



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**DISEÑO DE INVESTIGACIÓN PARA LA MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y  
CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CROMO  
HEXAVALENTE EN LA HOJA DE LA MAZORCA DE MAÍZ (*Zea mays*)**

**Claudia Cristina del Carmen Borrayo Pérez**

Asesorada por el Dr. Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio

Guatemala, agosto de 2022

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**DISEÑO DE INVESTIGACIÓN PARA LA MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y  
CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CROMO  
HEXAVALENTE EN LA HOJA DE LA MAZORCA DE MAÍZ (*Zea mays*)**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

**CLAUDIA CRISTINA DEL CARMEN BORRAYO PÉREZ**  
ASESORADO POR EL DR. ING. ADOLFO NARCISO GRAMAJO ANTONIO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA**

GUATEMALA, AGOSTO DE 2022

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Kevin Armando Cruz Lorente
VOCAL V	Br. Fernando José Paz González
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
EXAMINADOR	Ing. Gerardo Ordóñez
EXAMINADOR	Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
EXAMINADOR	Ing. William Eduardo Fagiani Cruz
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

## **HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR**

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**DISEÑO DE INVESTIGACIÓN PARA LA MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y  
CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CROMO  
HEXAVALENTE EN LA HOJA DE LA MAZORCA DE MAÍZ (Zea mays)**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de Estudios de Postgrado con fecha 12 de marzo de 2022.

**Claudia Cristina del Carmen Borrayo Pérez**





**EEPFI-PP-0627-2022**

Guatemala, 26 de abril de 2022

**Director**  
**Williams G. Álvarez Mejía**  
Escuela De Ingenieria Quimica  
Presente.

**Estimado Ing. Álvarez**

Reciba un cordial saludo de la Escuela de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería.

El propósito de la presente es para informarle que se ha revisado y aprobado el Diseño de Investigación titulado: **DISEÑO DE INVESTIGACIÓN PARA LA MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN LA HOJA DE LA MAZORCA DE MAIZ (ZEA MAYS)**, el cual se enmarca en la línea de investigación: **Gestión Ambiental - Gestión y Tratamiento del Agua - Tratamientos avanzados de tratamiento de agua**, presentado por la estudiante **Claudia Cristina Del Carmen Borrayo Pérez** carné número **201224237**, quien optó por la modalidad del "PROCESO DE GRADUACIÓN DE LOS ESTUDIANTES DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA OPCIÓN ESTUDIOS DE POSTGRADO". Previo a culminar sus estudios en la Maestría en ARTES en Energía Y Ambiente.

Y habiendo cumplido y aprobado con los requisitos establecidos en el normativo de este Proceso de Graduación en el Punto 6.2, aprobado por la Junta Directiva de la Facultad de Ingeniería en el Punto Décimo, Inciso 10.2 del Acta 28-2011 de fecha 19 de septiembre de 2011, firmo y sello la presente para el trámite correspondiente de graduación de Pregrado.

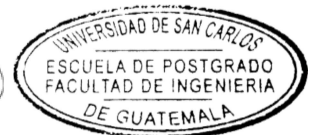
Atentamente,

*"Id y Enseñad a Todos"*

**Adolfo Gramajo**  
Ingeniero Químico  
Colegiado 264

Mtro. Adolfo Narciso Gramajo Antonio  
Asesor(a)

Mtro. Juan Carlos Fuentes Montepeque  
Coordinador(a) de Maestría



Mtro. Edgar Darío Álvarez Cotí  
Director  
Escuela de Estudios de Postgrado  
Facultad de Ingeniería





EEP.EIQ.0627.2022

El Director de la Escuela De Ingenieria Quimica de la Facultad de Ingenieria de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor, el visto bueno del Coordinador y Director de la Escuela de Estudios de Postgrado, del Diseño de Investigación en la modalidad Estudios de Pregrado y Postgrado titulado: **DISEÑO DE INVESTIGACIÓN PARA LA MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN LA HOJA DE LA MAZORCA DE MAIZ (ZEA MAYS)** , presentado por el estudiante universitario **Claudia Cristina Del Carmen Borrayo Pérez**, procedo con el Aval del mismo, ya que cumple con los requisitos normados por la Facultad de Ingenieria en esta modalidad.

ID Y ENSEÑAD A TODOS

Ing. Williams G. Álvarez Mejía; Mg.I.Q., M.U.I.E.  
Director  
Escuela De Ingenieria Quimica

Guatemala, abril de 2022

Decanato  
Facultad de Ingeniería  
24189101- 24189102  
secretariadecanato@ingenieria.usac.edu.gt

LNG.DECANATO.OI.588.2022

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **DISEÑO DE INVESTIGACIÓN PARA LA MODELACIÓN DE LA CINÉTICA Y CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN LA HOJA DE LA MAZORCA DE MAÍZ (Zea mays)**, presentado por: **Claudia Cristina del Carmen Borrayo Pérez**, después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada

Decana

Guatemala, agosto de 2022

AACE/gaoc

## **ACTO QUE DEDICO A:**

### **Mi madre**

Claudia Arminda Pérez Girón. Por su amor incondicional y apoyo a lo largo de mi vida, y en esta etapa.

### **Mi hermana**

Andrea Surama Borrayo Pérez. Por su amistad y apoyo durante este proceso.

### **Mis amigos**

María Fernanda Figueroa, Jeniffer Osoy, Michael Morales y Mariel Caballeros. Por haberme motivado, escuchado y ayudado cuando más lo necesité.



## **AGRADECIMIENTOS A:**

<b>Universidad de San Carlos de Guatemala</b>	Por ser el alma <i>mater</i> que me permitió nutrirme de conocimientos y formarme como profesional y persona.
<b>Facultad de Ingeniería</b>	Por proporcionarme los conocimientos que me han permitido realizar este trabajo de graduación.
<b>Departamento de Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Química</b>	Por haberme apoyado con sus conocimientos e instalaciones para la elaboración de esta investigación.
<b>Mi familia</b>	Por el apoyo, acompañamiento y tanto amor a lo largo de mi vida y este proceso.
<b>Mis amigos</b>	Jeniffer Osorio, María Fernanda Figueroa, Michael Morales y William Fagiani. Por haberme acompañado y apoyado durante la carrera.
<b>Mi asesor</b>	Dr. Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio, por haberme guiado durante el trabajo de graduación.
<b>Mi pareja</b>	Gustavo Pascual, por haberme acompañado, apoyado y animado durante el proceso.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	V
LISTA DE SÍMBOLOS .....	VII
GLOSARIO .....	IX
RESUMEN .....	XI
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	11
3.1. Descripción del problema .....	11
3.2. Formulación del problema .....	12
3.3. Delimitación del problema .....	13
4. JUSTIFICACIÓN .....	15
5. OBJETIVOS .....	19
5.1 General.....	19
5.2 Específicos .....	19
6. NECESIDADES POR CUBRIR Y ESQUEMA DE SOLUCIÓN .....	21
7. MARCO TEÓRICO.....	23
7.1. Hoja de la mazorca de maíz.....	23
7.1.1. Uso como bioadsorbente.....	24

7.2.	Cromo.....	25
7.2.1	Cromo trivalente y cromo hexavalente .....	26
7.2.2	Remoción de iones de cromo de efluentes.....	27
7.3.	Adsorción.....	28
7.3.1.	Efecto de la temperatura .....	30
7.3.2.	Efecto del pH .....	30
7.3.3.	Efecto del tamaño de partícula .....	31
7.3.4.	Efecto de la presencia de otros iones.....	32
7.4.	Equilibrio de adsorción .....	32
7.4.1.	Isoterma de Langmuir.....	33
7.4.2.	Isoterma de Freundlich .....	34
7.4.3.	Isoterma de Temkin .....	35
7.5.	Comparación de métodos de remoción de Cr (VI) .....	36
7.6.	Parámetros termodinámicos.....	37
7.7.	Cinética de adsorción .....	39
7.7.1.	Modelo de Lagergren.....	39
7.7.2.	Modelo de Ho de pseudo segundo orden.....	40
7.7.3.	Modelo de Elovich .....	40
8.	PROPUESTA DE ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	43
9.	METODOLOGÍA.....	47
9.1.	Características del estudio .....	47
9.2.	Unidades de análisis .....	48
9.3.	Variables.....	48
9.4.	Fases del estudio .....	50
9.4.1.	Fase 1: revisión bibliográfica .....	50
9.4.2.	Fase 2: preparación del adsorbente .....	51
9.4.3.	Fase 3: ensayos termodinámicos .....	51

9.4.4.	Fase 4: ensayos para los estudios cinéticos.....	53
9.4.5.	Fase 5: análisis de información .....	53
9.4.6.	Fase 6: interpretación de información.....	54
9.4.7.	Fase 7: escritura del informe final.....	55
10.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN .....	57
10.1	Técnicas de análisis para el objetivo 1 .....	57
10.2	Técnicas de análisis para el objetivo 2 .....	59
10.3	Técnicas de análisis para el objetivo 3 .....	62
11.	FACTIBILIDAD DEL ESTUDIO .....	65
12.	CRONOGRAMA.....	67
13.	REFERENCIAS.....	69



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1.	Hoja de la mazorca de maíz .....	24
2.	Diagrama de la prueba de Fisher .....	58

### TABLAS

I.	Variables de estudio .....	48
II.	Formato para toma de datos experimentales .....	52
III.	Diseño experimental, objetivo 1 .....	57
IV.	Recursos necesarios para la investigación .....	65
V.	Recursos proporcionados para la investigación .....	66
VI.	Cronograma de investigación.....	67



## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
$\Delta G^\circ$	Cambio en la energía libre de Gibbs estándar
$\Delta H^\circ$	Cambio en la entalpía estándar
$\Delta S^\circ$	Cambio en la entropía estándar
$q_{max}$	Capacidad máxima de adsorción
$q_t$	Carga de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente
$q_e$	Carga en el equilibrio
$C_{ad,e}$	Concentración del adsorbato adsorbido sobre el adsorbente
$C_e$	Concentración en el equilibrio
$C_t$	Concentración en el instante t
$C_0$	Concentración inicial de la solución
$K'_c$	Constante aparente de equilibrio
$K_1$	Constante cinética de adsorción de primer orden
$K_2$	Constante cinética de adsorción de segundo orden
$K_F$	Constante de Freundlich. Define la capacidad de la adsorción
$A$	Constante de la isoterma de Temkin de unión en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión
$B$	Constante de la isoterma de Temkin relacionada con el calor de adsorción



$K_L$	Constante de Langmuir. Define la afinidad del adsorbato por el adsorbente
$\beta$	Constante relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimisorción
<b>R</b>	Constante universal de los gases (8.314 J /mol*K)
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cr (VI)</b>	Cromo hexavalente
<b>Cr (III)</b>	Cromo trivalente
<b>W</b>	Dosificación de adsorbente
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>g/L</b>	Gramos por litro
<b>n</b>	Intensidad de la adsorción
<b>K</b>	Kelvin
<b>L</b>	Litro
<b>ln</b>	Logaritmo natural
<b>mg/g</b>	Miligramos por gramo
<b>mg/L</b>	Miligramos por litro
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>e</b>	Número de Euler (2.718)
<b>%</b>	Porcentaje
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>T</b>	Temperatura
<b>t</b>	Tiempo
<b><math>\alpha</math></b>	Velocidad inicial de adsorción
<b>V</b>	Volumen de la solución

## GLOSARIO

<b>Adsorbato</b>	Sustancia que se adsorbe sobre la superficie.
<b>Adsorbente</b>	Superficie sobre la que sucede la adsorción.
<b>Adsorción</b>	Proceso por medio del cual, ciertos sólidos porosos ligan un gran número de moléculas en su superficie.
<b>Cinética</b>	Área de la Fisicoquímica que estudia la velocidad con la que ocurre un proceso.
<b>Energía libre de Gibbs</b>	Es la máxima cantidad de trabajo de no expansión que se puede extraer a partir de un sistema termodinámicamente cerrado.
<b>Entropía</b>	Magnitud física para un sistema termodinámico en equilibrio que mide el número de microestados compatibles con el macroestado de equilibrio.
<b>Equilibrio Termodinámico</b>	Punto en el cual, la energía libre de un sistema es mínima.



## RESUMEN

El cromo es un metal que en solución acuosa puede existir como Cr (III) y Cr (VI), siendo el cromo hexavalente la especie de interés en esta investigación, debido a su toxicidad. Para removerlo se utilizan métodos fisicoquímicos como la precipitación química, oxidación química, tratamiento electroquímico, filtración, intercambio iónico, tecnología de membranas y la adsorción en diversos materiales, por lo que se plantea analizar el comportamiento de la hoja de la mazorca de maíz como bioadsorbente para la remoción de cromo hexavalente en solución acuosa.

Esta propuesta de investigación busca modelizar el equilibrio y la cinética del sistema tusa de maíz-cromo (VI) de manera discontinua en un rango de pH de 4, 5, 6 y 7, y a temperaturas de 25, 40 y 55 °C.

Se realizarán ensayos cinéticos y termodinámicos, y se analizará el equilibrio de adsorción mediante las isothermas de Langmuir, Freundlich y de Temkin a fin de construir el modelo de mejor ajuste para el proceso, así como, evaluar la cinética de adsorción utilizando las ecuaciones de Lagergren, Ho y Elovich para posteriormente identificar el modelo de mejor ajuste. También se estimará la energía libre de Gibbs y la entropía del proceso de adsorción para cuantificar el grado de espontaneidad del proceso.



# 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de efluentes de aguas residuales con cromo hexavalente es un problema preocupante por la toxicidad y persistencia de este, ya que es bioacumulable, por lo que representa un problema para la salud pública y alimentaria. Los métodos utilizados actualmente para remover este ion tienen altos costos de operación y generación de residuos, por lo que la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales no cuentan con una etapa adecuada para la remoción del mismo.

Se propone por medio de esta investigación modelizar la cinética, y caracterizar el equilibrio termodinámico de la adsorción de cromo hexavalente sobre tusa de maíz, para determinar la isoterma y el modelo cinético que describan de la forma más robusta la adsorción para este par adsorbente-adsorbato, así como el cambio en la energía libre de Gibbs y el cambio en la entropía para cuantificar el grado de espontaneidad del proceso. Esta caracterización es indispensable para escalar el proceso, y diseñar un sistema que permitiría la remoción de iones de cromo hexavalente mediante el uso de un residuo agrícola altamente disponible y de bajo costo en el país, que a su vez permite recuperar el metal pesado y reutilizar el adsorbente, reduciendo así la generación de residuos, y funcionando como un sistema avanzado de tratamiento de efluentes de aguas residuales.

Para probar el punto de la tesis se realizarán una serie de ensayos a escala laboratorio, utilizando una solución estándar de cromo hexavalente cuantificada mediante espectrofotometría, y tusa de maíz. A partir de este sistema, se determinarán las cargas máximas adsorbidas a pH de 2, 4 y 7, y temperaturas

de 25, 40, y 55 °C. A partir de estos datos experimentales, se cuantificará el efecto del pH y la temperatura sobre la carga máxima adsorbida. Del mismo modo, se realizará un ajuste de las isothermas de adsorción mediante los modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin para determinar cuál es el que describe de manera más robusta el fenómeno, así como el cambio en la energía libre de Gibbs y en la entalpía del proceso, para cuantificar el grado de espontaneidad del mismo. También, se evaluará la cinética de la adsorción mediante los modelos de Lagergren, Ho, y Elovich para determinar cuál describe de mejor manera la adsorción en el sistema cromo hexavalente-tusa de maíz. Al contar con todos los insumos materiales, tecnológicos y económicos necesarios, se considera factible llevar a cabo el estudio.

Se presenta una revisión del estado del arte, abarcando el uso de otras biomásas para adsorber metales pesados, la aplicación de la tusa de maíz como adsorbente, y las isothermas características para la adsorción de metales pesados, así como sus parámetros de control usuales. Del mismo modo, se plantea el problema de investigación, los puntos que se analizan en este estudio, y la forma en la que se abordan, todo fundamentado mediante una investigación bibliográfica sobre el fenómeno que se analiza, la naturaleza del adsorbente, y del adsorbato.

Esta información documental se utiliza para respaldar y analizar mediante técnicas estadísticas los datos experimentales obtenido mediante ensayos de laboratorio para obtener una caracterización cinética y termodinámica del fenómeno objeto de estudio.

## 2. ANTECEDENTES

Actualmente, el uso de biomasas como adsorbentes para la remoción de cromo hexavalente del agua es uno de los métodos más utilizados y versátiles, debido a su eficiencia y bajo costo, además de utilizar como principal recurso materiales que son considerados desecho.

En el artículo *Estudio de la adsorción de cromo hexavalente utilizando como biomaterial la Ectodermis de Opuntia* (Campos, 2008), se estudia la adsorción química como una alternativa viable para el tratamiento de efluentes de aguas residuales que contienen Cr (VI) en solución, utilizando biomaterial de Ectodermis de opuntia, que es la cáscara de la tuna de este nopal, como adsorbente. (Campos, 2008)

En el mismo, se estudió la adsorción de este sistema utilizando soluciones de cromo hexavalente y formando un complejo con difenilcarbazida (DFC), analizando la cinética para cada tratamiento, y determinando las isotermas de adsorción con los modelos de Langmuir y Freundlich. Con base en los resultados obtenidos, se concluyó que el adsorbente muestra una adsorción máxima del 50 % Cr (VI), mientras que al formar el complejo el porcentaje de remoción máximo fue del 40 %. (Campos, 2008)

En este estudio se comprobó que es posible utilizar biomateriales como adsorbentes sin necesidad de formar complejos de cromo, y que el mecanismo de adsorción se puede modelar con la isoterma de Langmuir y que la superficie del adsorbente es heterogénea, como lo indica la isoterma de Freundlich. (Campos, 2008)



En el año 2010, en el artículo titulado *Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review* (Miretzky y Cirelli, 2010), se estableció que la adsorción de Cr por diferentes materiales lignocelulósicos de bajo costo parece ser una opción adecuada para el tratamiento de aguas residuales. Muchos subproductos de la agricultura han demostrado ser adsorbentes de bajo costo adecuados para la eliminación de Cr (VI) y Cr (III) del agua. (Miretzky y Cirelli, 2010)

Los residuos lignocelulósicos incluyen residuos de madera (aserrín y desechos de fábricas de papel) y residuos agrícolas (bagazo de caña de azúcar, salvado de trigo, paja de trigo, residuos del maíz, etc.), y reporta la capacidad máxima de adsorción de cromo, así como el mecanismo de adsorción en diferentes condiciones experimentales. (Miretzky y Cirelli, 2010)

Entre los materiales analizados se encuentran diversas cascarillas, destacando la del arroz, pues es la única para la cual se propone un modelo cinético y mecanismo de adsorción, la termodinámica y la isoterma no fueron reportadas. Del mismo modo, proporciona datos para la adsorción utilizando como adsorbente la mazorca de maíz, y el raquis de la mazorca de maíz, pero no la hoja de la mazorca. (Miretzky y Cirelli, 2010)

Para ambos materiales, se reportan las isotermas de Freundlich y Langmuir, así como una adsorción óptima a pH ácidos, para un estudio del equilibrio. No se reportan datos termodinámicos ni modelo cinético para la adsorción. (Miretzky y Cirelli, 2010)

En el artículo *Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality* (Shen et al., 2012), se abordan las ventajas

del uso de biomásas activadas sobre los materiales sin tratar, así como el mecanismo de remoción del cromo hexavalente del agua. (Shen et al., 2012)

En este estudio, se evaluó la remoción de cromo hexavalente utilizando fibra de coco (CC) y los carbonizados obtenidos a diversas temperaturas de pirólisis como adsorbente. El aumento de la temperatura de pirólisis dio como resultado un aumento del área superficial de los carbonizados, mientras que el contenido correspondiente de grupos funcionales de los carbonos que contienen oxígeno disminuyó. (Shen et al., 2012)

La eliminación de Cr (VI) por CC y los carbonizados derivados de CC se atribuyó principalmente a la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por los materiales. El grado y la velocidad de la reducción del Cr (VI) fueron determinados por el oxígeno contenido en los grupos funcionales en los carbonizados. (Shen et al., 2012)

La adsorción de Cr (VI) fue significativa en los carbonizados obtenidos a temperaturas más altas. El método más rentable para eliminar Cr (VI) del agua, es utilizando el CC original, pues resultó más ventajoso que las contrapartes carbonáceas, ya que no se requiere de pirólisis para la aplicación y CC tiene un mayor contenido de grupos funcionales para reducir Cr (VI) a Cr (III) menos tóxico. (Shen et al., 2012)

Como se indicó en estudios anteriores, algunos residuos de cultivos y sus derivados carbonosos son comparables a los carbones activados u otros adsorbentes comerciales en términos de la capacidad de eliminación de Cr (VI) y cuestan mucho menos. Por ejemplo, se informó una capacidad de eliminación de Cr (VI) a 25 °C que oscila entre 9 y 96 mg/g para varios carbones activados, la cual dependía del tiempo de reacción, el pH de la solución, la temperatura,

concentración inicial de Cr (VI) y dosificación del material adsorbente. (Shen et al., 2012)

Por otro lado, se reporta una capacidad de adsorción de Cr (VI) de 27 mg/g para la fibra de coco. Otras biomásas derivadas de la paja de arroz y las colas de la remolacha azucarera sin ningún tratamiento de activación exhibieron un máximo de adsorción de 96 y 123 mg/g, respectivamente. (Shen et al., 2012)

El artículo *Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tusa de maíz* (Figuroa et al., 2015), detalla una investigación enfocada en estudiar el equilibrio cinético y termodinámico de la adsorción de un colorante azo (R40) sobre TM, para establecer la factibilidad y espontaneidad del proceso para ser escalado, y a la vez, evaluar la capacidad adsorbente de la tusa maíz para remover colorantes aniónicos. (Figuroa et al., 2015)

También, se hace referencia al uso de residuos agroindustriales que se han estudiado como potenciales adsorbentes, destacando su alta eficiencia en la adsorción de colorantes. Para poder escalar este proceso, se evaluó el equilibrio, la cinética y la termodinámica del sistema tusa de maíz-rojo 40 bajo un sistema discontinuo a pH = 2.0 a las temperaturas de 25, 40 y 55 °C (Figuroa et al., 2015), utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para la representación de las isothermas, y las ecuaciones de Lagergren, Ho y Elovich, para la cinética del proceso. (Figuroa et al., 2015)

El modelo de Freundlich presentó el mejor ajuste a las isothermas, la cinética de adsorción fue mejor descrita por la ecuación de Ho y los valores para la energía libre de Gibbs, y la entropía señalaron la espontaneidad del proceso (Figuroa et al., 2015).

En el artículo *Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales* (Carvajal-Flórez y Marulanda Giraldo, 2020), se analizan diferentes residuos del beneficio y consumo de café como adsorbentes para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas (Carvajal-Flórez y Marulanda Giraldo, 2020). También, se define el concepto de biosorción, los mecanismos de la remoción de contaminantes, los tipos de materiales adsorbentes, incluyendo los provenientes del café, así como las variables que influyen en el proceso. (Carvajal-Flórez y Marulanda Giraldo, 2020)

Del mismo modo, se abordan los aportes de otras investigaciones en cuanto a la cinética y las isotermas de adsorción, para determinar la velocidad de remoción de los metales pesados y las tasas de adsorción para los residuos de café modificados térmica o químicamente. Es de destacar que diversos autores han resaltado las ventajas del uso de residuos del café, tales como la pulpa, la borra, y el mucílago, frente a adsorbentes convencionales, ya que sus propiedades fisicoquímicas los hacen excelentes intercambiadores iónicos con los metales pesados. (Carvajal-Flórez y Marulanda Giraldo, 2020)

También, son abundantes y generalmente desechados, lo que los hace de bajo costo, además de presentar facilidad de manejo y tratamiento, por lo que prometen mucho en el tema de tratamiento de aguas residuales con metales pesados. Sus propiedades fisicoquímicas los convierten en excelentes intercambiadores iónicos con los metales pesados. Además, son de alta abundancia debido a la vocación agrícola de Colombia y al alto consumo de café a nivel nacional e internacional (Carvajal-Flórez y Marulanda Giraldo, 2020). De igual manera, son materiales de bajo costo que presentan facilidad en su manejo y tratamiento. De esto, se concluye que dichos materiales presentan un futuro promisorio en el tratamiento de aguas residuales con metales pesados. (Carvajal-Flórez y Marulanda Giraldo, 2020)

La adsorción de Cr (VI) en solución acuosa sobre desechos agrícolas fue estudiada por el artículo "*Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass*" (Garg et al., 2007). Los desechos agrícolas analizados fueron bagazo de caña de azúcar, mazorca de maíz y la torta de aceite de *Jatropha*, todos en un rango de pH de 2-10, con una solución patrón de dicromato de potasio de 50 mg/L, a una velocidad de agitación de 250 rpm, y temperatura de 25 °C, concluyendo que la máxima adsorción se observó a pH 2 con un tiempo de contacto de 60 min a 250 rpm. (Garg et al., 2007)

De los adsorbentes analizados, la torta de aceite de *Jatropha* tuvo mejor capacidad de adsorción que el bagazo de caña de azúcar y la mazorca de maíz en condiciones experimentales idénticas, concluyendo que los adsorbentes estudiados pueden ser una alternativa de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales en reactores de modo discontinuo o agitado que contienen concentraciones más bajas de cromo. (Garg et al., 2007)

El uso de la mazorca de maíz como adsorbente, también fue abordado en el artículo *A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents* (Sharma y Forster, 1994), en el cual cuatro residuos orgánicos fueron probados como adsorbentes para Cr (VI), siendo éstos bagazo de caña de azúcar, aserrín, pulpa de remolacha azucarera y mazorca de maíz. Los resultados mostraron que estos materiales son idóneos para remover cromo hexavalente de soluciones acuosas, siendo más efectiva la adsorción a un rango de pH de 1.5 a 3, encontrándose la máxima adsorción a pH 2 para todos los materiales (Sharma y Forster, 1994).

En el estudio *Kinetic and thermodynamic studies on methylene blue biosorption using corn-husk* (Paška et al., 2014), se probó el uso de las hojas de

la mazorca de maíz como un material adsorbente alternativo para la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas. (Paška et al., 2014)

El material únicamente fue lavado, secado en un horno hasta peso constante a 353 K, y molido a partículas de 630  $\mu\text{m}$ . Se analizó el efecto de la dosis de adsorbente, la concentración del adsorbato, el tiempo de contacto y la temperatura, en el proceso de adsorción. Se trabajó a un pH de 6.0, y una dosificación de adsorbente de 2 g/L, observándose que la cantidad de colorante eliminado por unidad adsorbente disminuyó con el aumento de la dosis de adsorbente, y con la temperatura. (Paška et al., 2014)

Por otro lado, la cantidad de colorante eliminado por unidad adsorbente aumentó con el aumento del tiempo de contacto, y concentración. Se estableció que la cinética de adsorción de azul de metileno sobre tusa de maíz puede ser descrita por el modelo de reacción de pseudo segundo orden. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo combinado de las isothermas de Langmuir y Freundlich (Paška et al., 2014).

En cuanto a la termodinámica, los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  obtenidos indican que la adsorción de azul de metileno sobre tusa de maíz es espontánea, exotérmica y física, por lo que se considera al adsorbente un candidato atractivo para la remediación por adsorción. (Paška et al., 2014)

*Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts* (Rangabhashiyam et al., 2014) es un artículo revisa los modelos de isothermas de adsorción sobre la base de parámetros que pueden aplicarse para explorar nuevos biosorbentes. En la sección dedicada a biomásas para la adsorción de metales pesados, se destaca que las isothermas de dos parámetros son las que han demostrado mejor ajuste para el sistema bioadsorbente – metal

pesado. La tusa de maíz fue analizada para la remoción de Pb (II) y Zn (II), ajustándose a la isoterma de Freundlich. (Rangabhashiyam et al., 2014)

La biorremediación por adsorción de Pb (II) y Zn (II) mencionada anteriormente se analizó a detalle en el artículo *Equilibrium sorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk*. (Igwe y Abia, 2007)

En este artículo, se aborda el uso de tusa de maíz sin modificar y modificada con EDTA para la remoción de estos iones metálicos de efluentes, encontrándose que la tusa de maíz es un excelente adsorbente para remover estos iones metálicos (Igwe y Abia, 2007).

La isoterma con mejor ajuste fue la de Dubinin-Radushkevich, seguida por las isotermas de Freundlich y Langmuir, por lo tanto, la adsorción de Pb (II) y Zn (II) es un proceso físico, y comprueba que la tusa de maíz puede ser utilizado para adsorber metales pesados, y lograr una biorremediación. (Igwe y Abia, 2007)

### **3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El cromo es un elemento distribuido extensamente en la corteza terrestre. Puede presentar valencias de +2 a +6, y se ha clasificado el cromo (VI) en el Grupo 1 (cancerígeno para el ser humano) y el cromo (III) en el Grupo 3, por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC). Este elemento, es bioacumulable, por lo que es de gran importancia monitorear su concentración en efluentes de aguas residuales, así como implementar medidas para removerlo, con el fin de cumplir con el límite máximo permisible de descarga de acuerdo con el Acuerdo Gubernativo 236-2006, que ha sido fijado en 0.1 mg/L.

#### **3.1. Descripción del problema**

La contaminación ambiental es uno de los problemas más importantes que afectan a la sociedad actualmente, siendo la contaminación del agua uno de los problemas más apremiantes; la tasa de contaminación de agua se estima en 2000 millones de metros cúbicos diarios (Reyes et al., 2016).

La contaminación del agua por metales pesados puede ser por causas naturales o trópicas, y afecta la salud alimentaria y pública debido a su elevada toxicidad, y afecta la salud por exposición prolongada o por bioacumulación, los daños varían de acuerdo con el tipo de metal o metaloide, pero generalmente se producen afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Reyes et al., 2016)

La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece en su manual para el saneamiento de agua los valores de referencia correspondientes a sustancias



químicas de origen natural cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud, y entre los metales aparece el cromo total, el cual se fijó provisionalmente en 0.05 mg/L de acuerdo con las Normas internacionales para el agua potable de la OMS de 1958, siendo éste el metal objeto de estudio en su forma hexavalente. (Organización de las Naciones Unidas, 2015). A nivel nacional, se maneja una concentración de 0.1 mg/L como límite máximo permisible para descargas.

Entre los métodos utilizados para la remoción de cromo (VI) están:

- Tratamiento físico y precipitación química
- Fotocatálisis heterogénea
- Adsorción

### **3.2. Formulación del problema**

Ante la necesidad de estudiar un método para la remoción de metales pesados en solución acuosa que fuera técnica, ambiental y económicamente factible en Guatemala, se decidió modelizar la adsorción del cromo hexavalente sobre la hoja de la mazorca de maíz.

- Pregunta central

¿Cómo se comporta a escala laboratorio la cinética y termodinámica del equilibrio la adsorción del Cr (VI) sobre tusa de maíz?

- Preguntas auxiliares
  - ¿Cuál es la influencia del pH y la temperatura sobre la carga máxima de adsorción del Cr (VI) sobre tusa de maíz?
  - ¿Qué modelo de isoterma de adsorción describe con mayor robustez el equilibrio termodinámico de la adsorción de Cr (VI) sobre tusa de maíz y el grado de espontaneidad de proceso?
  - ¿Cuál es el modelo cinético que mejor se ajusta al comportamiento de adsorción, respecto al tiempo, de Cr (VI) sobre tusa de maíz?

### **3.3. Delimitación del problema**

La contaminación del agua con metales pesados es muy importante, pues afecta de manera directa la salud alimentaria y salud pública debido a su elevada toxicidad y bioacumulación, además de haber evidenciado ser cancerígena y teratogénica (Reyes et al., 2016). De entre los metales pesados, el cromo hexavalente Cr (VI) ha sido clasificado como cancerígeno para el ser humano por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer, pues los compuestos de cromo (VI) muestran actividad en una amplia diversidad de pruebas de genotoxicidad in vitro e in vivo, fijándose el límite máximo permisible en 0.05 mg/L debido a la capacidad cancerígena del cromo hexavalente por inhalación y a su genotoxicidad, por la Organización Mundial de la Salud. (Reyes et al., 2016)

A nivel nacional, la concentración de Cr (VI) en efluentes está regulada por el Acuerdo Gubernativo 236-2006, en sus artículos 21 y 30, con un límite máximo permisible de 0.1 mg/L, por lo que los entes generadores están obligados a presentar resultados, así como implementar medidas para la removerlo, a menos

que mediante su estudio técnico se haya incluido como un parámetro exento, con la respectiva documentación.

Para remover el cromo hexavalente, se utilizan generalmente tres métodos: el tratamiento físico y precipitación química, la fotocatalisis heterogénea y la adsorción (Miretzky, 2010), siendo ésta última la que se propone estudiar en esta investigación utilizando como material adsorbente la tusa de maíz, ya que se trata de un material residual (rastrojo) y altamente disponible en el país.

Esto lleva a plantear la pregunta principal de este estudio: ¿cómo se comporta a escala laboratorio la cinética y termodinámica del equilibrio la adsorción del Cr (VI) sobre tusa de maíz?

## 4. JUSTIFICACIÓN

Esta investigación está orientada al área ambiental de la maestría, específicamente a las líneas de impactos y medidas de mitigación en sistemas de agua potable, desechos sólidos, aguas residuales, sistemas atmosféricos, líticos y ecosistemas acuáticos y terrestres, y sistemas avanzados de tratamiento de agua.

Se busca obtener los modelos de la cinética y la termodinámica del equilibrio de adsorción del Cromo (VI) sobre tusa de maíz para el tratamiento de efluentes, aprovechando un material de desecho para un proceso de tratamiento de agua (economía circular).

El producto será un método de tratamiento alternativo para la remoción de cromo hexavalente en efluentes, con el modelo cinético de la adsorción, isoterma de adsorción, energía libre de Gibbs y entropía para escalar el proceso, beneficiando de esta manera a empresas y municipalidades con cromo hexavalente en sus efluentes, a centros de investigación para la generación de métodos de remoción de cromo hexavalente y otros metales pesados por adsorción sobre biomasa y a generadores de rastrojo del cultivo de maíz, proporcionando una alternativa de bajo costo y ambientalmente sostenible para la remoción de cromo hexavalente de efluentes mediante el uso de una biomasa de desecho, así como la información necesaria para escalar el proceso.

La importancia de este tema radica en que la contaminación ambiental es uno de los problemas que más afectan a la sociedad actualmente, siendo la contaminación del agua uno de los más apremiantes.

Este recurso es tan importante para la humanidad, que la Organización de las Naciones Unidas planteó como uno de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS número seis, 2012-2020) el garantizar la disponibilidad y acceso al agua, con una gestión sostenible y saneamiento para todos, otorgándole al agua un carácter prioritario para todos los países miembro, ya que el agua potable y el saneamiento están reconocidos como derechos humanos fundamentales y requiere que los servicios estén disponibles, que sean físicamente accesibles, equitativamente asequibles, seguros y culturalmente aceptables, de acuerdo con el Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019.

Se busca beneficiar a la sociedad, y a los investigadores al proporcionar nuevo conocimiento para la remoción de metales pesados de efluentes, que causan impacto en la salud por exposición prolongada o por bio-acumulación de metales pesados depende del tipo de metal o metaloide, pero generalmente se producen afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Reyes et al., 2016)

El Cr (VI) es bioacumulable, teratogénico y cancerígeno, además de un parámetro de descarga regulado por el acuerdo gubernativo 236-2006 (límite máximo permisible 0.1 g/mL para la etapa con vigencia a la fecha). Con este estudio se pretende modelar la cinética y el equilibrio termodinámico de la adsorción del Cr (VI) sobre tusa de maíz, para determinar si es un sistema adecuado y factible de escalar, proporcionando así una opción de bajo costo para removerlo del agua, con una biomasa de alta disponibilidad en el país, ya que es un desecho de la actividad agrícola.

Del mismo modo, la maestría dentro del marco de energía y ambiente tiene un componente para el tratamiento de aguas residuales, así como la gestión de desechos, por lo que esta propuesta se adecúa a las líneas de investigación de la misma.



## 5. OBJETIVOS

### 5.1. General

Modelizar la cinética mediante un análisis de regresión y caracterizar la termodinámica del equilibrio de adsorción del cromo hexavalente en la hoja (tusa) de la mazorca de maíz (*Zea mays*) a escala laboratorio.

### 5.2. Específicos

- Cuantificar los efectos que tienen el pH y la temperatura, sobre la carga máxima de adsorción del cromo (VI) sobre tusa de maíz, a través de un análisis de varianza multifactorial y una prueba de Tukey en función de un arreglo combinatorio de pH 2, 4 y 7; y temperaturas de 25, 40 y 55 °C, para identificar los valores óptimos.
- Realizar el ajuste de las isotermas de adsorción mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin, a través de un análisis de regresión, para inferir el que describa de forma más robusta el comportamiento del sistema tusa de maíz-cromo (VI) y para estimar los cambios de energía de Gibbs y entropía relativos, que cuantifican el grado de espontaneidad del proceso.
- Evaluar mediante un análisis de regresión la cinética de adsorción y determinar el modelo que mejor describa el sistema tusa de maíz-cromo (VI), en función de un arreglo combinatorio de pH 2, 4 y 7; y temperaturas de 25, 40 y 55 °C, utilizando las ecuaciones de Lagergren, Ho y Elovich.





## 6. NECESIDADES POR CUBRIR Y ESQUEMA DE SOLUCIÓN

El Cromo hexavalente es uno de los parámetros de descarga para efluentes de aguas residuales tratadas regulado por el Acuerdo Gubernativo 236-2006 en los artículos 21 y 30, que fijan el límite máximo permisible en 0.1 mg/L. Al ser un material bioacumulable, se ha observado que PTAR de efluentes domésticos están presentando valores sobre este límite. Para removerlo se requieren procesos específicos, y uso de materiales adsorbentes de costo elevado, por lo que muchos entes generadores no cumplen con adicionar una etapa de tratamiento para removerlo, ya que aumenta los costos de operación y mantenimiento. Se propone investigar la capacidad adsorbente de la hoja de la mazorca de maíz como un posible material para una biorremediación de efluentes.

La mayoría de los entes generadores operan con una cantidad limitada de recursos materiales y económicos, es por ello que se busca proponer una solución técnica y económicamente viable, así como ambientalmente sustentable a la remoción de cromo hexavalente.

Se propone estudiar la cinética de adsorción y el equilibrio termodinámico del sistema Cromo hexavalente sobre tusa de maíz (*Zea mays*) en un sistema discontinuo a pH de 2, 4 y 7, y temperaturas de 25, 40 y 55 °C, con el fin de determinar el modelo cinético y la isoterma de adsorción que describa el fenómeno con mayor robustez, así como determinar la energía libre de Gibbs y la entropía para cuantificar la espontaneidad del proceso y la factibilidad de escalar el mismo.

Los materiales adsorbentes utilizados actualmente son carbón activado y otras biomásas como cascarilla de café, y plantas acuáticas. En este sentido, se busca estudiar un material propio de la realidad nacional, y que usualmente es desecho de la actividad agrícola.

Esta investigación pertenece a las líneas de investigación del Área Ambiental de la Maestría en Energía y Ambiente, de la Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala de impactos y medidas de mitigación en sistemas de agua potable, desechos sólidos, aguas residuales, sistemas atmosféricos, líticos y ecosistemas acuáticos y terrestres, y Sistemas avanzados de tratamiento de agua.

Se utilizará la hoja de la mazorca de maíz como adsorbente. Se preparará previamente mediante una molienda a un tamaño de partícula entre 0.30 y 0.71 mm, para posteriormente lavarla y secarla a 80 °C durante 24 horas.

La solución patrón de adsorbato será preparada con 1 g de dicromato de potasio en 1 L de agua destilada, y se cuantificará con espectrofotometría. A partir de ella se realizarán las diluciones a 30, 40 y 50 mg/L, para realizar los ensayos cinéticos y termodinámicos, regulando el pH utilizando ácido sulfúrico para cada una de las temperaturas de trabajo.

A partir de estos ensayos se analizará el equilibrio de adsorción mediante las isothermas de Langmuir, Freundlich y de Temkin, a fin de construir el modelo de mejor ajuste para el proceso, así como evaluar la cinética de adsorción utilizando las ecuaciones de Lagergren, Ho y Elovich, para posteriormente identificar el modelo de mejor ajuste. También se estimará la energía libre de Gibbs y la entropía del proceso de adsorción para cuantificar el grado de espontaneidad (exergonia) del proceso.

## **7. MARCO TEÓRICO**

Se ha estudiado el uso de materiales obtenidos a partir de diferentes biomásas, tales como flora microbiana, algas y residuos industriales para reemplazar a los adsorbentes utilizados en métodos convencionales para la remoción de metales pesados, entre otros contaminantes, de los efluentes de aguas residuales, aprovechando la capacidad de estos materiales para enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos, así como su bajo costo y alta disponibilidad. (Tejada-Tovar et al., 2014)

Al utilizar adsorbentes de origen vegetal, es necesario considerar el costo de transporte del mismo, así como su disponibilidad en el medio local (Paška et al., 2014), por lo que en este estudio se analizan las propiedades adsorbentes de la hoja de la mazorca de maíz, conocida coloquialmente como tusa, debido a que el maíz es ampliamente cultivado en todo el mundo (Paška et al., 2014), y en Guatemala, con una producción estimada de 2,605,551 toneladas métricas para el año 2018 (ICTA, 2018).

### **7.1. Hoja de la mazorca de maíz.**

También es conocida como tusa, constituye un residuo vegetal agrícola, renovable, y disponible en abundancia a bajo o ningún costo, cuya eliminación forma basura (Igwe y Abia, 2007), y generalmente es incinerada. (Figuerola et al., 2015)

La tusa está compuesta principalmente por celulosa (44.08 %), y lignina (15 %) (Fagbemigun et al., 2014), con un área superficial relativamente grande,

lo que le proporciona sitios de adsorción (Igwe y Abia, 2007), así como una gran cantidad de grupos hidroxilo y amino en la superficie (Lin et al., 2019).

**Figura 1. Hoja de la mazorca de maíz**



Fuente: Kambli et al. (2018). *Characterization of the corn husk fibre and improvement in its thermal stability by banana pseudostem sap.*

### **7.1.1. Uso como bioadsorbente**

La hoja de la tusa de maíz tiene una capacidad de adsorción comparable a otros adsorbentes naturales, y además tienen la ventaja de un costo muy bajo o nulo, gran disponibilidad, proceso operativo simple, y que su uso como bioadsorbentes le da uso a un producto que es considerado como residuo. (Miretzky y Cirelli, 2010)

Al ser un residuo agrícola tan disponible, puede ser utilizado como un material alternativo para adsorber contaminantes de efluentes de aguas residuales, debido a su abundancia y fácil regeneración. (Lin et al., 2019)

Aunque la capacidad de adsorción de la hoja de la mazorca de maíz es menor que la del carbón activado, este material puede ser un sustituto económico para el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, principalmente por su gran disponibilidad, y economía, además de haber demostrado poseer una especificidad para la adsorción de ciertos iones de metales pesados (Garg et al., 2007), tales como Pb (II), Cd (II), Zn (II). (Igwe y Abia, 2007)

## **7.2. Cromo**

El Cromo es un metal de transición, por lo que puede existir en seis estados de oxidación, pero en el rango de pH que poseen las aguas naturales, los más importantes son el cromo trivalente, Cr (III) y el cromo hexavalente, Cr (VI). En pH bajo, las principales especies acuosas son Cr (III), Cr (OH)<sub>2</sub>, Cr (OH)<sub>3</sub> y Cr (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Miretzky y Cirelli, 2010) a un pH menor a 3.6, el Cr (III) es la especie predominante, y bajo condiciones oxidantes, las principales especies son HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> dependiendo del pH y de la concentración de Cromo. (Miretzky y Cirelli, 2010)

En aguas naturales, el cromo se encuentra en un rango de concentración de 5.2 a 208,000 mg/L. En la mayoría de las aguas, la concentración está por debajo de los 50 g/L que se recomiendan para el agua potable de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). (Miretzky y Cirelli, 2010)

El cromo se utiliza en varios procesos industriales, tales como el curtido del cuero, extracción de mineral de cromo, producción de acero y aleaciones, fabricación de tintes y pigmentos, industria del vidrio, conservación de la madera, industria textil, películas y fotografía, limpieza de metales, enchapado y galvanoplastia, entre otros, y el vertido de este provoca la contaminación de las

aguas naturales, debido a métodos de eliminación inadecuado. (Miretzky y Cirelli, 2010)

### **7.2.1. Cromo trivalente y cromo hexavalente**

En solución acuosa, el cromo existe como Cr (III) y Cr (VI), siendo este último de mayor interés, debido a su elevada toxicidad. El Cr (VI) proviene de actividades industriales, como el curtido de cueros, la extracción de mineral de cromo, producción de acero y aleaciones, entre otros. (Miretzky y Cirelli, 2010)

El Cromo hexavalente es la forma más tóxica, debido a que es cancerígena y mutagénica para los organismos vivos, además de causar daño hepático, congestión pulmonar e irritación de la piel que resulta en úlcera. Por otro lado, el cromo trivalente es más o menos, 300 veces menos tóxico que el cromo hexavalente, debido a que su solubilidad cuando está como hidróxido es menor, y por lo tanto menos móvil y biodisponible. El Cromo trivalente es esencial para la flora y fauna, pues juega un papel importante en el metabolismo del azúcar y las grasas, aunque en exceso puede provocar reacciones alérgicas cutáneas y cáncer. (Miretzky y Cirelli, 2010)

El cromo hexavalente es uno de los contaminantes que causan mayor preocupación, debido a su alta toxicidad para los organismos vivos, ya que es altamente cancerígeno después de exposición prolongada o a dosis altas, y representa una gran amenaza para la salud pública, siendo su fuente en el medio ambiente principalmente antropogénica. (Shen et al., 2012)

### 7.2.2. Remoción de iones de cromo de efluentes

El uso de metales pesados en procesos industriales ha provocado el aumento en la cantidad de vertidos de efluentes contaminados con estas sustancias, lo que causa daños severos a la vida acuática, a la vez que afecta a los macroorganismos utilizados en el tratamiento de aguas residuales, lo que provoca que la eficiencia del proceso disminuya (Campos, 2008).

Las sales de estos metales son solubles en agua, por lo que los métodos de separación ordinario no pueden ser utilizados. En su lugar, se utilizan métodos fisicoquímicos como la precipitación química, oxidación química, tratamiento electroquímico, filtración, intercambio iónico y tecnología de membranas. La desventaja de estos procesos es la eficiencia en unos casos, y en otros, el alto costo, especialmente cuando la concentración de los iones de estos metales están 1- 100 mg/L. Es por ello que se han empezado a analizar métodos biológicos como la biosorción/bioacumulación para la remoción de iones de metales pesados como una alternativa económica y eficiente frente a los métodos fisicoquímicos (Campos, 2008).

Convencionalmente, el Cr (VI) se elimina mediante la reducción a Cr (III) a pH 2.0, para su posterior precipitación como Cr (OH)<sub>3</sub> con cal a pH 9-10. (Miretzky y Cirelli, 2010)

Actualmente, la adsorción se ha convertido en la tecnología más ampliamente aplicada y versátil, siendo el carbón activado el adsorbente más utilizado. (Miretzky y Cirelli, 2010)

Además de la eficiencia del tratamiento, la disposición final del Cr (VI) eliminado es también una de las principales preocupaciones por la gestión de



riesgos en la rehabilitación de sitios contaminados con Cr (VI), así como el tratamiento de residuos que contienen Cr (VI) (Shen et al., 2012).

### **7.3. Adsorción**

Proceso por medio del cual, ciertos sólidos porosos ligan un gran número de moléculas en su superficie, y es utilizado como parte vital de los procesos de catálisis de reacciones químicas y procesos de separación, donde se usa con más frecuencia para eliminar componentes de baja concentración, que se denominan impurezas o contaminantes, de corrientes fluidas. (Smith et al., 2007)

El factor determinante en la adsorción es la naturaleza de la superficie adsorbente, y para ser un adsorbente eficaz, el sólido debe presentar una gran área superficial por unidad de masa, superior a 1500 m<sup>2</sup> por gramo. (Smith et al., 2007)

Las superficies de estos sólidos son irregulares a nivel molecular y poseen sitios de particular atracción para la adsorción de moléculas, y dependiendo de la distancia entre los sitios determinará si las moléculas adsorbidas interactúan o no entre ellas, o si solamente lo hacen con los sitios. (Smith et al., 2007)

Por otro lado, en la intensidad de las fuerzas de enlace a los sitios determinará si la posición de las moléculas de adsorbato es móvil o fija (Smith et al., 2007), pues las fuerzas relativamente débiles, como las electrostáticas, de inducción y de dispersión favorecen la movilidad y dan como resultado la adsorción física; las fuerzas cuasiquímicas mucho más intensas pueden actuar para fijar las moléculas a la superficie, promoviendo la quimisorción, siendo la adsorción química y la quimisorción la distinción acostumbrada para el proceso de adsorción fundamentada en la intensidad de las fuerzas de enlace y que

experimentalmente se observa en las magnitudes del calor de adsorción. (Smith et al., 2007)

Dependiendo del tipo de atracción entre el adsorbato y el adsorbente, se distinguen tres clases de adsorción. Si la adsorción se da por el intercambio iónico en el cual, los iones del adsorbato se concentran en una superficie del adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos, la adsorción es de tipo eléctrico. Por otro lado, si el adsorbato no está fijo en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino es libre de trasladarse dentro de la interfase, la adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals y se conoce como fisisorción. Finalmente, si el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, la adsorción tiene naturaleza química, y se denomina quimisorción. Es importante notar que, en la fisisorción, la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que, en la quimisorción, la especie adsorbida sufre una transformación dando lugar a una especie distinta. (Tejada-Tovar et al., 2014)

Al trabajar soluciones diluidas del adsorbato, se asume que el volumen de la solución es constante durante el proceso, o que las pérdidas por evaporación son despreciables (Figueroa et al., 2015), por lo que la carga de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente se cuantifica con la ecuación (Figueroa et al., 2015):

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{W} \quad [1]$$

En esta ecuación,  $C_0$  representa la concentración inicial de la solución en miligramos por litro,  $C_t$  la concentración en el instante  $t$  después de haber iniciado el proceso,  $V$  el volumen de la solución en litros,  $W$  la dosificación de adsorbente

en gramos, y  $q_t$  la masa adsorbida de adsorbato por masa de adsorbente en un instante dado en miligramos por gramo. (Figueroa et al., 2015)

Cuando se alcanza el equilibrio,  $q_t$  es constante y es la carga en el equilibrio ( $q_e$ ) correspondiente a la concentración en el equilibrio  $C_e$ , formando la respectiva pareja de datos de equilibrio. (Figueroa et al., 2015)

La adsorción de un adsorbato sobre un adsorbente se puede ver afectada por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas, y la presencia de otros iones o simplemente por la presencia de otros iones, aumentando o disminuyendo la capacidad del adsorbente para captar al adsorbato. (Tejada-Tovar et al., 2014)

### **7.3.1. Efecto de la temperatura**

Aumentar la temperatura puede causar cambios en la textura del adsorbente. Esta variación generalmente provoca una disminución en la capacidad de adsorción de este. No obstante, cada adsorbente, y sistema adsorción es diferente, por lo que el efecto debe ser estudiado mediante datos experimentales. (Tejada-Tovar et al., 2014)

### **7.3.2. Efecto del pH**

El pH de la solución es uno de los parámetros que tiene mayor influencia en la adsorción, y es determinante cuando el adsorbato es un ion metálico, ya que la adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. (Tejada-Tovar et al., 2014)

La adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, mientras que la adsorción de aniones es más efectiva en un rango de pH entre 1.5 y 4. (Tejada-Tovar et al., 2014)

En el caso del cromo, el pH de la solución acuosa influye en la especiación del mismo y la disociación de grupos funcionales activos ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ), por lo que la adsorción de cromo está críticamente asociada con el pH de la solución, y no hay adsorción significativa de Cr (VI) a valores de pH superiores a 6.0 debido a la competencia de los aniones  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , y  $\text{OH}^-$ , esto debido a las especies de cromo presentes de acuerdo con el pH de la solución. (Miretzky y Cirelli, 2010)

El Cr (VI) acuoso existe como cinco especies:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . La distribución de estas especies depende del pH y de la concentración de cromo total en la solución. En un rango de pH entre 2.0 y 6.0, los iones Cr (VI) probablemente estén disueltos como  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . A menores valores de pH, las especies principales son  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ . Estas especies aniónicas pueden ser adsorbidas a los sitios activos protonados del adsorbente, especialmente por los de origen biológico. (Miretzky y Cirelli, 2010)

### **7.3.3. Efecto del tamaño de partícula**

La adsorción tiene en los sitios activos. La cantidad de adsorbato que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, el cual a su vez es directamente proporcional al área externa (Tejada-Tovar et al., 2014). Ya que, al trabajar con partículas pequeñas, se tiene mayor área superficial, es decir, mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa. (Tejada-Tovar et al., 2014)

#### **7.3.4. Efecto de la presencia de otros iones**

Otros iones presentes en la solución pueden competir con el adsorbato estudiado y ocupar los sitios activos, interfiriendo con la adsorción. (Tejada-Tovar et al., 2014)

#### **7.4. Equilibrio de adsorción**

Los modelos matemáticos que describen el equilibrio de adsorción, se denominan isothermas de adsorción, y describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente (Figuroa et al., 2015), además de proveer información sobre la capacidad del adsorbente estudiado, y las relaciones de equilibrio entre adsorbente y adsorbato, que proporcionan la relación entre la cantidad adsorbida y la restante en solución a temperatura constante en equilibrio, y son críticas para la optimización del uso de adsorbentes de origen biológico (bioadsorbentes). (Rangabhashiyam et al., 2014)

Para diseñar un sistema óptimo de adsorción para eliminar contaminantes de las aguas residuales que, es importante establecer la correlación más adecuada para la curva de equilibrio. Una descripción matemática precisa de la capacidad de adsorción en equilibrio es indispensable para predicción confiable de los parámetros de adsorción y la comparación cuantitativa del comportamiento de adsorción para diferentes sistemas de remoción de contaminantes por adsorción. (Rangabhashiyam et al., 2014)

Los modelos matemáticos más utilizados son Langmuir, Freundlich y Temkin, cada uno con dos constantes características, y deben ser estimadas para cada sistema de adsorción, utilizando datos experimentales (Figuroa et al.,

2015), aunque existen otros modelos con tres, cuatro y hasta cinco parámetros. (Rangabhashiyam et al., 2014)

#### 7.4.1. Isoterma de Langmuir

Este es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción y con una interacción despreciable entre las moléculas (Figueroa et al., 2015), y se representa con la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [2]$$

Donde  $q_e$  es la masa adsorbida de adsorbato por masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $q_{max}$  es una constante que expresa la capacidad máxima de adsorción (mg/g),  $K_L$  es una constante que define la afinidad del adsorbato por el adsorbente (L/mg) y  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L). (Figueroa et al., 2015)

Es utilizada como primera aproximación para la estimación de la capacidad máxima de adsorción correspondiente a la cobertura monocapa completa sobre la superficie del adsorbente. (Igwe y Abia, 2007)

Esta isoterma es la más ampliamente aplicada para describir la adsorción de contaminantes de una solución líquida sobre biomásas, y se basa en las siguientes hipótesis (Rangabhashiyam et al., 2014):

- La adsorción se lleva a cabo en monocapa.
- La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos del adsorbente.

- Una vez que un adsorbato ocupa un sitio, no habrá más adsorción en ese sitio.
- La energía de adsorción es constante y no depende del grado de ocupación de los centros activos del adsorbente.
- La fuerza intermolecular de atracción decrece notablemente con la distancia.
- El adsorbente tiene una capacidad finita para adsorber el contaminante.
- Todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.
- El adsorbente es estructuralmente homogéneo.
- No hay interacción entre moléculas adsorbidas en sitios vecinos (Rangabhashiyam et al., 2014).

#### 7.4.2. Isotherma de Freundlich

Es un modelo empírico utilizado para estimar la intensidad de adsorción del adsorbente hacia el adsorbente (Igwe y Abia, 2007). Este modelo no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie, sin límite en la carga máxima de adsorción, y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea (Figuroa et al., 2015). Se representa con la ecuación (Figuroa et al., 2015):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [3]$$

Donde  $q_e$  es la masa adsorbida por masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $K_F$  es una constante que define la capacidad de la adsorción (L/mg),  $n$  es la intensidad de la adsorción y  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L). (Figuroa et al., 2015)

Hipotéticamente  $K_F$  alcanza el valor de  $q_e$  cuando la  $C_e$  se aproxima a la unidad y así puede ser considerado como un indicador de la intensidad de adsorción. (Figueroa et al., 2015)

El modelo de Freundlich proporciona una descripción adecuada de los datos de adsorción en un rango restringido de concentración. Esta isoterma también es adecuada para una superficie heterogénea y para adsorción multicapa (Igwe y Abia, 2007), e implica que la energía de adsorción disminuye exponencialmente en el punto final de adsorción (Rangabhashiyam et al., 2014).

#### 7.4.3. Isotherma de Temkin

Este modelo se caracteriza porque asume una distribución uniforme de energía de unión, hasta una cierta máxima energía de unión, introduce las constantes cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento (Figueroa et al., 2015). Matemáticamente, se representa con la siguiente ecuación (Figueroa et al., 2015):

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad [4]$$

Donde  $q_e$  es la masa adsorbida de adsorbato por masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $B$  es una constante que está relacionada con el calor de adsorción,  $A$  es la constante de unión en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión (L/mg) y  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L) (Figueroa et al., 2015).



La derivación de la isoterma de Temkin asume que la disminución del calor de adsorción en función de la temperatura es lineal en lugar de logarítmica (Rangabhashiyam et al., 2014).

### **7.5. Comparación de métodos de remoción de Cr (VI)**

La adsorción es un método más versátil para la remoción de iones metálicos que los métodos fisicoquímicos, ya que requiere menos inversión económica y capacitación del recurso humano. Además del factor económico, a nivel técnico se ha comprobado que la adsorción es una técnica efectiva para la remoción de contaminantes de aguas residuales, siendo el carbón activado el adsorbente más utilizado y estudiado, ya que es capaz de remover color, olor y otros contaminantes disueltos en el efluente (Campos, 2008). Es de particular importancia la adsorción de iones metálicos sobre bioadsorbentes, debido a que son tóxicos. (Campos, 2008)

La eliminación de Cr (VI) por medio de la reducción a Cr (III) a pH 2.0, para su posterior precipitación como Cr (OH)<sub>3</sub> con cal a pH 9-10 tiene la desventaja que genera desechos sólidos de difícil eliminación (Miretzky y Cirelli, 2010), por lo que la opción más adecuada para el tratamiento de aguas residuales es la adsorción de Cr (VI) por materiales de bajo costo, entre los cuales los desechos agrícolas han demostrado ser adsorbentes adecuados. Los residuos lignocelulósicos, que incluyen los residuos de madera y los residuos agrícolas, tienen una capacidad de adsorción comparable a otros adsorbentes naturales, y son de un costo bajo, o nulo, además de poseer alta disponibilidad y ser un proceso operativo simple (Miretzky y Cirelli, 2010).

La adsorción de iones metálicos sobre bioadsorbentes se ha considerado principalmente para metales pesados como un método para tratar efluentes de

aguas residuales, ya que el proceso presenta una alta selectividad y rentabilidad para bajas concentraciones de metales, especialmente si se compara con otros métodos utilizados, como las resinas de intercambio iónico. Otra ventaja importante es que no hay generación de lodos peligrosos y que los adsorbentes se pueden regenerar fácilmente para ser reusado múltiples veces. (Rangabhashiyam et al., 2014)

Otra ventaja que ofrece la adsorción utilizando bioadsorbentes, es que usualmente se utilizan biomásas residuales, que son desecho de actividades agrícolas, lo que permite darle un uso a materiales que no tenían ninguna utilidad, además, son de bajo costo y fácil adquisición. (Tejada-Tovar et al., 2014)

Además, la remoción por adsorción utilizando biomásas residuales presenta la ventaja de que no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los bioadsorbentes, es un proceso no gobernado por limitaciones metabólicas, y los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados. Sin embargo, este método se encuentra aún en su etapa de investigación y no se le ha transferido conocimiento tecnológico, por esta razón en la actualidad no ha sido implementado a nivel industria. (Tejada-Tovar et al., 2014)

## **7.6. Parámetros termodinámicos**

Son parámetros que reflejan la factibilidad y espontaneidad de un proceso; así, el cambio de energía libre de Gibbs, el cambio de entalpía y el cambio de entropía de superficie pueden ser estimados usando el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta. El equilibrio heterogéneo que se alcanza puede ser representado con la constante aparente de equilibrio  $K'_c$  definida mediante la ecuación (Figueroa et al., 2015):

$$K'_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad [5]$$

Donde  $K'_c$  es la constante aparente de equilibrio,  $C_{ad,e}$  es la concentración del adsorbato adsorbido sobre el adsorbente (g/L),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L) (Figueroa et al., 2015).

( $K_c^0$ ) se puede calcular mediante la isoterma de Langmuir (Figueroa et al., 2015)

$$K_c^0 = q_{max}K_L \quad [6]$$

A partir del valor de  $K_c^0$  calculado con la ecuación 6, se calcula el cambio en la energía libre de adsorción  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) en la respectiva temperatura (Smith et al., 2007)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad [7]$$

Donde R es la constante universal de los gases (8.314 J /mol\*K) y T (K) la temperatura absoluta (Smith et al., 2007)

El cambio en la energía libre de Gibbs puede expresarse en función del cambio en la entalpía  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) y la entropía  $\Delta S^\circ$  (J/ mol\* K) de adsorción con la temperatura, obteniéndose la recta de regresión con pendiente -  $\Delta S^\circ$  e intercepto  $\Delta H^\circ$ , tal como muestra la ecuación (Smith et al., 2007)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [8]$$

Donde  $\Delta G^\circ$  es el cambio en la energía libre de Gibbs estándar de adsorción ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$  es el cambio en la entalpía estándar ( $\text{kJ/mol}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta (K), y  $\Delta S^\circ$  es el cambio en la entropía estándar de adsorción con la temperatura ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). (Smith et al., 2007).

Si  $\Delta H^\circ$  tiene signo negativo, quiere decir que el proceso es exotérmico. A su vez, si  $\Delta S^\circ$  es negativo, quiere decir que hay una disminución de la aleatoriedad en la interfase solución-sólido durante la adsorción. (Figueroa et al., 2015)

## 7.7. Cinética de adsorción

La adsorción, es un proceso dependiente del tiempo, por lo que es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes (Figueroa et al., 2015). Los modelos cinéticos de adsorción se representan empleando dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el adsorbente. Usualmente, por simplicidad, se emplean los modelos cinéticos de Lagergren (pseudo primer orden), Ho (pseudo segundo orden) y Elovich (Figueroa et al., 2015).

### 7.7.1. Modelo de Lagergren

Este modelo se representa con la ecuación: (Figueroa et al, 2015)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad [9]$$

Donde  $K_1$  es la constante cinética de adsorción de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  es la carga de adsorbato en el equilibrio y  $q_t$  es la carga de adsorbato en el tiempo  $t$  (Figueroa et al, 2015).

$q_e$  debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo, considerando al adsorbente inicialmente libre de soluto (Figuerola et al., 2015). Al integrar la ecuación 9 utilizando  $t=0$  y  $t=t$  como límites de integración, se obtiene: (Figuerola et al, 2015)

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad [10]$$

### 7.7.2. Modelo de Ho de pseudo segundo orden

Este modelo describe los procesos que siguen un mecanismo de quimisorción (Figuerola et al., 2015), mediante la ecuación: (Figuerola et al, 2015)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad [11]$$

Donde  $K_2$  es la constante cinética de adsorción de segundo orden (g/mg\*min),  $q_e$  es la carga de adsorbato en el equilibrio, y  $q_t$  es la carga de adsorbato en el tiempo  $t$  (Figuerola et al, 2015).

$K_2$  se integra bajo las mismas condiciones de contorno previamente descritas, obteniéndose la ecuación (Figuerola et al, 2015)

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad [12]$$

### 7.7.3. Modelo de Elovich

Se aplica para modelar procesos de quimisorción, presupone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías

de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea, descrito matemáticamente mediante la ecuación (Figuroa et al, 2015)

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [13]$$

Donde  $\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción (mg/g\*min), y  $\beta$  está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimisorción; se representa en la ecuación (Figuroa et al, 2015)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\beta \alpha t) \quad [14]$$



## 8. PROPUESTA DE ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

LISTA DE SÍMBOLOS

GLOSARIO

RESUMEN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Contexto general

Descripción del problema

Formulación del problema

Delimitación del problema

OBJETIVOS

HIPÓTESIS

RESUMEN DEL MARCO METODOLÓGICO

INTRODUCCIÓN

### 1. MARCO REFERENCIAL

#### 1.1 Antecedentes

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Hoja de la mazorca de maíz

##### 2.1.1. Hoja de la mazorca de maíz como bioadsorbente

#### 2.2. Cromo

##### 2.2.1. Cromo trivalente y cromo hexavalente

##### 2.2.2. Remoción de iones de cromo de efluentes



- 2.3. Adsorción
  - 2.3.1. Efecto de la temperatura
  - 2.3.2. Efecto del pH
  - 2.3.3. Efecto del tamaño de partícula
  - 2.3.4. Efecto de la presencia de otros iones
- 2.4. Equilibrio de adsorción
  - 2.4.1. Isoterma de Langmuir
  - 2.4.2. Isoterma de Freundlich
  - 2.4.3. Isoterma de Temkin
- 2.5. Comparación de la adsorción utilizando biomasas con otros métodos para la remoción de iones de cromo hexavalente en efluentes
- 2.6. Parámetros termodinámicos
- 2.7. Cinética de adsorción
  - 2.7.1. Modelo de Lagergren
  - 2.7.2. Modelo de Ho de pseudo segundo orden
  - 2.7.3. Modelo de Elovich
- 3. DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN
  - 3.1. Características del estudio
    - 3.1.1. Diseño
    - 3.1.2. Enfoque
    - 3.1.3. Alcance
    - 3.1.4. Unidad de análisis
  - 3.2. Variables
  - 3.3. Fases del desarrollo de la investigación
    - 3.3.1. Fase 1: Revisión bibliográfica
    - 3.3.2. Fase 2: preparación del adsorbente

- 3.3.3. Fase 3: ensayos para los estudios termodinámicos
  - 3.3.4. Fase 4: ensayos para los estudios cinéticos
  - 3.3.5. Fase 5: análisis de información
  - 3.3.6. Fase 6: interpretación de información
    - 3.3.6.1. Datos generales
    - 3.3.6.2. Datos específicos
      - 3.3.6.2.1. Efecto del pH y la Temperatura sobre la carga máxima adsorbida
      - 3.3.6.2.2. Isotherma de adsorción y parámetros termodinámicos
      - 3.3.6.2.3. Modelo cinético de adsorción
  - 3.4. Determinación de escenarios
  - 3.5. Obtención de insumos
  - 3.6. Técnicas de análisis de información
4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- 4.1. Escenarios analizados
  - 4.2. Discusión de resultados

NECESIDADES A CUBIR Y ESQUEMA DE SOLUCIÓN

METODOLOGÍA

FACTIBILIDAD DEL ESTUDIO

CONCLUSIONES

RECOMENDACIONES

REFERENCIAS

APÉNDICES  
ANEXOS

## **9. METODOLOGÍA**

Con el fin de modelizar la cinética y caracterizar la termodinámica del equilibrio de adsorción del sistema cromo hexavalente sobre tusa de maíz, se propone un estudio cuantitativo correlacional.

### **9.1. Características del estudio**

El enfoque del estudio propuesto es cuantitativo, ya que se analizará un fenómeno natural que puede repetirse un número indefinido de veces, siendo las variables relacionadas de tipo cuantitativo continuo.

El alcance es correlacional, dado que se busca conocer la influencia del pH y la temperatura sobre la carga máxima de adsorción y la velocidad del proceso de adsorción de cromo hexavalente sobre tusa de maíz.

Del mismo modo, el diseño adoptado será experimental, trabajando en condiciones controladas de pH, temperaturas, concentración y dosificación de adsorbente. Además, será longitudinal para el ensayo cinético y transversal para el análisis termodinámico de la adsorción pues se estudiará la carga de adsorbato removida por el adsorbente en intervalos regulares de tiempo, hasta que se alcance el equilibrio, siendo el equilibrio un estado independiente del tiempo.

La presente investigación es de tipo cuantitativa-correlacional, esta considera evaluar en qué medida mejora la eficiencia de la remoción de cromo hexavalente sobre tusa de maíz en función del pH y la temperatura del proceso.

## 9.2. Unidades de análisis

La población se considera infinita, pues es un fenómeno natural que se puede repetir de forma indefinida. Para enfocar de mejor manera el estudio, se define como volumen de control del mismo, los sistemas de adsorción preparados en el laboratorio con el adsorbente procesado y las soluciones patrón de dicromato de potasio, a los pH de 2, 4 y 7, y las temperaturas de 25, 40 y 55 °C, constituyendo el cromo hexavalente la unidad de análisis.

## 9.3. Variables

Este estudio manejará variables cuantitativas continuas, las cuales se describen a continuación:

Tabla I. **Variables de estudio**

<b>Variable</b>	<b>Definición teórica</b>	<b>Definición operativa</b>
Concentración ( $C_i$ )	Relación entre la cantidad de un soluto y la cantidad de solución.	Variable de cálculo. Obtenida a partir de la absorbancia. Posee unidades de molaridad.
Absorbancia (Abs)	Relación logarítmica entre la intensidad de la luz que incide en una muestra y la intensidad de esa misma luz transmitida a través de la muestra.	Variable de medición, necesaria para calcular la concentración, medida por espectrofotometría, mediante la Ley de Lambert-Beer, es adimensional.

Continuación tabla I.

Temperatura ( $T$ )	Magnitud escalar utilizada para medir la energía cinética de un sistema termodinámico.	Factor fijo experimental. Se medirá con un termómetro digital en grados Celsius.
Potencial de hidrógeno ( $pH$ )	Medida de la alcalinidad o acidez de una disolución. Es el negativo del logaritmo de base diez de la concentración de los iones hidronio en la solución.	Factor fijo experimental. Se medirá con un potenciómetro en unidades de pH.
Tiempo ( $t$ )	Magnitud física con la que se mide la duración de los eventos.	Variable independiente. Se medirá con un cronómetro en segundos.
Carga adsorbida ( $q$ )	Masa de adsorbato adsorbida por masa de adsorbente en un instante dado	Variable de respuesta experimental, calculada a partir del cambio en la concentración por unidad de masa de adsorbente utilizado. Unidades moles, por litro por gramo.
Velocidad de adsorción ( $dq/dt$ )	Cambio de carga adsorbida en función del tiempo	Variable de respuesta experimental, calculada a partir del cambio de carga adsorbida en función del tiempo. Unidades: moles por litro, gramo, segundo.

Continuación Tabla I.

Cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )	Cambio en energía libre de un sistema que va de un estado inicial, a un estado final. Indica la máxima energía utilizable liberada o absorbida al ir del estado inicial a uno estado final.	Variable de caracterización termodinámica del fenómeno, calculada en Joules, usando el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta.
Cambio en la entropía ( $\Delta S$ )	Función de estado, es igual a la transferencia reversible de calor entre el sistema y el ambiente, dividido por su temperatura absoluta. Mide el nivel de degradación de la energía de un sistema.	Variable de caracterización termodinámica del fenómeno, calculada en Joules por kelvin, usando el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta.

Fuente: elaboración propia.

#### **9.4. Fases del estudio**

Para darle un enfoque más adecuado, se propone dividir el estudio en 5 fases, abarcando desde la revisión bibliográfica para diseñar el experimento de manera adecuada, hasta la redacción del informe final.

##### **9.4.1. Fase 1: revisión bibliográfica**

En esta fase se revisará tanto el estado del arte, como los conceptos y ecuaciones más recomendados para la adsorción de iones de metales pesados sobre bioadsorbentes, esto con el objetivo de enriquecer los conocimientos sobre

el rango de pH, la temperatura, las isothermas, y los modelos cinéticos más recomendados para caracterizar este tipo de sistemas, así como recopilar las metodologías experimentales más utilizadas y aplicables para los objetivos de este estudio.

#### **9.4.2. Fase 2: preparación del adsorbente**

Debido a que el material adsorbente a utilizar es un desecho agrícola, es necesario prepararlo antes de realizar los ensayos termodinámicos y cinéticos. La preparación consistirá en un lavado con agua potable para remover tierra y otros residuos, secado al aire libre, para posteriormente moler y tamizar el material a un tamaño de partícula entre 0.30 a 0.71 mm. Después, se lavará el adsorbente con agua destilada y peróxido de hidrógeno, para finalmente secarlo a 80 °C durante 24 horas en un horno.

#### **9.4.3. Fase 3: ensayos termodinámicos**

En la tercera fase se realizarán los ensayos experimentales de laboratorio, partiendo de la preparación y cuantificación de la solución patrón de dicromato de potasio (1 g de dicromato disuelto en 1 L de agua destilada), así como las soluciones estándar (30, 40 y 50 mg/L) mediante espectrofotometría.

Considerando que el pH provoca variaciones en la longitud de onda a la cual la solución patrón presenta la máxima absorbancia, se realizarán las curvas espectrales para la solución patrón a cada uno de los pH de experimentación. Esta curva se utilizará para determinar la longitud de onda óptima para medir la absorbancia para los análisis cinéticos, termodinámicos y la cuantificación de las diluciones de la solución patrón de dicromato de potasio.



Los ensayos termodinámicos realizarán en un lapso de 3 horas o hasta que se alcance el equilibrio, para poder determinar la constante aparente de equilibrio con la ecuación 5, utilizando un volumen de 300 mL de solución estándar, y realizando mediciones tomando alícuotas de 3 mL a intervalos regulares hasta alcanzar el equilibrio.

Los ensayos se realizarán por triplicado, y a las condiciones de pH y temperatura estipuladas en los objetivos.

**Tabla II. Formato para toma de datos experimentales**

<b>Condiciones</b>			
<b>T:</b>	<b>Concentración:</b>		
<b>pH:</b>			
<b>t (minutos)</b>	<b>Abs, Réplica 1</b>	<b>Abs, Réplica 2</b>	<b>Abs, Réplica 3</b>
0			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			
60			
65			
70			
75			
80			
85			
90			

Continuación Tabla II.

95
100
105
110
115
120
125
130
150

Fuente: elaboración propia.

#### **9.4.4. Fase 4: ensayos para los estudios cinéticos**

Se realizarán en un lapso de 150 minutos o hasta que se alcance el equilibrio para determinar la carga máxima de adsorbato y la carga al equilibrio, para posteriormente aplicar los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, Ho pseudo segundo orden y Elovich.

Se utilizará una solución patrón de 30 mg/L, bajo agitación constante a 120 rpm, parando únicamente para alícuotas de 1.5 mL a intervalos regulares de 5 minutos hasta que se alcance el equilibrio. Los ensayos se realizarán por triplicado, y a las condiciones de pH y temperatura estipuladas en los objetivos.

#### **9.4.5. Fase 5: análisis de información**

En esta fase se realizará en análisis estadístico, así como las regresiones y el análisis de regresión tanto para el modelo cinético como para las isotermas. También, se determinará el grado de espontaneidad del proceso.

Para calcular la concentración se utilizará el modelo de Lambert Beer: (Smith et al., 2007)

$$A = \varepsilon l C \quad [15]$$

Al considerar la dosis de adsorbente en g/L, el valor de  $C_{ad,e}$  será el valor de  $q_e$ , por lo que se obtienen diferentes valores de la constante aparente por cada pareja de datos, y se seleccionarán aquellos valores correspondientes a las concentraciones más diluidas. Con este valor de  $q_e$ , se utilizarán los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para determinar el que describa el fenómeno con mayor robustez mediante un análisis estadístico.

Para determinar el grado de espontaneidad del proceso, se utilizará en la energía libre de Gibbs. Hipotéticamente extrapolando la concentración a cero, el valor de la constante aparente se tomará como la constante de equilibrio estándar del sistema de adsorción ( $K_c^\circ$ ).

#### **9.4.6. Fase 6: interpretación de información**

Los resultados se analizarán utilizando las isotermas de Langmuir, Freundlich y de Temkin con el fin de inferir cuál es el modelo que describe con mayor robustez el proceso de adsorción, así como los parámetros termodinámicos del proceso. La cinética de adsorción se modelará utilizando las ecuaciones de Lagergren, Ho y Elovich para posteriormente identificar el modelo de mejor ajuste.

#### **9.4.7. Fase 7: escritura del informe final**

Con base en el conocimiento adquirido en la fase 1, y teniendo los resultados de los tratamientos experimentales debidamente analizados e interpretados, se procederá a la redacción del informe final, donde se describirá la naturaleza de la adsorción del cromo hexavalente sobre tusa de maíz, su cinética, y grado de espontaneidad, lo que permitirá escalarlo de manera óptima para el tratamiento de efluentes de aguas residuales.



## 10. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

Las técnicas de análisis se indican para cada objetivo, así como el diseño experimental para los mismos.

### 10.1. Técnicas de análisis para el objetivo 1

Se realizará un análisis de varianza de dos factores fijos con su interacción, el diseño experimental se detalla en la Tabla III.

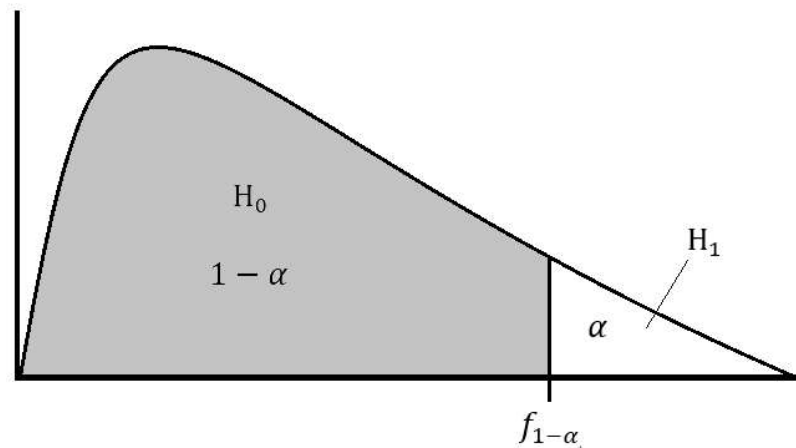
Tabla III. **Diseño experimental, objetivo 1**

<b>Variable(s) respuesta</b>	<b>Carga máxima de adsorción</b>
Factores	Temperatura, pH y concentración
Covariables	-
Número de repeticiones	3
Posibles transformaciones	El pH ya está en escala logarítmica

Fuente: elaboración propia.

Se utilizará la prueba de F de Fisher para inferir la significancia de los efectos de cada factor. (Walpole et al., 2012)

Figura 2. Diagrama de la prueba de Fisher



Fuente: Walpole et al. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*.

Para el objetivo 1, se plantea la siguiente hipótesis experimental

- Factor temperatura

$$H_0: \mu_{T1} = \mu_{T2} = \mu_{T3} = \dots = \mu_{Ta}$$

$$H_1: \mu_{Ti} \neq \mu_{Tj} \text{ para al menos un par } (i, j)$$

- Factor pH:

$$H_0: \mu_{pH1} = \mu_{pH2} = \mu_{pH3} = \dots = \mu_{pHa}$$

$$H_1: \mu_{pHi} \neq \mu_{pHj} \text{ para al menos un par } (i, j)$$

- Factor concentración:

$$H_0: \mu_{C1} = \mu_{C2} = \mu_{C3} = \dots = \mu_{Ca}$$

$$H_1: \mu_{Ci} \neq \mu_{Cj} \text{ para al menos un par } (i, j)$$

Se utilizará la prueba de Tukey y su diagrama para identificar exactamente dónde están las diferencias honestamente significativas, que utiliza el siguiente intervalo de confianza. (Walpole, 2012)

$$\begin{aligned}
P \left[ \left( \underline{y}_1 \cdot -\underline{y}_2 \cdot \right) - q_{(a, \nu_{\varepsilon}, \frac{\alpha}{2})} \cdot \sqrt{MS_{\varepsilon} \cdot \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \leq \underline{\mu}_1 - \underline{\mu}_2 \right. \\
\left. \leq \left( \underline{y}_1 \cdot -\underline{y}_2 \cdot \right) + q_{(a, \nu_{\varepsilon}, \frac{\alpha}{2})} \cdot \sqrt{MS_{\varepsilon} \cdot \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \right] \\
= 1 - \alpha
\end{aligned}
\tag{16}$$

## 10.2. Técnicas de análisis para el objetivo 2

El análisis de correlación para este objetivo se realizará con los siguientes estadísticos:

- Estimación del coeficiente de Pearson (intervalo de confianza) con el método de Fisher, para verificar que las variables (carga máxima y concentración de adsorbato en equilibrio) presentan asociación matemática. (Walpole et al., 2012)

$$p(r - \delta\rho \leq \rho \leq r + \delta\rho) = 1 - \alpha \tag{17}$$

- Transformación de Fisher: (Walpole et al., 2012)

$$\begin{aligned}
Z_r = \arg \arg \tanh \tanh (r) &= \frac{1}{2} \cdot \ln \ln \left( \frac{1+r}{1-r} \right) \\
p(Z_r - \delta Z_{\rho} \leq Z_{\rho} \leq Z_r + \delta Z_{\rho}) &= 1 - \alpha \\
\delta Z_{\rho} &= Z_{\alpha/2} \cdot \sigma_{Z_{\rho}} \\
\sigma_{Z_{\rho}}^2 &= \frac{1}{n-3}
\end{aligned}
\tag{18}$$

- Diagrama de dispersión para mostrar cómo las variables se relacionan entre sí.



- La regresión lineal se hará mediante transformaciones por anamorfosis para cada modelo de isoterma de adsorción, que servirán para utilizar una regresión lineal.
- Isotherma de Langmuir:

$$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad [19]$$

- Freundlich:

$$\ln \ln (q_e) = f(\ln C_e) \quad [20]$$

- Temkin:

$$q_e = f(\ln C_e) \quad [21]$$

Para cada transformación se realizará un análisis de regresión con los siguientes estadísticos:

- Coeficiente de determinación ( $R^2$ ): mide la proporción de variación explicada respecto a la variación total de la variable dependiente. (Walpole et al., 2012)

Criterio: El que presente un valor más elevado es el que explica mejor la variación.

- Criterios de información (AIC y BIC): Miden el grado de verosimilitud del modelo con los datos observados y penalizan la complejidad del mismo. (Walpole et al., 2012)

Criterio: Los que presenten valores menores o más negativos son los que se ajustan mejor por verosimilitud.

- Error cuadrático medio de estimación: cuantifica la separación de los valores predichos respecto a los valores observados. (Walpole et al., 2012)

Criterio: El valor menor implica mejores predicciones.

- Intervalos de confianza de los parámetros de la regresión (intercepto y coeficiente angular)

Criterio: Si el intervalo no incluye cambio de signo el valor de cada coeficiente es significativo

- F de Snedecor para la comparación de la variación explicada y la variación aleatoria. (Incluida en un análisis de varianza de regresión)

Criterio: El que presente un valor más elevado es el que explica mejor la variación.

- Coeficiente de robustez, obtenido de un análisis de validez cruzada de submuestras.

Criterio: El que presente un valor más elevado es el que se ajusta de una manera más consistente en todo su rango.

- Diagrama de dispersión con modelo lineal y cotas de error.

- Se operarán los límites de los intervalos de confianza para generar el del cambio de la energía libre de Gibbs.

Para el cambio de entalpía se realizará la siguiente transformación:

$$\ln \ln \left( \frac{K}{K_0} \right) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad [22]$$

Los estadísticos que se utilizarán para los parámetros termodinámicos son:

- Intervalos de confianza de los parámetros de la regresión (intercepto y coeficiente angular)

Criterio: Si el intervalo no incluye cambio de signo el valor de cada coeficiente es significativo

- Diagrama de dispersión con modelo lineal y cotas de error

### 10.3. Técnicas de análisis para el objetivo 3

La regresión lineal para este objetivo se realizará mediante transformaciones por anamorfosis para cada modelo cinético:

- Modelo de Lagergren:

$$\ln \ln (q_e - q_t) = f(t) \quad [23]$$

- Modelo de Ho:

$$(q_e - q_t) = f(t) \quad [24]$$

- Modelo de Elovich:

$$q_t = f(\ln(t)) \quad [25]$$

Para cada transformación se realizará un análisis de regresión con los siguientes estadísticos:

- Coeficiente de determinación ( $R^2$ ): mide la proporción de variación explicada respecto a la variación total de la variable dependiente. (Walpole et al., 2012)

Criterio: El que presente un valor más elevado es el que explica mejor la variación.

- Criterios de información (AIC y BIC): Miden el grado de verosimilitud del modelo con los datos observados y penalizan la complejidad del mismo. (Walpole et al., 2012)
- Criterio: Los que presenten valores menores o más negativos son los que se ajustan mejor por verosimilitud.
- Error cuadrático medio de estimación: cuantifica la separación de los valores predichos respecto a los valores observados. (Walpole et al., 2012)  
Criterio: El valor menor implica mejores predicciones.
- Intervalos de confianza de los parámetros de la regresión (intercepto y coeficiente angular)

Criterio: Si el intervalo no incluye cambio de signo el valor de cada coeficiente es significativo

- F de Snedecor para la comparación de la variación explicada y la variación aleatoria. (Incluida en un análisis de varianza de regresión)

Criterio: El que presente un valor más elevado es el que explica mejor la variación.

- Coeficiente de robustez, obtenido de un análisis de validez cruzada de submuestras.

Criterio: El que presente un valor más elevado es el que se ajusta de una manera más consistente en todo su rango.

- Diagrama de dispersión con modelo lineal y cotas de error

## 11. FACTIBILIDAD DEL ESTUDIO

El presente trabajo de investigación se realizará con recursos propios de la estudiante de maestría. Siendo la investigación experimental, se tendrán en cuenta los siguientes recursos, materiales, cristalería, y equipo de laboratorio.

Tabla IV. Recursos necesarios para la investigación

RECURSO	DETALLE	FUENTE DE FINANCIAMIENTO
Humano	Investigadora Asesor	Investigador
Insumos	Impresiones Internet Electricidad	Investigador
Tecnológico	Microsoft office InfoStat	Investigador
Equipos	Espectrofotómetro Balanza analítica Potenciómetro Probetas de 10 mL Balones aforados de 250 mL Cronómetro Plancha de calentamiento con agitador Horno Erlenmeyer de 500 mL	Laboratorio de Fisicoquímica, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, USAC.

Continuación Tabla IV.

Reactivos	Agua desmineralizada	Investigador
	Tusa de maíz	
	Dicromato de potasio	
	Ácido sulfúrico grado reactivo al 25 %.	

Fuente: elaboración propia.

El aporte económico necesario para la investigación se detalla de la siguiente manera:

Tabla V. **Recursos proporcionados para la investigación**

RECURSO	VALOR	FUENTE DE FINANCIAMIENTO
Investigadora	Q 2,000.00	Investigador
Asesores	Q 2,000.00	Investigador
Equipo de cómputo	Q 5,000.00	Investigador
Impresiones	Q 400.00	Investigador
Electricidad	Q 1,000.00	Investigador
Reactivos	Q 2,700.00	Investigador
Total	Q 13,100	

Fuente: elaboración propia.

Siendo los recursos aportados suficientes para la investigación, se considera que es factible la realización del estudio.

## 12. CRONOGRAMA

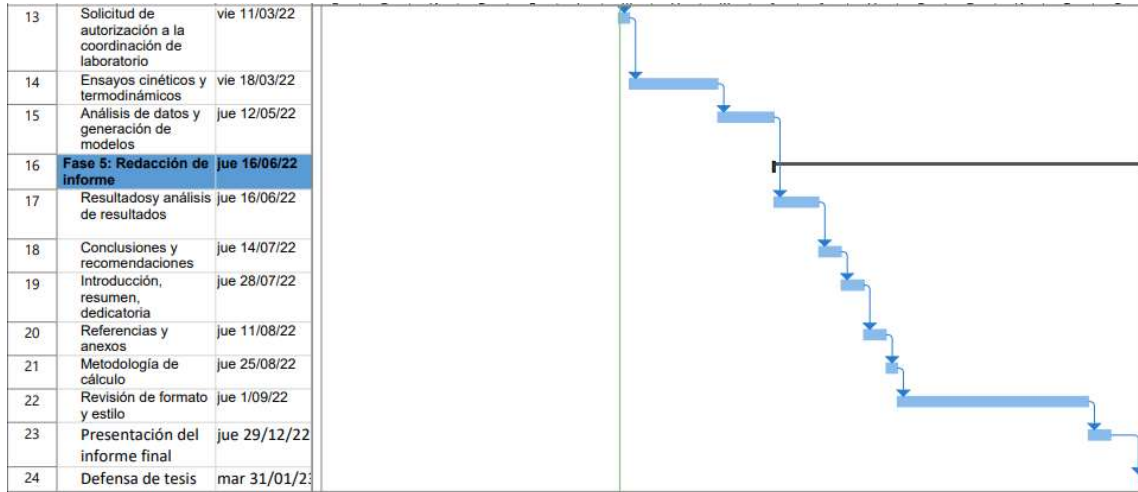
Para la elaboración de la investigación se partirá de una revisión bibliográfica previa, con el objetivo de determinar las condiciones experimentales óptimas, así como la preparación del patrón de adsorbato y el material adsorbente. Una vez establecida la metodología experimental, se procederá a realizar las pruebas a escala laboratorio, para posteriormente analizar estadísticamente los datos, con el fin de determinar el modelo de mejor ajuste para la isoterma de adsorción, así como para la cinética.

Tabla VI. Cronograma de investigación

Id	Nombre de tarea	Comienzo	Semestre 1, 2022												Semestre 2, 2022					Semestr
			S	O	N	D	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	E	
1	<b>Fase 1: Anteproyecto</b>	mar 7/09/21	[Barra horizontal que cubre los meses de Septiembre a Diciembre]																	
2	Planteamiento del problema, preguntas auxiliares, objetivos	mar 7/09/21	[Barra horizontal que cubre los meses de Septiembre a Diciembre]																	
3	Antecedentes, justificación, necesidades a cubrir, esquema de solución	mar 19/10/21	[Barra horizontal que cubre los meses de Octubre a Diciembre]																	
4	Líneas de investigación	mar 30/11/21	[Barra horizontal que cubre los meses de Noviembre a Diciembre]																	
5	<b>Fase 2: Marco teórico</b>	mar 11/01/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Enero a Febrero]																	
6	Organizar referencias	mar 11/01/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Enero a Febrero]																	
7	Construcción del marco teórico	mar 25/01/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Enero a Febrero]																	
8	Revisión de formato y estilo	mar 15/02/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Febrero a Marzo]																	
9	<b>Fase 3: Marco Metodológico</b>	mar 22/02/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Febrero a Marzo]																	
10	Características del estudio, unidades de análisis, variables, fases de estudio	mar 22/02/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Febrero a Marzo]																	
11	Técnicas de análisis. Factibilidad	mar 8/03/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Marzo a Abril]																	
12	<b>Fase 4: Ensayos experimentales</b>	vie 11/03/22	[Barra horizontal que cubre los meses de Marzo a Abril]																	



Continuación Tabla VI.



Fuente: elaboración propia, realizado en Excel.

### 13. REFERENCIAS

1. Campos, E. (2008). Estudio de la adsorción de Cromo hexavalente utilizando como biomaterial la ectodermis de Opuntia. *Quivera. Revista de Estudios Territoriales*, 10(1), 16–31
2. Carvajal-Flórez, E., y Marulanda Giraldo, L. F. (2020). Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales. *Ingenierías USBmed*, 11(2), 44–55. <https://doi.org/10.21500/20275846.44477>
3. Fagbemigun, T., Fagbemi, O. D., Otitoju, O., Mgbachiuzor, E., y Igwe, C. C. (2014). Pulp and paper-making potential of corn husk. *International Journal of AgriScience*, 4(4), 209–213. [www.inacj.com](http://www.inacj.com)
4. Figueroa, D., Moreno, A., Hormaza, A., Sc, M., y Asociado, P. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105–120.
5. Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., y Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 60–68. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.06.056>
6. ICTA. (2018). *Instituto de Ciencia y Tecnología Agrícolas*. Programa de Maíz (Zea Mays). <https://www.icta.gob.gt/maiz>

7. Igwe, J., y Abia, A. (2007). Equilibrium sorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions detoxification from wastewater using unmodified and EDTA-modified maize husk. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(4), 536–548. <https://doi.org/DOI: 10.2225/vol10-issue4-fulltext-15>
8. Lin, G., Hu, T., Wang, S., Xie, T., Zhang, L., Cheng, S., Fu, L., y Xiong, C. (2019). Selective removal behavior and mechanism of trace Hg(II) using modified corn husk leaves. *Chemosphere*, 225, 65–72. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.03.006>
9. Miretzky, P., y Cirelli, A. F. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 1–19. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.04.060>
10. Paşka, O. M., Păcurariu, C., y Muntean, S. G. (2014). Kinetic and thermodynamic studies on methylene blue biosorption using corn-husk. *RSC Advances*, 4(107), 62621–62630. <https://doi.org/10.1039/c4ra10504d>
11. Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., y Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 398–414. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.01.014>

12. Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., y González, E. E. (2016). CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS: IMPLICACIONES EN SALUD, AMBIENTE Y SEGURIDAD ALIMENTARIA. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, 16(2). <https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5447>
13. Sharma, D. C., y Forster, C. F. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Bioresource Technology*, 47(3), 257–264. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90189-9)
14. Shen, Y. S., Wang, S. L., Tzou, Y. M., Yan, Y. Y., y Kuan, W. H. (2012). Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. *Bioresource Technology*, 104, 165–172. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.10.096>
15. Smith, J., van Ness, H. C., y Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química* (7ma.). McGraw-Hill Interamericana.
16. Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., y Garces-Jaraba, L. (2014). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123.
17. Walpole, R., Myers, R., Myers, S., y Ye, K. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias* (9na.). Pearson.