta ed., pág. 1095). Madrid: Pearson.

Wan W.S; Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. En: BioresourceTechnology. Vol.99. No.10 (Julio de 2008); p.3935-3948.

Zulkali M.M.D; Ahmad A.L; Norulakmal N.H. Oriza sativa L. Husk as heavy metal adsorbent optimization with lead as model solution. En: Bioresource Technology. Vol. 97 (2006); p. 21 - 25.