

**BIOSORCIÓN DE CROMO VI EN SOLUCIONES ACUOSAS CON CASCARILLA  
DE CACAO MODIFICADA CON ÁCIDO CÍTRICO**

**BIOSORTION OF CHROME VI IN AQUEOUS SOLUTION WITH COCOA HUSK  
MODIFIED WITH CITRIC ACID**

**Autores:  
Julieth Paola Barrera Alfaro  
Hasbleidy Esquivel Ortiz**

**Universidad Jorge Tadeo Lozano  
Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería  
Departamento de Ingeniería  
Programa de Ingeniería Química  
Bogotá, Colombia  
2018**

**BIOSORCIÓN DE CROMO VI EN SOLUCIONES ACUOSAS CON CASCARILLA  
DE CACAO MODIFICADA CON ÁCIDO CÍTRICO**

**BIOSORTION OF CHROME VI IN AQUEOUS SOLUTION WITH COCOA HUSK  
MODIFIED WITH CITRIC ACID**

**Autores:**

**Julieth Paola Barrera Alfaro  
Hasbleidy Esquivel Ortiz**

**Trabajo de grado para optar al título de:  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Laura Rosa Conde Rivera MSc. Ph. D**

**Universidad Jorge Tadeo Lozano  
Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería  
Departamento de Ingeniería  
Programa de Ingeniería Química  
Bogotá, Colombia  
2018**

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

---

---

Firma del presidente del jurado

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

Bogotá, 10 de agosto del 2018

## **Agradecimientos**

Principalmente agradecemos a nuestras familias por el apoyo brindado durante el transcurso de la carrera. Este logro también les pertenece.

Agradecemos a la Ingeniera Laura Rosa Conde por hacer posible la elaboración de este proyecto, por la ayuda brindada en la formación de nosotras como profesionales íntegras, por solventar el proyecto, por dedicarnos tiempo y por la confianza depositada.

A la Universidad Jorge Tadeo Lozano y funcionarios tanto administrativos como de laboratorios, por habernos brindado las herramientas necesarias para cumplir con los objetivos del trabajo de grado y por colaborarnos en las distintas actividades.

A todas y cada una de las personas que de alguna u otra manera contribuyeron a que lográramos este objetivo, que nos permitió crecer intelectualmente y como seres humanos.

## CONTENIDO

<b>1. OBJETIVO GENERAL</b> .....	9
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	9
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	12
2.1. Materiales y métodos .....	12
2.1.1. Adquisición de la cascarilla .....	12
2.1.2. Acondicionamiento de la cascarilla de cacao .....	12
2.1.3. Caracterización de la materia prima.....	13
2.1.5. Modificación química de la cascarilla de cacao .....	16
2.1.6. Caracterización de la cascarilla.....	17
2.1.7. Cinética de adsorción .....	18
2.1.8. Isotermas de adsorción.....	19
2.1.9. Método de la 1,5-Difenilcarbazida para cuantificar Cr (VI) .....	20
2.2. Diseño experimental y análisis estadístico .....	20
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	21
4.1 Caracterización y propiedades de la cascarilla de cacao.....	21
4.1.1 FTIR .....	21
4.1.2. Análisis próximo.....	25
4.1.3 Cuantificación de los grupos funcionales y pH de punto de carga cero.....	26
4.1.5 Cinética.....	27
<b>4.1.6 Isotermas</b> .....	31
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	37
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	38

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Figura 1 .Modificación de la celulosa con ácido cítrico. Tomado de removal of Cr(vi) from aqueous solutions (Pehlivan,2010) .....	11
Figura 2. FTIR de las muestras sin modificación T1-SM, T2-SM y T3-SM .....	22
Figura 3. FTIR de la muestra del tamaño T1-SM, T1-C1 y T1-C3.....	23
Figura 4. FTIR de la muestra T1-C3 antes y después de la adsorción y sin modificación. ....	24
Figura 5.Comportamiento cinético de las muestras: a) Sin Modificación, b) Modificada..	29
Figura 6. Isoterma de langmuir: a). Sin Modifica, b). Modificada .....	32
Figura 7.Isoterma de langmuir lineal vs no lineal de la muestra T3-C1 .....	33
Figura 8. Superficie de respuesta .....	35
Figura 9.Variabilidad de datos experimentales .....	35
Figura 10.Comparación con la literatura .....	36

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Tabla 1. Diseño experimental .....	16
Tabla 2. Nomenclatura de las muestras de cascarilla de cacao.....	21
Tabla 3. Grupos funcionales presentes en la cascarilla de cacao .....	22
Tabla 4. Análisis próximo del material precursor.....	25
Tabla 5. Acidez, Basicidad total y pH de punto de carga cero de las muestras.....	26
Tabla 6. Resultados de las muestras modelado cinético pseudo segundo y pseudo primer .....	30
Tabla 7. Análisis de varianza de $Q_0$ .....	31
Tabla 8. Resultados de las muestras modificadas y sin modificar con Langmuir y Freundlich .....	34
Tabla 9. Análisis de varianza de $q_{max}$ .....	35

## RESUMEN

Se obtuvieron materiales a partir de cascarilla de cacao, empleando tres tamaños de partícula (0,125 a 0,150 mm, 0,150 a 0,25 mm y 0,25 a 0,45 mm) y tres concentraciones de ácido cítrico (0,3 M, 0,6 M y 0,9 M); la modificación química se realizó a temperatura de 60°C, durante 12 h, posterior a ello se secó la muestra a 100 °C durante 5 h, y se lavó con agua. El material biosorbente se caracterizó mediante: acidez y basicidad total, pH del punto de carga cero, análisis próximo y análisis infrarrojo. Se evaluó el desempeño de los materiales obtenidos en la remoción de Cr VI en soluciones acuosas sintéticas a través de la determinación de su comportamiento cinético y de las isothermas de adsorción a temperatura de 25 °C, pH de 2,0 y concentración inicial de Cr VI de 50 ppm; los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, mientras que los datos de isothermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich; los resultados cinéticos presentaron un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden, mientras que los datos de las isothermas de adsorción presentaron un mejor ajuste al modelo de Langmuir. La mayor capacidad de adsorción fue de 115,28 mg/g, al emplear el material con tamaño de partícula entre 0,25 y 0,45 mm, sin tratamiento con ácido cítrico; entre las muestras tratadas con ácido cítrico, la mayor capacidad de adsorción fue 105,15 mg/g, con el material de menor tamaño (0,125 a 0,150 mm), tratado con ácido cítrico 0,9 M. El análisis de varianza de los resultados obtenidos demostró que no hubo efecto significativo de las variables evaluadas sobre la capacidad de adsorción de Cr VI de las muestras obtenidas.

**Palabras clave:** biosorbente, Cr VI, cascarilla de cacao, ácido cítrico.

## ABSTRACT

*Materials were obtained from cocoa husk, using three particle sizes (0.125 to 0.150 mm, 0.155 to 0.25 mm and 0.25 to 0.45 mm) and three concentrations of citric acid (0.3 M, 0.25 mm), 6 M and 0.9 M); the chemical modification was carried out at a temperature of 60 ° C for 12 h, after which the sample was dried at 100 ° C for 5 h, and washed with water. The biosorbent material was characterized by: acidity and total basicity, pH of the zero charge point, proximal analysis and infrared analysis. The performance of the materials obtained in the removal of Cr VI in synthetic aqueous solutions was evaluated through the determination of its kinetic behavior and of the adsorption isotherms at a temperature of 25 ° C, pH of 2.0 and an initial concentration of Cr VI of 50 ppm; the data obtained were adjusted to the pseudo first and pseudo second order models, while the adsorption isotherm data were adjusted to the Langmuir and Freundlich models; the kinetic results presented a better adjustment to the pseudo second order model, while the data of the adsorption isotherms presented a better fit to the Langmuir model. The highest adsorption capacity was 115.28 mg / g, when the material with a particle size between 0.25 and 0.45 mm was used, without citric acid treatment; Among the samples treated with citric acid, the highest adsorption*

*capacity was 105.15 mg / g, with the smaller material (0.125 to 0.150 mm), treated with 0.9 M citric acid. Analysis of variance of the results obtained showed that there was no significant effect of the variables evaluated on the adsorption capacity of Cr VI of the samples obtained.*

**Keywords:** Biosorbent, Cr VI, cocoa husk, citric acid.

## 1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la modificación química de la cascarilla de cacao, sobre su desempeño en la bioadsorción de Cr(VI).

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener materiales adsorbentes mediante esterificación de cascarilla de cacao con ácido cítrico a diferentes concentraciones de ácido y tamaños de partícula del sólido.
- Caracterizar los materiales adsorbentes obtenidos mediante análisis próximo, FTIR, pH de punto de carga cero y grupos ácidos totales.
- Evaluar la remoción de Cr(VI) en soluciones acuosas sintéticas, empleando los adsorbentes obtenidos.

## 2. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es una de las problemáticas ambientales que más preocupación genera (TIEMPO, 2015; Castillo Sandra, 2011); de acuerdo con un estudio del DANE, cerca de 918.670 T/año de sustancias químicas son vertidas en las subzonas hídricas que alimentan al río Magdalena, que desemboca en el mar Caribe (IDEAM, 2014). Un grupo de contaminantes que genera gran impacto es el de los metales pesados, debido a que tienen persistencia ambiental y pueden inducir anomalías fisiológicas y genéticas sobre organismos; en el caso de los seres humanos la exposición a estos metales puede generar cáncer de pulmón o nasal, daños en las membranas nasales, perforación del tabique y asma, dermatitis, mutaciones incluso daños en hígado o riñón (Molina et al., 2010); entre éstos, el cromo es de alto interés en el contexto nacional, ya que su índice de contaminación para los periodos 2007-2013 fue de 12,25 mg/kg (IDEAM, 2014); la principal fuente de este contaminante es la quema de carbón y petróleo, la producción de acero, soldadura de acero inoxidable, manufactura de productos químicos y los residuos de curtiembres (Molina et al., 2010)

Ante esta problemática se han evaluado alternativas para la remoción de metales pesados como tratamientos físico químicos mediante intercambio iónico u ósmosis inversa, pero se trata de procesos de alto costo (Tejada et al., 2015); en lugar de ello, ha cobrado interés la remediación de aguas mediante biosorción, sobre biomasa residual, gracias a su disponibilidad, bajo costo, selectividad y posibilidad de regeneración del adsorbente (Espinosa et al., 2015).

Los materiales lignocelulósicos residuales son adsorbentes de gran abundancia y bajo costo, en los que sus características reductoras, junto con la presencia de lignina y de grupos funcionales, los hacen atractivos para la eliminación de metales pesados del agua mediante mecanismos de intercambio iónico (Dittert Ingrid et al., 2014). El material adsorbente puede interactuar con los iones de las especies metálicas, facilitando su remoción, a través de dos mecanismos: puede adsorber el componente mediante intercambio iónico, o puede propiciar la reducción del ión, reduciéndolo de Cr(VI) a Cr(III) (Mukhopadhyay et al., 2007).

Además, los diferentes materiales pueden ser tratados a través de diversas metodologías (El Nemr et al., 2008), para mejorar sus cualidades absorbentes, entre las cuales una de las más empleadas consiste en la modificación de la química superficial por tratamiento con agentes químicos de carácter ácido o básico. Los tratamientos con ácidos o bases son más económicos que otros tratamientos (Emine et al., 2006), y permiten modificar la química superficial, de manera que los grupos funcionales generados en la superficie del material, facilitan la adsorción de los iones de metales pesados disueltos en agua (Cui Haojie et al., 2011).

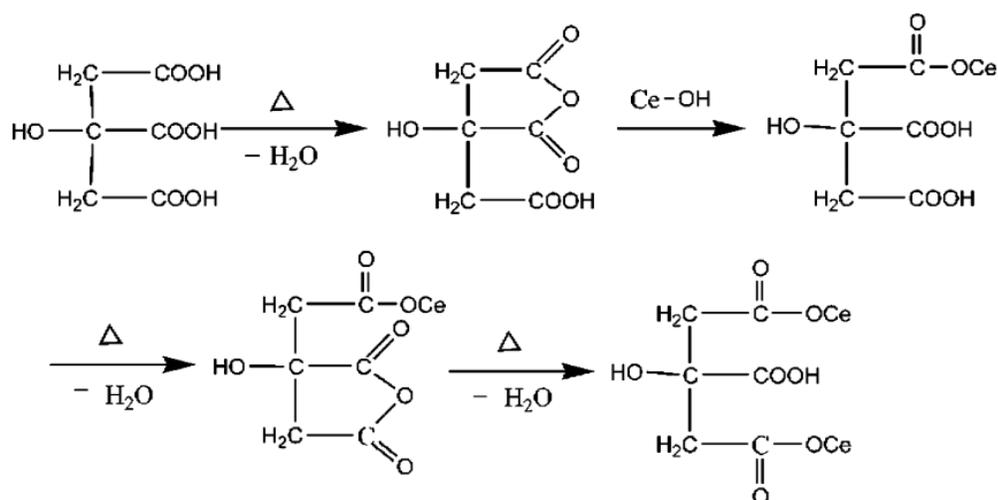
En el trabajo de Eggs y colaboradores (Eggs et al., 2012), se demostró que la cascarilla de arroz tratada con hidróxido de sodio logra disminuir la concentración de Cromo (VI) pero aumenta la de cromo III, señalando la predominancia de la reducción sobre la adsorción, mientras que con el tratamiento con ácido se observó que tanto el cromo VI como III disminuyeron, de manera que este tratamiento favorece tanto la reducción como la adsorción del metal pesado.

Entre los ácidos que han sido reportados para modificar la química superficial de materiales lignocelulósicos se encuentran: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y el ácido cítrico; éste último es de especial interés por cuanto se trata de un ácido orgánico que se encuentra ampliamente en la naturaleza, más amigable con el ambiente que los otros ácidos mencionados; además, Tejada y colaboradores (Tejada Tovar et al., 2015), compararon el efecto de tratamiento de bagazo de palma africana con ácido sulfúrico y cítrico, entre otros agentes, reportando un mejor desempeño del material modificado con ácido cítrico, en la remoción de Pb(II). Se ha reportado la modificación con ácido cítrico de materiales como residuo de café (Bustamante, 2011), bagazo de palma (Tejada et al., 2015), cáscara de ñame (Tejada Tovar et al., 2015), cáscara de avellana (Pehlivan., 2012), pulpa de papel (Pitsari et al., 2013) entre otros.

El ácido cítrico es un ácido tricarboxílico, que se puede presentar de forma anhidra o monohidrato (Muñoz et al., 2014); al calentarse, se deshidrata y forma un anhídrido que reacciona con los grupos hidroxilo de la celulosa del material precursor (Zhul et al., 2008), formando un enlace éster (Figura 1) y dando paso a la introducción de grupos carboxilos en el material (Bustamante Alcántara, 2011). En esta modificación, las estructuras de la celulosa y hemicelulosa permanecen sin romperse.

En la modificación de materiales lignocelulósicos, empleando ácido cítrico se han reportado diversas variables de operación a saber: material lignocelulósico de partida, concentración del ácido, relación ácido: sólido, temperatura y tiempo. La mayoría de los trabajos coinciden en que la concentración óptima de ácido cítrico es 0,6 M, ya que al utilizar esta concentración en el tratamiento de la muestra, se alcanza la máxima adsorción de cromo, gracias a que se forman mayores grupos carboxílicos; además, la temperatura de 60 °C es según Tejada Tovar y colaboradores (2015), la más adecuada. Se han utilizado relaciones entre ácido y sólido entre 200 ml:40 g y 210 ml:30 g; respecto del tiempo de contacto durante el tratamiento con ácido cítrico, los autores utilizan tiempos diversos que van desde 2 h (Tejada et al., 2015) hasta 24 h (Pehlivan et al., 2012).

Figura 1 .Modificación de la celulosa con ácido cítrico. Tomado de removal of Cr(vI) from aqueous solutions



fuentes (Pehlivan,2010)

Una de las biomásas residuales que se ha estudiado para biorremediación de metales es la cascarilla de cacao, subproducto del procesamiento de la almendra de cacao; este cultivo y sus materiales residuales, son de gran interés en el país dado su potencial para sustituir cultivos ilícitos en el marco del posconflicto (Galo Martín, 2017) (semana, 2016) , de manera que en el año 2016 se registró una producción de 56785 toneladas (Baquero, 2017), con un crecimiento del 3,6% (Suarez Sierra, 2017); se espera además que el crecimiento de la producción continúe, gracias al impulso de iniciativas como el proyecto entre Colfuturo y la Embajada Americana, que espera invertir 5 millones de dólares, para el mejoramiento del cultivo del cacao (MinAgricultura, 2016). En la actualidad cerca de 351 municipios son productores y en promedio se genera como subproducto un total de 6814 toneladas por año de cascarilla de cacao (Fedecacao, 2004).

Teniendo en cuenta la disponibilidad de la cascarilla de cacao, como residuo del procesamiento industrial del cacao para la producción de chocolate, y la problemática asociada a la contaminación por cromo, el presente trabajo busca evaluar el uso de la cascarilla de cacao modificada con ácido cítrico, como adsorbente para la remoción de Cromo (VI) en aguas sintéticas, lo que podría contribuir a sugerir una metodología alterna de remoción de cromo en aguas haciendo uso de este material residual.

### **3. METODOLOGÍA**

#### **2.1. Materiales y métodos**

##### **2.1.1. Adquisición de la cascarilla**

La cascarilla de cacao que se utilizó fue adquirida en la chocolatera El Triunfo S.A, especializada en la fabricación de dulces y confitería.

##### **2.1.2. Acondicionamiento de la cascarilla de cacao**

Se tomaron 6 kg de cascarilla de cacao y se le hicieron lavados con agua desionizada hasta alcanzar una concentración de carbono orgánico total de 0,2619 mg/l en el agua de lavado, que se considera agua sin impurezas de acuerdo a los estándares de EP Y USP (menor a 0,5 mg/l) (Rockville,2017); posteriormente, se

secó durante 24 horas a 60°C; se molió en un molino de palas marca RETSCH se tamizó en un equipo TYLER estándar, para obtener tamaños de partícula de 0,125 a 0,150 mm (Tamaño 1), 0,150 a 0,250 mm (Tamaño 2) y 0,250 a 0,450mm (Tamaño 3).

### 2.1.3. Caracterización de la materia prima

Para la caracterización del biomaterial se determinó el contenido de lignina, azúcares, cenizas y humedad utilizando el método directo descrito por las normas del laboratorio nacional de energía renovable de los Estados Unidos (NREL - National renewable energy laboratory - laboratory analytical procedure).

*2.1.4.1. Pretratamiento:* Se tomaron 10 gramos de muestra y se mantuvieron a 45 °C hasta peso constante (LAP NREL/TP-510-4260; Sluiter et al., 2005).

*2.1.4.2. Contenido de humedad:* se utilizó un analizador de infrarrojo de humedad METTLER TOLEDO, de acuerdo a las normas NREL, se programó a una temperatura de análisis de 105 °C y un punto final cuando la masa varía menos de 0,05% en un minuto. (LAP NREL/TP-510-4260; Sluiter et al., 2005).

*2.1.4.3. Contenido de cenizas:* para determinar el contenido de ceniza de acuerdo a la norma "(LAP)" Technical Report, NREL/TP-10-42622". Se tomaron 2 g de la muestra pretratada y se realizaron los siguientes tratamientos térmicos en una mufla:

1. Temperatura de 105 °C por 12 minutos.
2. Se elevó la temperatura desde 150 °C hasta 250 °C a velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto y se mantuvo durante 30 minutos.
3. Se elevó la temperatura desde 250°C hasta 575 °C a velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto y se mantuvo a la temperatura final durante 180 minutos.

Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador, registrándose la masa final.

*2.1.4.4. Sólidos extractivos:*

Para determinar el contenido de Sólidos extractivos se desarrolló la metodología propuesta por NREL/TP-510-42619 (Determination of Extractives in Biomass; Sluiter et al., 2008).

Se realizó un montaje tipo soxhlet, que consistió en pesar 10 g de la cascarilla pretratada cubriéndola en papel filtro, para mantener uniforme la extracción y así poder ingresar la cascarilla en el sifón del equipo. En un balón fondo plano de 500 ml se agregaron 250 ml de agua destilada el cual se unió al montaje soxhlet, para realizar reflujos a lo largo de 24 h. Transcurrido el tiempo se retiró el balón con los sólidos extractivos, llevándose al rotaevaporador. Finalmente se pesó el balón haciéndose una diferencia de pesos. Se repitió el mismo procedimiento anterior, pero empleando como solvente etanol absoluto.

$$ODW \text{ (Peso de la muestra)} = \frac{\text{Masa muestra seca} * \% \text{ Sólidos totales}}{100} \quad (1)$$

$$\% \text{ Extractivos} = \frac{(\text{Masa}_{\text{balón+muestra}} - \text{Masa}_{\text{Balón}}) * \text{Volumen}_{\text{total ODW muestra}}}{100} \quad (2)$$

#### 2.1.4.5. Determinación de lignina y polisacáridos (celulosa y hemicelulosa):

Se determinó la lignina y polisacáridos de la cascarilla de cacao empleando la metodología de Technical Report, NREL/TP- carbohidratos y lignina, inicialmente se pesaron 300 mg de biomasa y se agregó dentro un tubo ensayo con 3 ml ácido sulfúrico al 72 %, posteriormente se sometió a baño de maría a 30 °C durante 1 h, agitando cada 5 minutos, para una eficiente hidrólisis.

La muestra obtenida se introdujo al autoclave por 1 h a 121 °C, transcurrido el tiempo se filtró en una bomba de vacío; el filtrado se refrigeró para posterior análisis de azúcares y el sobrenadante se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro para realiza el análisis de % aire seco (AIR).

Después de realizar el análisis con el sobrenadante, el papel filtro se secó con los residuos de ácido a 105 °C durante 1 h, finalmente dejó enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador, para establecer la humedad y cenizas del material, determinando los residuos insolubles en la lignina.

$$\% \text{ AIR} = \frac{\text{Masa}_{\text{muestra seca } 105^{\circ}\text{C}} - \text{Masa}_{\text{crisol tarado}}}{\text{Masa de muestra}} \quad (3)$$

$$\% AIR = \frac{Masa_{muestra\ seca\ 105^{\circ}C} - Masa_{crisol\ tarado} - Masa_{crisol+muestra}}{Masa\ de\ muestra} \quad (4)$$

Para determinar la cantidad de lignina soluble en ácido se analizó el filtrado en el espectrofotómetro UV-Vis THERMO SCIENTIFIC EVOLUTION 300, a longitud de onda de 280 nm, obteniendo una absorbancia en el intervalo de 0,7 a 1,0, determinándose la cantidad de lignina a través de la expresión:

$$\% ASL = \frac{UBS_{ab} * Volumen\ filtrado * factor\ de\ disolución}{\epsilon * muestra\ ODW} \quad (5)$$

$UBS_{ab}$ : Promedio de absorbancia UV – vis para la muestra a 320 nm

Dilución: No se realizó ninguna disolución.

$\epsilon$ : Absorbancia de la biomasa en la longitud de onda específica (valor recomendado por NREL:  $25 - 308 \frac{g}{l}$ )

Para cuantificar azúcares se prepararon varias series de curvas de concentraciones estandarizadas por Technical Report, NREL/TP, y para su análisis se utilizó un HPLC ULTIMATE 3000 equipado con una columna: Aminex HPX87H con las siguientes condiciones:

- ✓ Fase Móvil: Ácido Sulfúrico 5mM.
- ✓ Flujo: 0.5 ml/min.
- ✓ Temperatura en Columna: 65°C.
- ✓ Detector: RID.
- ✓ Temperatura en detector: 35°C

Antes de realizar la lectura en el equipo, se adicionó carbonato de calcio sólido a la solución filtrada para lograr un pH entre 5-6, seguido se centrifugó la muestra para separar el exceso de carbonato de la solución filtrada. Finalmente, se tomó una alícuota de 500  $\mu$ l con 500 ml de agua destilada y se mezclaron.

Para determinar los azúcares se utilizaron las siguientes ecuaciones y se implementó un factor de disolución  $\frac{1}{2}$ :

$$\frac{g\ de\ azucar}{L} = \frac{Concentración}{Disolución} \quad (6)$$

### 2.1.5. Modificación química de la cascarilla de cacao

Para llevar a cabo la modificación química de la cascarilla de cacao, se siguió un diseño se realizaron tres réplicas por punto experimental , y una muestra control de cascarilla de cacao sin modificar (al tamaño de partícula del punto central), para un total de 15 muestras. La variable de respuesta fue la capacidad de adsorción de Cr(VI) de las muestras; los factores que se evaluaron fueron a la concentración de ácido cítrico (0.3, 0.6 y 0.9 M) y el tamaño de partícula de la cascarilla (Tamaño 1, Tamaño 2 y Tamaño 3); para cada uno de ellos se utilizaron valores bajo, intermedio (punto central) y alto. La Tabla 1. resume los experimentos que se realizaron.

Tabla 1. Diseño experimental

Orden estándar	Orden de corrida	Tamaño de partícula	Concentración de Ácido cítrico [mol/l]
1	5	Tamaño 2	Sin tratamiento
2	4	Tamaño 1	0,3
3	8	Tamaño 3	0,3
4	6	Tamaño 1	0,9
5	3	Tamaño 3	0,9
6	1	Tamaño 2	0,6
7	7	Tamaño 2	0,6
8	2	Tamaño 2	0,6

Tamaño 1: 0,125 a 0,150 mm, Tamaño 2: 0,150 a 0,25 mm mm, Tamaño 3: 0,25 a 0,45 mm

Para el tratamiento con ácido cítrico se pusieron en contacto 30 g de cascarilla de cacao con 250 ml de ácido cítrico con concentración de 0,3 M, 0,6 M o 0,9 M según la corrida realizada, el sistema se mantuvo a 60°C por un tiempo de 12 horas; la cascarilla obtenida se secó a 100°C hasta un peso constante y se realizaron lavados con agua destilada hasta alcanzar conductividad y pH del agua de lavado igual a la del agua utilizada. Por último, se filtró al vacío y se secó hasta peso constante, en un horno a temperatura de 60°C (Tejada Tovar, 2015).

## 2.1.6. Caracterización de la cascarilla

### 2.1.6.1. Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis se realizó en el laboratorio de instrumental, con el espectrofotómetro AGILENT TECHNOLOGY CARRY 630; se dispusieron 0,30 g de la muestra en el Cristal de diamante y se tomaron espectros mediante barridos en el intervalo de números de onda de 3800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  éstos fueron tomados antes y después de la adsorción (Manjeet et al., 2009).

### 2.1.6.3. Acidez y basicidad total

Para la determinación de la basicidad total, se dispusieron 0,5 g de la muestra en un recipiente de vidrio, se le agregaron 50 ml de HCl 0,1 M, Los recipientes fueron saturados con nitrógeno con el fin de eliminar dióxido de carbono y fueron sellados, se dejaron en agitación por 48 horas. Transcurrido el tiempo se filtró la muestra y se agregó nitrógeno, dejándose en agitación por 2 horas; se tomó una alícuota de 13 ml en cada muestra y se tituló con NaOH 0,1 M.

Para la cuantificación de los grupos ácidos totales se repite el proceso anterior, pero poniendo en contacto el adsorbente con solución de NaOH 0,1 M, y titulando la alícuota resultante con HCl 0,1 M.

Con un potenciómetro se evaluó el pH de las muestras durante todo el tiempo que duró la titulación (Briceño et al., 2007), y se tomó como punto final aquel en que se presenta la máxima pendiente en las curvas de pH en función del volumen de titulante añadido (Goertzen et al., 2010).

### 2.1.6.4. pH en el punto de carga cero

En un Erlenmeyer de vidrio con tapón de algodón, se realizó la ebullición de agua desionizada durante 20 minutos, para retirar el  $\text{CO}_2$  disuelto. El agua libre de  $\text{CO}_2$  se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el tapón de algodón se reemplazó inmediatamente. Se pesaron 0,5 g de la muestra a analizar, se llevaron a un Erlenmeyer de 25 ml con 10 ml de agua libre de  $\text{CO}_2$ . El Erlenmeyer fue sellado con un tapón de goma y se agitó constantemente durante 24 horas a 25 °C. Se midió el pH final de la solución, que corresponde al pH del punto de carga cero (Giraldo et al., 2008).

### 2.1.7. Cinética de adsorción

Se tomaron 0.5 g de cada muestra y se pusieron en contacto con 500 ml de la solución de Cr de 50 ppm, se realizó a una temperatura de 25°C, una agitación de 300 rpm y un pH de 2,0, se tomaron 5 ml de cada muestra por cada minuto durante los primeros 5 minutos y después cada muestra a los 5 minutos hasta completar 30 minutos, tomándose al finalizar 10 muestras, se filtraron con membranas de 0,45 mm, de cada muestra se tomaron 2 ml y se llevaron a un balón aforado de 10 ml, después de la disolución se llevaron a beakers de 100 ml donde se agregó el colorante y el ácido sulfúrico para asegurar un pH de 2,0. Para analizar el contenido de Cromo VI adsorbido por la cascarilla, se utilizó el espectrofotómetro Evolution™ 300 UV-Vis.

Los datos cinéticos se ajustaron a los modelos de pseudo primer (Ecuación 7) y pseudo segundo orden (Ecuación 9); para establecer los parámetros de los modelos se utilizaron las formas linealizadas respectivas (Ecuación 8) y (Ecuación 10):

Primer orden cinética:

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_f}{2,303}\right) * t \quad (8)$$

### Segundo Orden Cinética

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{t}{q_e} + k_2 * t \quad (10)$$

Donde:

$q_t \left(\frac{mg}{g}\right)$ : concentración de Cr VI sobre el adsorbente, a cualquier tiempo t.

$q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$ : concentración de Cr VI sobre el adsorbente, al alcanzar el equilibrio.

$k_1 (min^{-1})$ : constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden.

$k_2 \left(\frac{g}{mg \text{ min}}\right)$ : constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden.

### 2.1.8 Isotermas de adsorción

Se tomaron 0,025g, 0,050g, 0,075g, 0,1g, 0,125g, 0,150g y 0,175g aproximados de cada una de las muestras y se pusieron en contacto con 100 ml de solución de  $K_2Cr_2O_7$  a un pH de 2,0, temperatura de 25 °C y 200 rpm durante 30 minutos; se tomó una alícuota de 2 ml, se filtró con una membrana de filtración (abertura de poro de 0,45 mm) y se aforó hasta 10 ml con agua destilada, finalmente determinó la concentración de Cromo por método de colorimetría de 1,5 difenilcarbazida (Sierra, 2012).

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos de isoterma de Langmuir y de Freundlich. Las isotermas relacionan la concentración del metal adsorbido por el adsorbente y la concentración del metal permanente en la solución (Asgher et al., 2012), a una determinada temperatura (Febrianto et al., 2009). Sus formas linealizadas se presentan en las ecuaciones en (12) y (14), se utilizaron para ajustar los datos obtenidos.

El modelo de isoterma de Langmuir supone la adsorción en la monocapa, sobre un número finito de sitios localizados definidos, sin interacción lateral entre adsorbidos de moléculas y sitios adyacentes (Site, 2001); la ecuación (11) describe este modelo es:

$$q_e = \frac{bQ_0c_e}{1+bc_e} \quad (11)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{c_e}{Q_0} \quad (12)$$

Donde:  $C_e \left(\frac{mg}{L}\right)$ : es la concentración en equilibrio de Cr (VI) en solución.

$q_e \left(\frac{mg}{L}\right)$ : es la cantidad adsorbida en el equilibrio.

$Q_0 \left(\frac{mg}{g}\right)$ : es la capacidad de adsorción.

$b \left(\frac{L}{mg}\right)$ : es una constante relativa la afinidad de sitios de enlace con el adsorbato (Mahajan,2012).

El modelo de isoterma de Freundlich describe el comportamiento de adsorción para evidenciar el equilibrio, ésta puede describir el comportamiento de compuestos orgánicos e inorgánicos con un gran número de adsorbentes incluidos biosorbentes, (Foo et al., 2010). Las ecuaciones que describen este modelo se presentan a continuación (Mahajan,2012):

$$q_e = k_f c_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (13)$$

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(c_e) \quad (14)$$

Donde

$k_f$  indicador de capacidad de adsorción  $\left(\frac{L}{g}\right)$

$n$  (adimensional) indica el efecto de concentración en la capacidad de absorción, representa

### 2.1.9 Método de la 1,5-Difenilcarbazida para cuantificar Cr (VI)

La determinación de la concentración de Cr (VI) se realizó de acuerdo con la metodología reportado por Sierra (2012), basada en métodos normalizados de análisis de aguas residuales 3500-Cr B. APHA/WWA-WEF (2012), el procedimiento implica preparar soluciones patrón de cromo de 0 a 160 ppm, y una solución de difenilcarbazida al 0,5% en la cual se utilizaron 1,5 mg de difenilcarbazida y se disolvieron en 10 ml de acetona.

Para la determinación de cromo en la muestra fue necesario construir una curva de calibración a concentraciones de 0 a 2 ppm. Cada muestra se transfirió en un Erlenmeyer, se le adicionaron 0,5 ml de ácido sulfúrico (al 50 % p/p) y se agitó (pH=2), se añadió 1 ml de solución de difenilcarbazida, se agitó y dejó reposar de 5 a 10 minutos, finalmente se determinó la absorbancia a longitud de onda de 540 nm en un espectrofotómetro AGILENT TECHNOLOGY CARRY 630 (Sierra,2013).

### 2.2. Diseño experimental y análisis estadístico

El diseño experimental que se utilizó es un diseño factorial parcial en donde se evaluó como primer factor el tamaño de partícula, utilizando tres niveles: tamaño 1, tamaño 2, tamaño 3. El segundo factor utilizado fue la concentración de ácido cítrico, igualmente en tres niveles: 0,3 M, 0,6 M y 0,9 M, obteniendo un total de 5 muestras (cuatro puntos extremos y el punto central). Cada muestra se preparó por triplicado, obteniendo un total de 15 muestras modificadas, y 3 muestras sin modificar (tamaño 1, tamaño 2 y tamaño 3) para un total de 18 muestras.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Nomenclatura

La nomenclatura que se utiliza para denominar cada una de las muestras en las secciones siguientes, se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras de cascarilla de cacao

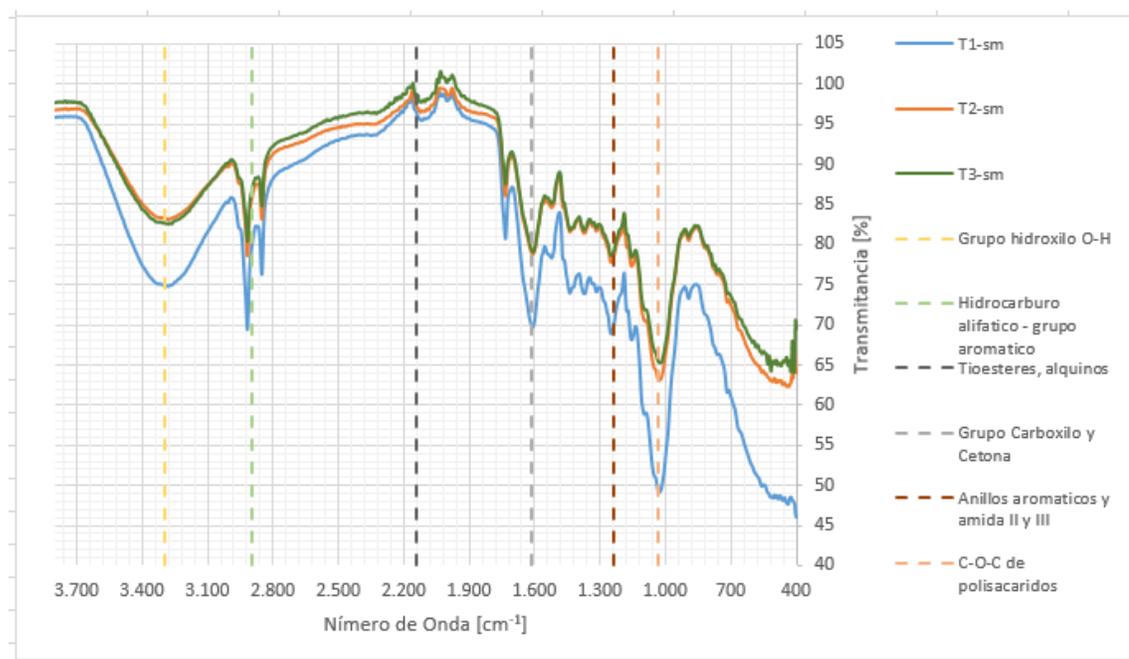
Característica del tratamiento	Denominación
Tamaño 1 (0,125 a 0,150 mm) - Sin tratamiento	T1-SM
Tamaño 2 (0,150 a 0,250 mm) - Sin tratamiento	T2-SM
Tamaño 3 (0,250 a 0,450 mm) - Sin tratamiento	T3-SM
Tamaño 1 – Concentración de ácido cítrico 1 (0,3 M)	T1-C1
Tamaño 1 - Concentración de ácido cítrico 3 (0,9 M)	T1-C3
Tamaño 2 - Concentración de ácido cítrico 2 (0,6 M)	T2-C2
Tamaño 3 - Concentración de ácido cítrico 1 (0,3 M)	T3-C1
Tamaño 3 - Concentración de ácido cítrico 3 (0,9 M)	T3-C3

### 4.1 Caracterización y propiedades de la cascarilla de cacao

#### 4.1.1 FTIR

La Figura 2 presenta el comportamiento de las muestras sin modificación a los tres tamaños de partícula evaluados; cómo se puede evidenciar, los espectros de las muestras de mayor tamaño de partícula, T2-SM y T3-SM, se superponen en casi todo el intervalo de números de onda, con una menor intensidad en comparación con la muestra de menor tamaño de partícula (T1-SM), lo que da a entender que al reducir el tamaño de partícula del material, se incrementa tanto el área superficial del material, como el número de grupos funcionales expuestos en su superficie, lo que podría mejorar su desempeño en la adsorción del Cr VI.

Figura 2. FTIR de las muestras sin modificación T1-SM, T2-SM y T3-SM



Los grupos funcionales presentes en la superficie de la cascarilla de cacao evidenciados mediante el FTIR se resumen en la tabla 3.

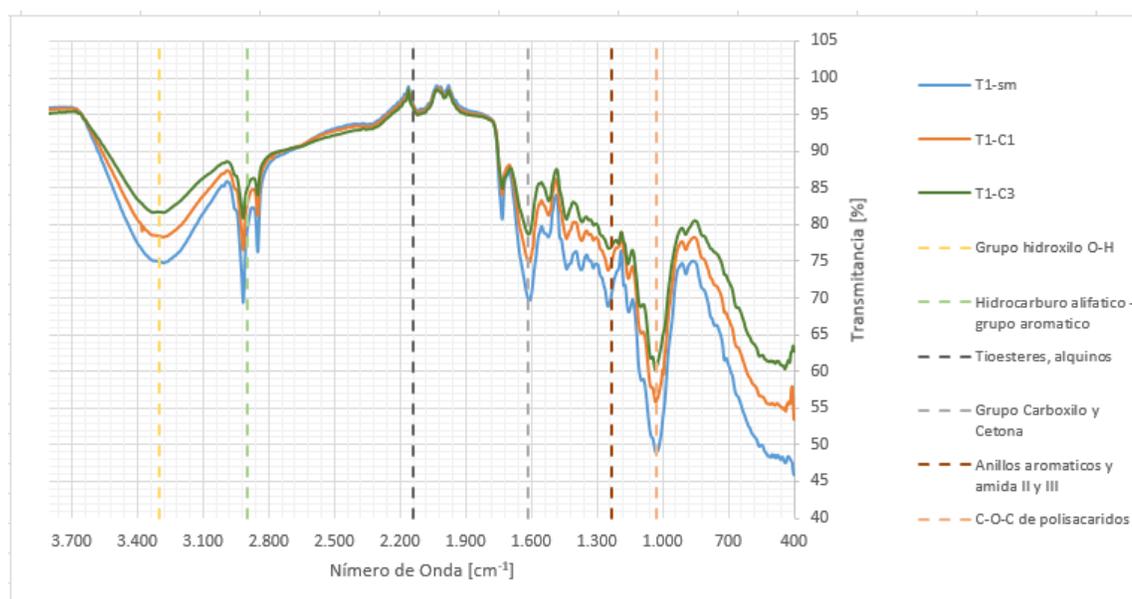
Tabla 3. Grupos funcionales presentes en la cascarilla de cacao

N° Longitud de onda	Tipo de vibración	Grupo funcional	Referencia
900-650	C-H	Aromáticos, amidas y aminas	Kyzas et al., 2016
1075-1020	C=S	Tioesteres, tioamidas	Weng et al., 2009
1275-1200	C-O-C	Éteres (aromático, olefinicos, alifáticos)	Saha et al., 1991
1700-1600	C=O	Ésteres, cetonas, amidas, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido	Moran et al., 2008
2140-2100	CC (triple enlace)	Tioesteres, tioamidas, alquinos	El-Nesr et al., 2013

2960-2750	C-H	Hidrocarburos alifáticos: Metilo, metileno, grupos metino	Dandan et al., 2008
3488-3175	O-H	Grupo hidroxilo	Iztapalapa et al., 2011

Los grupos funcionales que presentan mayor intensidad son los que se encuentran en  $3328\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la tensión del grupo hidroxilo O-H, característico de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Iztapalapa et al 2011), entre  $2923$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  se encuentran dos bandas un poco menos pronunciadas que son asignadas a la tensión del C-H de la celulosa y hemicelulosa (Dandan et al., 2008). Entre  $1719$  y  $1614\text{ cm}^{-1}$  se presenta la tensión de C=O del ácido carboxílico y cetonas no conjugadas que se presentan en la hemicelulosa (Moran, et la 2008; Weng, et la 2009). A número de longitud de onda de  $1520 - 1234\text{ cm}^{-1}$  se encuentra presente la banda de tensión de los anillos aromáticos C-C, amida II y amida III que son característicos de la lignina (Kyzas et la,. 2016) (El-Nesr, et la 2013). Grupos funcionales tales como alcanos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, anillos aromáticos, grupos amino y amida, se relacionan también con glicoproteínas y proteínas que hacen parte de la cascarilla de cacao (Dris Alami, et la 2010).

Figura 3. FTIR de la muestra del tamaño T1-SM, T1-C1 y T1-C3



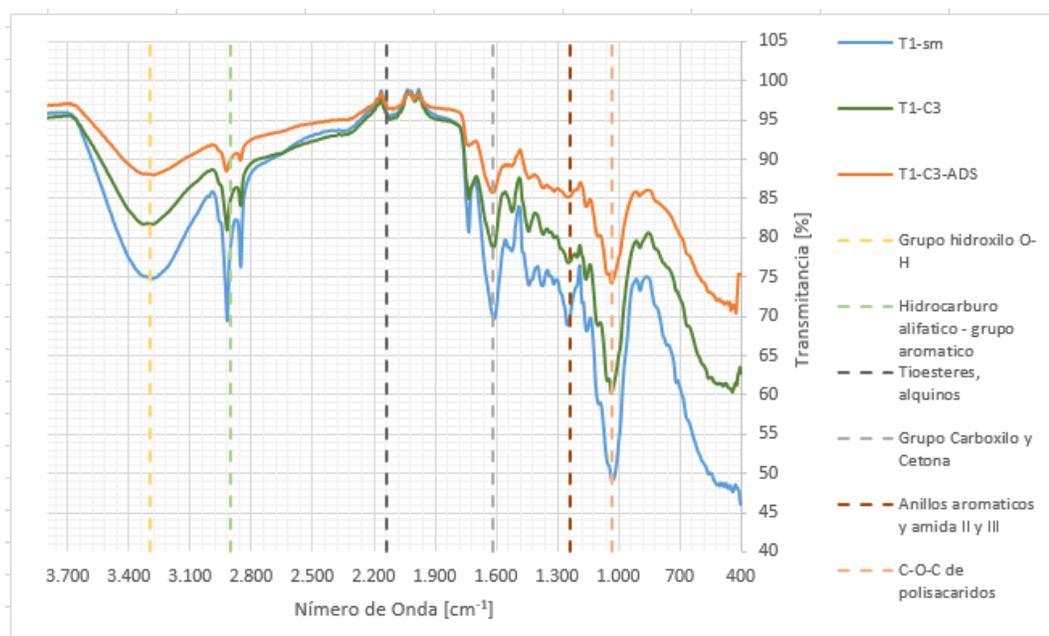
En la Figura 3. se compara el espectro de la muestra sin modificar (T1-SM) con los de las muestras obtenidas a partir del material de menor tamaño de partícula, a diferentes concentraciones de ácido cítrico (T1-C1, T1-C3); la mayor intensidad de las distintas señales se sigue observando en la muestra sin modificación, mientras que en las muestras tratadas con ácido cítrico hay una disminución de la intensidad de las señales asociadas con los distintos grupos funcionales, incluso se evidencia

esta misma disminución de la intensidad en el caso de los carboxilos (número de longitud de onda de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), a pesar de que se esperaba un incremento de su concentración al realizar el tratamiento con ácido cítrico.

Otros autores reportan este mismo comportamiento, de reducción de las señales correspondientes a grupos funcionales, al realizar el tratamiento de precursores lignocelulósicos con ácido cítrico (Agarwal et al., 2006); de acuerdo con Bustamante, los grupos funcionales de carácter básico presentes en estos materiales, como son las amidas que componen aproximadamente un 22% en peso de la cáscara de café (Bustamante Elena, 2011), son neutralizadas por el ácido cítrico disminuyendo la basicidad del material, lo que podría impedir un aumento en la señal de los grupos carboxilo. Otra de las causas para la reducción de la intensidad de los grupos funcionales, en especial el del grupo carboxilo, al utilizar un tiempo de reacción prolongado a una temperatura considerablemente alta, se pudo causar un alto grado de esterificación, propiciando la conversión del ácido carboxílico en anhídrido ubicándose como un grupo ácido sobrepuesto en el material lo que puede disminuir los sitios funcionales disponibles para la adsorción del Cr VI. Además, el contenido de lignina del material puede hacer que éste presente una alta densidad aparente, limitando el acceso del ácido cítrico a los grupos funcionales del precursor con los que podría reaccionar (McSweeney et al., 2006), provocando en consecuencia poca adhesión del ácido sobre el precursor, en especial para los materiales de mayor tamaño de partícula en los que hay menor área superficial y menor número de grupos funcionales expuestos.

En la figura 4, se comparan los espectros de la muestra de menor tamaño de partícula sin modificación (T1-SM), con los de la muestra del mismo tamaño de partícula, pero tratado con la máxima concentración de ácido cítrico (T1-C3) y la misma muestra tratada, pero luego de la adsorción de Cr VI (T1-C3-ADS).

Figura 4. FTIR de la muestra T1-C3 antes y después de la adsorción y sin modificación.



Después de la adsorción del Cr (VI), se puede observar que todas las bandas se siguen manteniendo pero con una reducción de su intensidad. En particular, Villón atribuye la reducción de la intensidad de la banda de  $3328\text{ cm}^{-1}$  a la interacción de los iones  $\text{HCrO}_4^-$  con los grupos hidroxilo, que al pH utilizado se encuentran protonados (Villon, 2011); al realizarse esta unión en el adsorbente se impide la vibración de estos grupos, lo que explica la disminución de la intensidad. Teniendo en cuenta la reducción de todas las señales del espectro al ocurrir la adsorción, se puede decir que ésta ocurre sobre los distintos grupos evidenciados en el material.

#### 4.1.2. Análisis próximo

La Tabla 4 presenta los resultados del análisis próximo realizado a la cascarilla de cacao.

Tabla 4. Análisis próximo del material precursor

CARACTERIZACIÓN DE CASCARILLA DE CACAO		
TIPO	Contenido establecido en este trabajo	Contenido reportado en literatura
Humedad total (%)	6.43	6,20 (Rossen,1998)
cenizas (%)	12.08	12 Serra, 1998)
ODW (total) (%)	5.83	--
Sólidos totales (%)	93.58	-

<b>Glucosa (g/l)</b>	0.86	-
<b>Xilosa (g/l)</b>	0.00	-
<b>Lignina (%)</b>	14.12	13,70 (Molina, 2018)
<b>Hemicelulosa (%)</b>	0.12	4,38 (Baena,2010)
<b>Celulosa (%)</b>	24.96	17,36 (Baena,2010)
<b>Azúcares totales (%)</b>	12.58	18,45 (Sanchez,2013)

Como se puede apreciar en la Tabla 4, los contenidos de humedad y cenizas establecidos para la cascarilla, concuerdan con la literatura, que reporta datos de humedad entre el 7,70% y 6,20% (Baena, et al., 2012; Rossend escola,1998) y contenido de cenizas del 12 % (Bonvehi Josep, 1998). La cantidad obtenida de lignina soluble en ácido es de 14,21% discrepando con los datos reportados de literatura y se debe a que la lignina depende del tiempo de maduración de las características propias de la biomasa en estudio (baena,2010; suarez,2017) por lo tanto la fluctuación en los datos. Tanto el contenido de hemicelulosa 0,12%, como de azúcares totales 12,58% presentes en la cascarilla de cacao tratada difieren con lo reportado por Baena (2010) y Sánchez (2013). El factor que pudo influir en estos resultados es una errónea hidrólisis debido al alto contenido de celulosa presente 24.96 % el cual no se fragmentó debidamente (ALEMAWOR,2009; Paz Fong,2008).

#### 4.1.3 Cuantificación de los grupos funcionales y pH de punto de carga cero

La Tabla 5 expone los resultados de pH del punto de carga cero y cuantificación de acidez y basicidad total de los distintos materiales obtenidos.

Tabla 5. Acidez, Basicidad total y pH de punto de carga cero de las muestras

<b>Adsorbente</b>	<b>pH</b>	<b>Basicidad total (mmol/g)</b>	<b>Acidez total (mmol/g)</b>
T1-SM	5,97	7,02	0,35
T2-SM	5,5	6,52	0,35
T3-SM	6	7,03	0,35
T1-C1	4,51 (± 0,21)	5,53 (± 0,36)	2,11 (± 0,94)
T1-C3	3,74 (± 0,47)	1,66 (± 1,71)	4,27 (± 0,97)
T2-C2	4,22 (± 0,15)	4,73 (± 2,23)	3,08 (± 0,19)
T3-C1	3,93 (± 0,44)	3,39 (± 1,92)	3,52 (± 0,76)
T3-C3	4,19 (± 0,66)	4,00 (± 2,86)	2,80 (± 1,31)

El pH del punto de carga cero de todas las muestras es inferior a 7, indicando que todos los materiales presentan carácter ácido; las muestras tratadas con ácido cítrico tienen valores de pH del punto de carga cero por debajo de 4,51, mientras que las muestras no tratadas tienen valores superiores a 5,50, indicando que al realizar el tratamiento con ácido cítrico se incrementó el carácter ácido de las muestras.

De otro lado, vale la pena resaltar que el contenido total de grupos ácidos aumenta de manera considerable al realizar el tratamiento con ácido cítrico, pasando de un valor de 0,35 mmol/g en la cascarilla de partida a un valor máximo de 4,27 mmol/g en la muestra de menor tamaño de partícula tratada con la concentración más alta de ácido cítrico (T1-C3), que es la que presenta el menor valor de pH del punto de carga cero. Mientras que en el caso de los grupos básicos ocurre lo contrario, es decir, su contenido disminuye al realizar el tratamiento con ácido cítrico, pasando de valores cercanos a 7 mmol/g a un valor mínimo de 1,66 en la muestra T1-C3; la disminución del carácter básico de la muestra al realizar el tratamiento con ácido cítrico concuerda con lo indicado por Bustamante (Bustamante, 2011) y puede atribuirse a la neutralización de grupos básicos tipo amida.

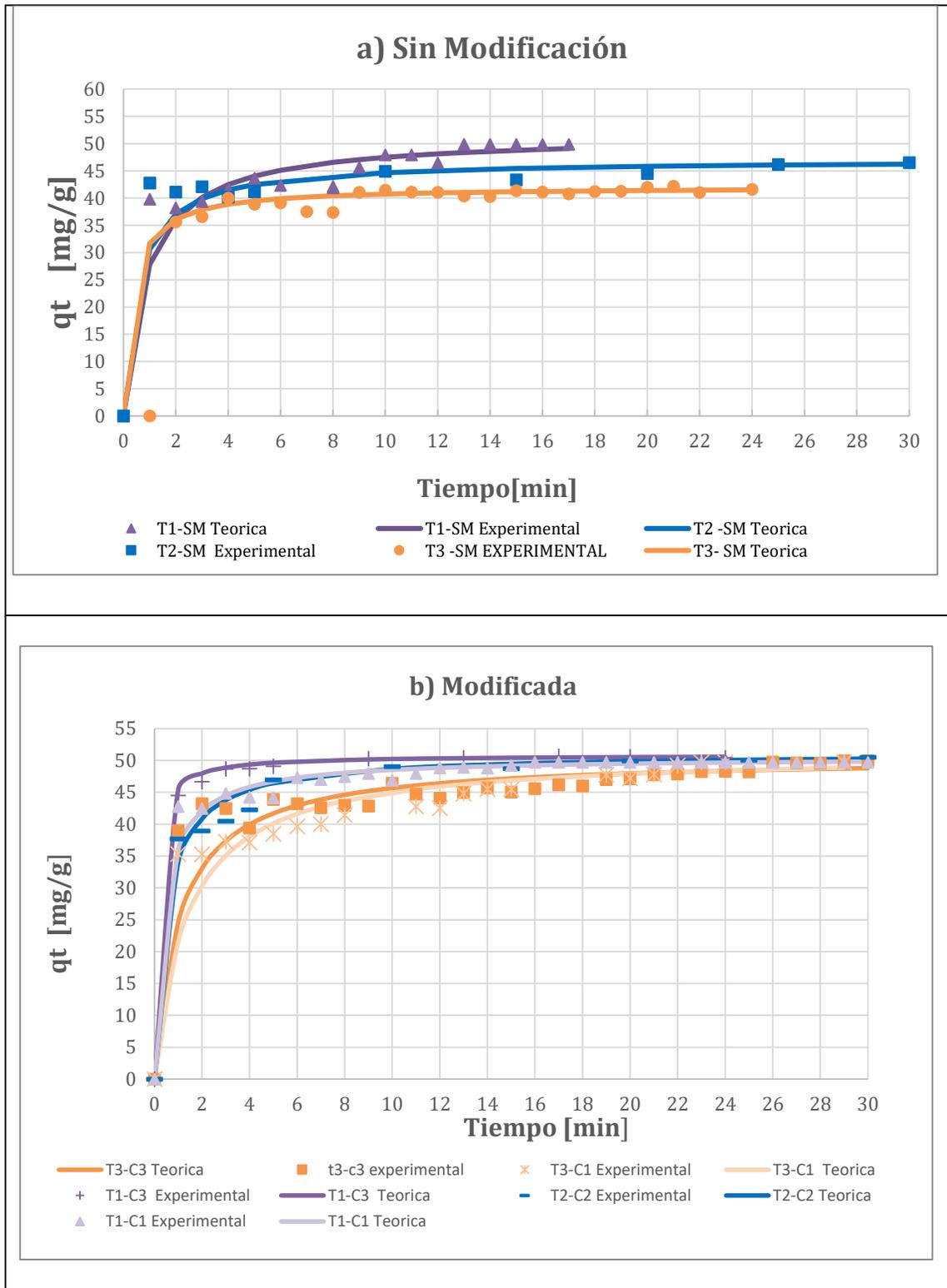
Se debe destacar que, de acuerdo con estos resultados, la muestra que presentó una modificación más pronunciada de su carácter ácido fue la T1-C3, gracias a que concentró la mayor cantidad de grupos ácidos y presentó el menor contenido de grupos básicos, así, el emplear un tamaño de partícula bajo y una concentración de ácido cítrico alta, propicia el incremento del carácter ácido de la cascarilla modificada.

#### 4.1.5 Cinética

Los resultados de los ensayos cinéticos con las diferentes muestras obtenidas, se presentan en la Gráfica 5. Se aprecia que la cantidad adsorbida ( $q_t$ ) incrementa a lo largo del tiempo, hasta alcanzar un valor constante en determinado tiempo según el material, que es el que se denomina cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ).



Figura 5. Comportamiento cinético de las muestras: a) Sin Modificación, b) Modificada



Tanto la biomasa modificada como la no modificada tienen una alta remoción del material entre 95 y 100 % del Cr (VI), con tiempos de equilibrio que no superan los 30 minutos. En el caso de las muestras que no fueron modificadas con ácido cítrico (Figura 5), se observa una mayor cantidad adsorbida en el equilibrio en la medida en que disminuye el tamaño de partícula, de manera tal que la muestra de menor tamaño alcanza una cantidad adsorbida en el equilibrio cercana a 49 mg de Cr(VI)/g, mientras que la muestra de mayor tamaño alcanza una cantidad adsorbida en el equilibrio cercana a 42 mg de Cr(VI)/g; este comportamiento se puede atribuir a la mayor área superficial del material de menor tamaño, así como a su mayor contenido de grupos superficiales que fue evidenciado mediante el análisis FTIR. Por su parte, las muestras modificadas (Figura 6b) presentan cantidades adsorbidas en el equilibrio entre 47 y 50 mg de Cr(VI)/g de acuerdo con los datos cinéticos.

Los datos cinéticos se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, obteniendo los parámetros y coeficientes de correlación que se resumen en la Tabla 6. En la mayoría de los casos el coeficiente de correlación establecido es mayor con el modelo cinético de pseudo segundo orden, presentando valores cercanos a uno, de manera similar a lo reportado por otros autores para la biosorción de Cr (VI) sobre otros bio-adsorbentes como cascarillas de tamarindo (Popuri,2007), *Rhizopus arrhizus* 2 (2010), coco modificado, la flor water lily (Elangovan,2008) y aserrín modificado (baral,200).

Tabla 6. Resultados de las muestras modelado cinético pseudo segundo y pseudo primer

Muestra	Pseudo-segundo orden			Pseudo-primer orden			% removido	q <sub>e</sub> experimental (mg/g)	desviación
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	R <sup>2</sup>			
<b>T1</b>	51,54	0,02	0,991	-23,56	0,00	0,36	100	49,8	
<b>T2</b>	47,05	0,04	0,998	1,04	-0,03	0,06	96,5	46,6	
<b>T3</b>	42,08	0,07	0,999	-23,56	0,00	0,49	94,7	41,7	4,56
<b>T1-C1</b>	47,03	0,05	0,999	1,03	0,00	0,62	98,5	49,7	1,24
<b>T1-C3</b>	49,70	0,16	0,999	5,15	0,44	0,43	100	50,1	0,17
<b>T2-C2</b>	50,52	0,04	0,994	7,62	0,00	0,66	100	50,5	0,55
<b>T3-C1</b>	48,98	0,01	0,992	1,38	-0,001	0,64	97,7	49,9	1,68
<b>T3-C3</b>	49,43	0,02	0,997	1,05	0,00	0,92	96,0	47,9	2,16

Los modelos permiten determinar la capacidad máxima de equilibrio y sus constantes determinan la velocidad de adsorción, una constante cinética alta implica una remoción más rápida del ion metálico de la solución (Navarro 2014); de acuerdo con las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden (Tabla 6), en el caso de los materiales no modificados, al aumentar el tamaño de partícula, aumenta la velocidad con la que se alcanza el equilibrio; en cambio, en los materiales

modificados no se guarda esta misma tendencia de la velocidad, así, el material con mayor constante cinética fue el T1-C3, seguido por las muestras T1-C1 y T2-C2, siendo las de mayor tamaño de partícula las que presentan las velocidades más bajas T3-C3 y T3-C1.

En comparación en otras constantes reportadas en literatura, 0,0000463 ( g/mg min) maleza (*Parvathi, 2007*), 0,00157 ( g/mg min) *Lyngbya putealis* (alga)(*Dahiya,2008*), 0,0053 *Rhizopus arrhizus* (alga) (*Y. Sag.,2002*) , 0.0436 ( g/mg min), material desecho agricultura (*Schiewer,2008*) , la rapidez de adsorción de la cascarilla de cacao modificada T3-C1, lo hace un adsorbente eficiente en comparación a la cascarilla no modificada.

Respecto a los valores de cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ) existe una alta semejanza entre los datos teóricos del modelo de pseudo segundo orden con los datos experimentales, lo que sugiere una alta confiabilidad de este modelo en el ajuste de los datos obtenidos.

A través de un análisis ANOVA de la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ), tabla 7, se evidenció que no hay un efecto significativo (Valor  $p < 0.05$ ) de las variables estudiadas, sobre dicha cantidad; este hecho se debe que los datos reportado se obtuvieron a partir del promedio de datos obtenidos de tres modificación realizadas al material con las mismas condiciones ,esto puede hacer que los datos presenten variaciones tanto por el método de determinación cinética como por el método de obtención del material.

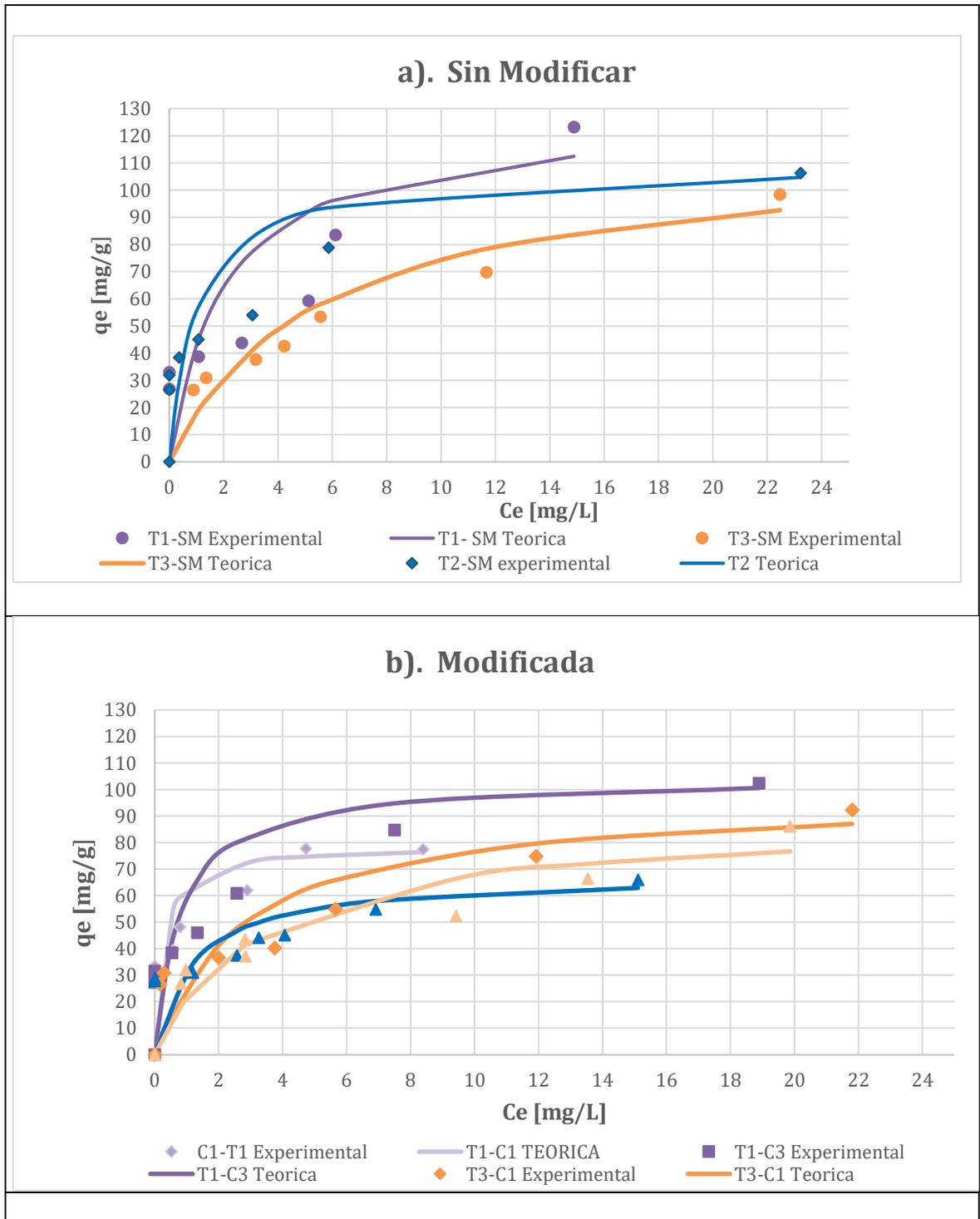
Tabla 7. Análisis de varianza de  $Q_0$

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>					
A:concentracion	21,0461	3	7,01537	1,45	0,2774
B:tamaño	6,81001	2	3,405	0,70	0,5141
RESIDUOS	58,0694	12	4,83912		
TOTAL (CORREGIDO)	80,5707	17			

#### 4.1.6 Isotermas

Los resultados de las isotermas con las diferentes muestras obtenidas, se presentan en la figura 6.

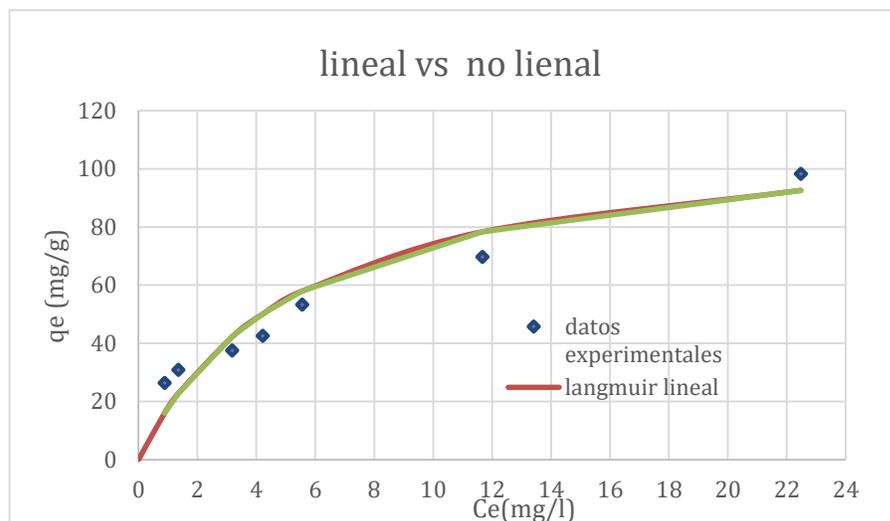
Figura 6. Isoterma de langmuir: a). Sin Modificar, b). Modificada



Los datos se ajustaron al modelo Langmuir se obtuvieron  $R^2$  entre 94-100 %, con  $Q_0$  de remoción entre valores de 109,11- 115,227 (mg/g) para no modificado, y para biomasa modificadas con ácido cítrico entre 65,285-105147 (mg/g), se puede observar un disminución en adsorción, esto se debe a la neutralización de grupos ácidos disponibles, disminuyendo los sitios activos para realizar la adsorción, algunos autores también ha informado una disminución en absorción de metales pesados después del tratamiento con ácidos orgánicos algunos de las masas reportadas son rosa bourbonia (qaisar,2012),trigo (kaya,2014), y lo atribuyen al colapso de sitios activo de la unión a metales por ácidos orgánicos, aunque algunas modificación con ácido cítrico como biomasa como cáscara de nuez, piña (Pehlivan,2010), cáscara de soya (marshall,1998), han mejorada su estructura.

A pesar del ajuste, se puede observar desviaciones cóncavas en gráficos de langmuir, el comportamiento que presenta indica que dentro de la adsorción hay más de un medio de remoción, se atribuye a la reducción del Cr (VI) a Cr(III), debido al pH 2 la forma predominante del anión es  $H_2CrO_4^-$  (Srivastava, Agrawal, y Mondal 2015), éste se une con grupos superficiales de carga positiva, haciendo la reducción de Cr(VI) a Cr(III), gracias a electrones adyacentes, liberando  $Cr^{+3}$ , que finalmente se intercambia por cargas positivas en la superficie del biomaterial (Dakiky et al. 2002). Aunque algunos autores reportan discrepancias entre el modelo lineal y no lineal, para el caso de la cascarrilla de cacao la discrepancia solo es del 4%: como se observa en la figura 7.

Figura 7. Isoterma de langmuir lineal vs no lineal de la muestra T3-C1



Para modelo Freundlich correlación entre 0,88 y 0,95, ocurre para biosorción de biomasa y Cr VI debido naturaleza material absorbente y múltiples sitios activos, lo cual da un complejo enlace, e interacciones (Febrianto ,2009). Aunque la constante RL indica que el material tiene naturaleza de absorción favorable.

Tabla 8. Resultados de las muestras modificadas y sin modificar con Langmuir y Freundlich

MODELO LANGMUIR						MODELO FREUNDLICH				
SIN MODIFICAR						SIN MODIFICAR				
Muestra	Qo(mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub> (l/mg)	RL	1/n	n	k <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Desviación
T1-SM	114,27	1,43	0,89	65,11	0,00012	0,38	2,65	3,65	0,890	
T2-SM	109,11	1,02	0,98	111,62	0,00018	0,38	2,63	3,55	0,882	
T3-SM	115,23	0,18	0,94	21,00	0,00095	0,40	2,48	26,10	0,976	9,16
MODIFICADA						MODIFICADA				
T1-C1	78,75	3,87	0,97	304,75	0,00007	0,36	2,97	29,15	0,8	8,44
T1-C3	105,15	0,70	0,97	74,16	0,00038	0,37	2,74	34,10	0,9	28,36
T2-C2	72,18	0,93	0,94	66,33	0,00032	0,29	4,27	31,49	0,8	25,52
T3-C1	76,14	1,81	0,94	97,80	0,00041	0,24	4,72	32,13	0,8	25,62
T3-C1	65,83	0,97	0,94	56,22	0,00043	0,25	4,10	29,04	0,9	19,55

Se realizó análisis ANOVA a través del software STATGRAPHICS , el valor p para concentración fue de 0,1564 y tamaño 0,5082 por lo tanto no se encontró influencia significativa de ninguno de los factores experimentales evaluados sobre la capacidad de adsorción de las muestras obtenidas;

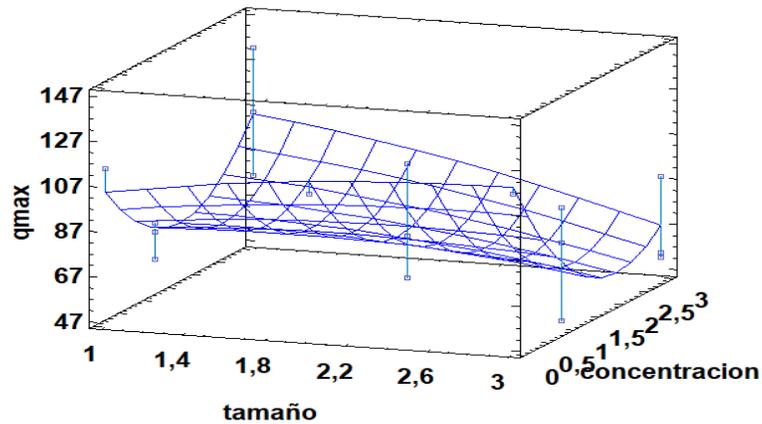
Tabla 9. Análisis de varianza de qmax

**Análisis de Varianza para qmax - Suma de Cuadrados Tipo III**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>					
A:concentracion	3506,0	3	1168,67	2,08	0,1564
B:tamaño	805,26	2	402,63	0,72	0,5082
RESIDUOS	6743,37	12	561,947		
TOTAL (CORREGIDO)	11068,9	17			

Como se puede observar en la figura 8, debido entre la modificaciones no se encuentra una respuesta significativa, la curva de superficie estimada solo tiene una  $R_2$  del 50% debido a la similitud entre las variable, aunque la superficie de respuesta da un máximo en un tamaño está por debajo 0,125 mm con una modificación de 0.9 M con  $Q_0$  de 118,64 mg/g.

Figura 8. Superficie de respuesta



Aunque no se tenga una significancia estadística, se puede sugerir la mejor repuesta ante la modificación se tiene menor tamaño y concentración más alta, para obtener un mejor resultado en la adsorción se deberá analizar el reforzamiento de los enlaces esteres durante la modificación del material. La cascarilla cacao sin modificar es buena adsorben del Cr VI, como se observa en tabla 9, en comparación con otras biomazas modificadas y en contacto con Cr VI.

Figura 9. Variabilidad de datos experimentales

Figura 10. Variabilidad de datos experimentales

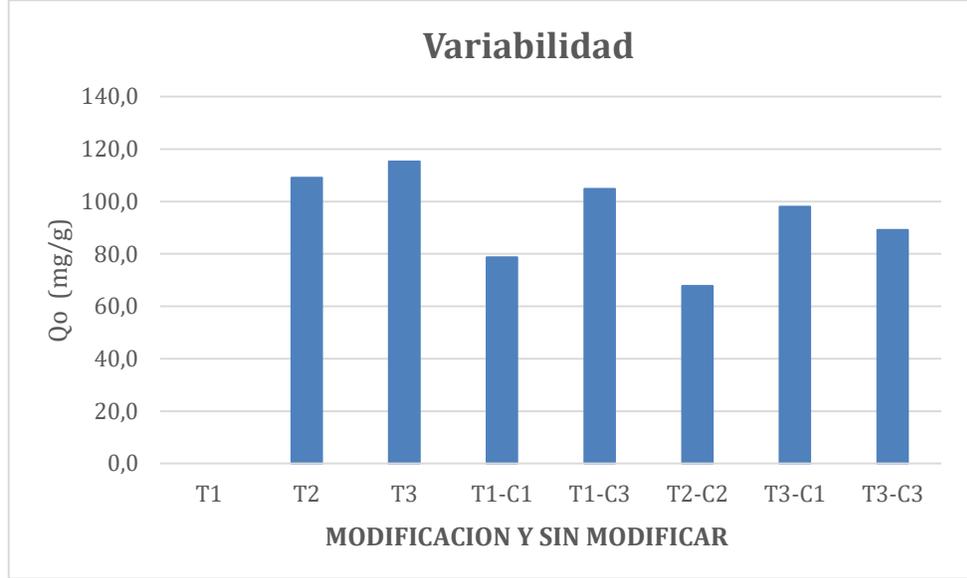


Figura 11.Comparación con la literatura

Biomasa	Ph	Temperatur a	KL	Qo(mg/g )	R <sub>2</sub>
<i>Rhizopusarrhizus</i>	1, 3	30	0,331	23,92	0,96 5
<i>Semilla tamarindo</i>	2	29	16023,07	0,098	0,93 8
<i>madera</i>	2	30	7,15E-03	41,15	
<i>live cake</i>	2	30	4,70 × 10-3	33,44	
<i>aserrin</i>	2	30	9,15 × 10-3	15,28	
<i>pino</i>	2	30	5,44 × 10-3	21,5	
<i>almond</i>	2	30	5,46 × 10-3	10,62	
<i>coal</i>	2	30	6,13 × 10-3	6,78	
<i>cactus</i>	2	30	11,50 × 10- 3	7,08	
<i>casaca de tamarindo</i>	3		0,05	74,62	0,99
<i>casaca bengal</i>	2		0,009	91,64	0,99 5
<i>gbya putealis</i>	3	25	0,104	105,3	0,9
<i>cacao husk(estudio)</i>	2	25	75,1	115,2	0,99

## 5. CONCLUSIONES

Por medio de la caracterización química del material, se evidencio que posee características ácidas en su superficie. Dejando claro que la concentración de sitios ácidos es más grande que la de los sitios básicos lo que permite que el  $\text{Cr}^{+6}$  se fije sobre la superficie de la cascarilla de cacao.

El espectro FTIR denota la presencia de grupos funcionales que potencializan la capacidad de la cascarilla de cacao para la remoción de  $\text{Cr}^{+6}$  presentes en solución.

El equilibrio del proceso se puede describir por medio del modelo de isoterma propuesto por Langmuir, la máxima capacidad de adsorción fue de  $115,22 \text{ mg g}^{-1}$  con coeficiente de correlación de (0,94).

La muestra T1-C3 que era la de menor tamaño de partícula ( ) y mayor concentración de ácido cítrico (0,9 M), al igual que todas las muestras esta presentó una disminución en la intensidad de la banda en el FTIR después de la modificación y una disminución mayor después de la adsorción, esta es la muestra con mayor acidez total  $4,27 \text{ mol/g}$  y un pH de 3,74 demostrando que aunque en el FTIR no se evidencia aumento del grupo carboxilo, en las demás caracterizaciones si hay muestra de acidez y de modificación química superficial

La cascarilla de cacao sin modificar removió más cantidad de  $\text{Cr}^{6+}$  ya que era la muestra con mayor cantidad de sitios activos, aunque en la velocidad de remoción obtuvo mejor rendimiento las muestras modificadas con una remoción de  $\text{Cr VI}$  considerable.

En la muestra con menor tamaño de partícula y mayor concentración de ácido cítrico se presentó la mayor capacidad de adsorción junto con la velocidad de remoción de Cromo VI

## RECOMENDACIONES

Realizar la modificación cambiando el tiempo de contacto entre el ácido y la cascarilla de cacao con el fin de determinar cuál tiempo garantiza la modificación y la muestra de grupos carboxilo en el FTIR.

Evaluar el proceso de adsorción para un tamaño de partícula menor y una concentración de ácido cítrico mayor al empleado en los ensayos realizados en este proyecto.

Desarrollar con mayor rigurosidad el proceso de sellado del ácido cítrico con la cascarilla de cacao, ya que al no dejar evaporar el ácido sobrante en la modificación no se está reafirmando la esterificación.

Realizar estudios para evaluar la biodegradabilidad del material con el fin de establecer el tiempo de vida útil del mismo y el número de ciclos para los cuales el material puede ser empleado.

Realizar estudios que permitan evaluar la posibilidad de recuperar el Cr VI adherido en la cascarilla de cacao después de ser retenido en el proceso de adsorción y así mismo investigar los mecanismos para la disposición final del residuo.

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

### **AGRADECIMIENTO**

Principalmente agradecemos a nuestras familias por el apoyo brindado durante el transcurso de la carrera. Este logro también les pertenece.

Agradecemos a la Ingeniera Laura Rosa Conde por hacer posible la elaboración de este proyecto, por la ayuda brindada en la formación de nosotras como profesionales íntegras, por solventar el proyecto, por dedicarnos tiempo y por la confianza depositada.

A la Universidad Jorge Tadeo Lozano y funcionarios tanto administrativos como de laboratorios, por habernos brindado las herramientas necesarias para cumplir con los objetivos del trabajo de grado y por colaborarnos en las distintas actividades.

A todas y cada una de las personas que de alguna u otra manera contribuyeron a que lográramos este objetivo, que nos permitió crecer intelectualmente y como seres humanos.

## **5. BIBLIOGRAFÍA**

Alemawor, F., Dzogbefia, V., Oddoye, E., & Oldham, J. (2002). Effect of *Pleurotus ostreatus* fermentation on cocoa pod husk composition: Influence of fermentation period and Mn<sup>2+</sup> supplementation on the fermentation process. *African Journal of Biotechnology*, 8(9). Retrieved from <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/60454/48683>

A. E. Navarro, H. Musaev, and K. Serran°, "Adsorption Kinetics of Cobalt (II) Ions onto Alginate Beads from Aqueous Solutions", *J. Earth Sci. Clim. Change*, vol. 5, n°. 223, pp. 2, 2014. Doi: [10.4172/2157-7617.1000223]

Asgher M, Bhatti HN (2012) Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol.*

Agarwal, G. S., Bhuptawat, H. K., & Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technology*, 97(7), 949–956.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.04.030>

Baena, L. M., & Garcia, N. A. (2012). *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DIETARIA A PARTIR CASCARILLA DE LAS SEMILLAS TOSTADAS DE Theobroma cacao L. DE LA INDUSTRIA CHOCOLATERA COLOMBIANA*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA. Retrieved from <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/3036/66392B139.pdf>

Baquero López Eduard. (2017, marzo 21). Colombia está orgullosa del sector cacaoero y de sus cacao cultores. *Dinero*. Recuperado a partir de <http://www.dinero.com/economia/articulo/colombia-esta-orgullosa-del-sector-cacaoero-eduard-baquero/243100>

Bustamante Alcántara, E. (2011). *ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE*. Universidad Autónoma de nuevo Leon. Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/2323/1/1080223849.pdf>

Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 613–622. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.10.071>

Briceño, N. O., Guzmán, M. Y., & Díaz, J. de J. (2007). SURFACE GROUPS ON CARBONACEOUS MATERIALS.CHARACTERIZATION BY DIFFERENT TECHNIQUES. *Revista Colombiana de Química*, 36(1), 121–130. Retrieved from [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S012028042007000100009&lng=en&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S012028042007000100009&lng=en&nrm=iso&tlng=es)

Castillo Sandra. (2011). El país se está quedando sin agua | ELESPECTADOR.COM. Recuperado el 4 de noviembre de 2017, a partir de <https://www.elespectador.com/vivir/el-pais-se-esta-quedando-sin-agua-articulo-258295>

C. Namasivayam, M.V. Sureshkumar, Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coirpith as biosorbent, *Bioresource Technology* 99 (2008) 2218–2225

COULSON, J.M. y RICHARDSON, J.F. Chapter 17, Adsorption. En: *Chemical Engineering*. 5 ed. Butterworth Heinemann. 2002. p. 970- 1052.

Cui Haojie, Fu Minglai, Yu Shen, K. W. M. (2011). Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1625–1631. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.12.050>

Dakiky, M., Khami, A., Manassra, A., Mereb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using lowcost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research* 6 (4), 533–540.

Dandan L.; Cao Q. y Cao X. Removal of Pb (II) using the modified lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.*, 166(1), 239-47 (2008).

Dittert Ingrid, Brandão Heloisa de Lima, Pina Frederico, da Silva Eduardo AB, de Souza Selene MA Guelli, de Souza Antônio Augusto U., Botelho Cidália MS, Boaventura Rui AR, V. V. J. (2014). Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr(VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae. *Chemical Engineering Journal*, 237, 443–454. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.10.051>

Driss Alami, S. Ben Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos, Universidad de Granada, 2010, p. 251.

Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N., & García, M. del C. (2012). Adsorción De Cromo Hexavalente En La Cáscara De Arroz Modificada Químicamente. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(3), 141–151.

El Nemr Ahmed, Khaled Azza, Abdelwahab Ola, E.-S. A. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 263–275. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.06.091>

El-Nesr, E.; Raafat, A.; Nasef, S.; Soliman, E.; Hegazy, E. Chitin and chitosan extracted from irradiated and non-irradiated shrimp wastes (Comparative analysis study). *Arab Journal of Nuclear Science and Applications* 2013, 46, 53–66

Espinosa, G. S., & Mera, G. A. (2015). Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño, 1–94.

Emine Malkoc, Yasar Nuhoglu, M. D. (2006). Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 142–151. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.051>

Farooq U, Konzinski JA, Khan MA, Athar M (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review of recent literature. *Bioresour Technol* 101:5043–5053

Fedecacao, F. N. D. C. (2004). El beneficio y características físico químicas del cacao (*Theobroma cacao* L.). Recuperado a partir de <http://www.fedecacao.com.co/site/index.php/1pub-publicaciones>

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 616–645. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.042>

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.09.013>

Galo Martín, M. A. (2017, abril 17). Colombia: Chocolate que derrota la coca | Planeta Futuro | EL PAÍS. EL PAÍS. Recuperado a partir de [https://elpais.com/elpais/2017/04/12/planeta\\_futuro/1492006937\\_546718.html](https://elpais.com/elpais/2017/04/12/planeta_futuro/1492006937_546718.html)

Giraldo-Gutiérrez, L., & Moreno-Piraja, J. C. (2008). Pb ( II ) and Cr ( VI ) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 278–284. doi:10.1016/j.jaap.2007.12.007

Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, F. Seyedejn-Azad, Equilibrium isotherm studies for the adsorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 217–229

Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., and Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4):1252–1261.

IDEAM. (2014). Estudio Nacional del Agua. Estudio Nacional del Agua 2014.

Iztapalapa., G. I., Valadez-González, A., Veleza, L., & Andreeva, A. (2011). *Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. Revista mexicana de ingeniería química* (Vol. 10). UAM, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Retrieved from [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1665-27382011000200013](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382011000200013)

Manjeet Bansal, Umesh Garg, Diwan Singh, & V.K. Garg. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 312–320. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.05.037>

MinAgricultura. (2016), Estados Unidos es un aliado en el propósito de sembrar la paz en el campo: Recuperado el 5 de noviembre de 2017 <https://www.minagricultura.gov.co/noticias/Paginas/Estados-Unidos-aliado-sembrar-la-paz-en-el-campo.aspx>

Morán, J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisalcaracterización. In 2° Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales; Mar del Plata, 2008; pp. 1–6.

Molina, P., Aguilar, N., & Cordovez, P. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular*, 8(1), 77–88. <https://doi.org/10.19052/SV.831>

Mukhopadhyay Biswajit, Sundquist Jon, J. S. R. (2007). Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). *Journal of Environmental Management*, 82(1), 66–76. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2005.12.005>

Moreno Marengo Astrid Roxanna. (2013). ESTUDIO DE DIFERENTES BIOADSORBENTES COMO POSIBLES RETENEDORES DE FOSFATOS EN AGUAS

Universidad Nacional de Colombia. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/42905/1/52978683.2013.pdf>

Muñoz-Villa, A., Sáenz-Galindo, A., López-López, L., Cantú-Sifuentes, L., & Barajas-Bermúdez, L. (2014). Citric Acid: Interesting Compound. *AQM Acta Química Mexicana*, 6(12), 1–6. Retrieved from <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No.12/4.pdf>

McSweeny, J. D., Rowell, R. M., & Soo-Hong Min. (2006). Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion: Sistema de Bibliotecas - Mega Buscador. Retrieved from <http://eds.a.ebscohost.com.ezproxy.utadeo.edu.co:2048/eds/detail/detail?vid=2&sid=8c699d64-7a7e-4c68-8b25-7861b1521d1b%40sessionmgr103&bdata=Jmxhbm9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGI2ZSZZy29wZT1zaXRl#AN=22347468&db=eih>

Navarrete Camilo, F. Caracterización estructural de fibras de lyocell y su comportamiento frente a procesos de degradación, Universidad Politénica de Cataluña, 2002, pp. 51–80.

Oliveira Waleska E., Franca Adriana S., Oliveira Leandro S., & Rocha Sonia D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1073–1081. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.085>

Pehlivan, E., & Altun, T. (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1–2), 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.071>

Orvig C, Saha B. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010;254:2959–72

paz fong, f. j. (2008). *determinación de la composición química de la madera obtenida del primer clareo en árboles de melina (gmelina arborea roxb.), de una plantación proveniente del departamento de izabal*. universidad de san carlos de guatemala . retrieved from [http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08\\_1090\\_Q.pdf](http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1090_Q.pdf)

K. Parvathi, R. Nagendran, Biosorption of chromium from effluent generated in chrome-electroplating unit using *Saccharomyces cerevisiae*, separation, *Science and Technology* 42 (2007) 625–638

Pitsari, S., Tsoufakis, E., & Loizidou, M. (2013). Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid. *Chemical Engineering Journal*, 223, 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.105>

Proaños, J., & Castro, P. (2014). Evaluación de la producción de ácido láctico a partir de cascarilla de arroz por *Lactobacillus delbrueckii*, 4(1), 33–39.

Saha, S.; Das, B.; Ray, P.; Pandey, S.; Goswami, K. Infrared spectra of raw and chemically modified pineapple leaf fiber (*Annanus comosus*). *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 43, 1885–1890.

S.S. Baral, S.N. Das, P. Rath, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochemical Engineering Journal* 31 (2006) 216–222.

Semana. (2016, diciembre 21). Vichada y los frutos de cambiar coca por cacao. semana sostenible. Recuperado a partir de <http://sostenibilidad.semana.com/medio-ambiente/articulo/vichada-y-los-frutos-de-cambiar-coca-por-cacao/36733>

Site, A. D. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.464.5823&rep=rep1&type=pdf>

Suarez Sierra, F. J. (2017, febrero 8). Colombia obtuvo producción récord de cacao en 2016. *el colombiano*. Recuperado a partir de <http://www.elcolombiano.com/negocios/agro/colombia-produce-mas-cacao-que-nunca-LX5 891962>

S.R. Popuri, A. Jammala, K.V.N.S. Reddy, K. Abburi, Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell—a comparative study, *Electronic Journal of Biotechnology* 10 (2007) 358–367

JR. Elangovan, L. Philip, K. Chandraraj, Biosorption of chromium species by

aquatic weeds: kinetics and mechanism studies, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 100–112.

Tejada Tovar, C., Ruiz Paternina, E., Gallo Mercado, J., Moscote Bohorquez, J., Tejada, C., Ruiz, E., ... Moscote, J. (2015a). Evaluación de la biosorción con bagazo de palma africana para la eliminación de Pb (II) en solución. *Evaluation of the biosorption with african palm bagasse for the removal of Pb (II) in solution*, 13(1), 59–67. <https://doi.org/10.15665/rp.v13i1.360>

Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, A., & Ruiz Paternina, E. (2015bb). Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomásas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo. *Revista ION*, 28(1), 29–41. Retrieved from [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-100X2015000100004](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2015000100004)

Tejada, C., Villabona, Á., & Núñez, J. (2015c). Uso de biomásas para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo. *Universidad de Cartagena Colombia*, 9, 41–51. <https://doi.org/10.21774/ingenium.v9i24.520>

TIEMPO. (2015). Diez ríos de Colombia en estado crítico para descontaminar. *TIEMPO*. Recuperado a partir de <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-15710076>

Villón Angeles, L. R. Isotermas de adsorción de cationes metálicos en solución acuosa mediante borra de café peruano, *Universidad Nacional del Callao*, 2011, p. 37.

Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* B133 (2006) 304–308

Weng, C.; Lin, Y.; Tzeng, T. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 170, 417– 24.

*Schiewer, S.B. Patil, Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics, Bioresource Technology 99 (2008)1896–1903*

*Sag, Y. Aktay, Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan, and Rhizopus arrhizus, Biochemical Engineering Journal 12 (2002)143–153*

Y. Ho, A.E. Ofomaja, Pseudo-second order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *Journal of HazardousMaterials* B129

(2006) 137–142

Zhu, B. y Fang, T. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.* 153, 300-308 (2008)